



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UNIDAD IZTAPALAPA

Caracterización y extracción selectiva de los
elementos de tierras raras contenidas en la
basura electrónica.

Posgrado: Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química)

Tesis que presenta

M.C Lizet Alvarado Hernández

Para obtener el grado de: Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesora: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine.

Presidenta: Dra. Margarita Viniegra Ramírez.

Secretario: Dr. Guadalupe Ramos Sánchez.

Vocal: Dra. Ana María Bolarín Miró.

Vocal: Dr. Rene Antaño López.

Vocal: Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez.

Ciudad de México, 13 de febrero 2020.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
Resumen.....	3
Summary.....	4
Dedicatorias.....	5
Agradecimientos.....	6
Capítulo 1. Tierras raras.	
1.1 Introducción.....	8
1.2 Tierras raras, propiedades.....	9
1.3 Recursos de las tierras raras.....	11
1.4 Aplicaciones de los elementos de las tierras raras.....	13
1.5 Tierras raras en la basura electrónica.....	14
1.6 Proceso de extracción de REE desde la minería.....	16
Capítulo 2. Planteamiento del problema y objetivos	
2.1 Problema de estudio.....	20
2.2 Objetivos	
2.2.1 Objetivo General.....	22
2.2.2 Objetivos particulares.....	22
Capítulo 3. Metodología experimental	
3.1 Recolección y tratamiento de matriz.....	25
3.2 Caracterización. Estudio analítico de la matriz.....	25
3.3 Análisis de matriz (CRT) por luminiscencia.....	27
3.4 Morfología de la matriz.....	28
3.5 Selección de agentes complejantes –análisis termodinámico.....	29
3.6 Etapa de lixiviación.....	30
3.7 Pretratamientos: tratamiento térmico y tratamiento químico.....	31
3.7.1 Tratamiento térmico (tostación).....	31
3.7.2 Tratamiento químico (hidroxilación).....	32

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Lixiviación sin pretratamiento

4.1.1 Lixiviaciones con pirofosfatos sin pretratamiento.....	34
4.2 Lixiviación con pirofosfato después del tratamiento térmico (tostación).....	37
4.3 Lixiviación con pirofosfato después del tratamiento químico (hidroxilación)....	38
4.4 Lixiviación con pirofosfato después del tratamiento térmico (tostación) y químico (hidroxilación).....	41
4.5 Identificación de REE y metales traza por mapeo de la matriz después de tratamiento térmico y químico.....	44
4.5 Recuperación de los REE variando pH (precipitación de REE).....	44
4.6. Conclusiones.....	48

Capítulo 5. Perspectivas

5.1. Apreciación del procedimiento para la extracción de REE.....	50
5.2 Perspectivas y trabajo futuro.....	51
6. Bibliografía.....	52

Anexos

Anexo I. Minerales: monacita, bastnasita y xenotima.....	56
Anexo II. Diagramas de fracción vs. pH para el sistema: EDTA, CH_3COO^- Cit^{3-} y gly^-	58
Anexo III. Efecto del tiempo de hidroxilación.....	61
Anexo IV. Comparativo de dos principales complejantes (citrato de sodio y pirofosfato de sodio) para la extracción de REE.....	63
Anexo V. Lixiviación con Sonda Ultrasónica (US).....	68
Anexo VI. Proceso propuesto para la recuperación de REE desde los CRT de televisores analógicos.....	70

RESUMEN

Esta investigación presenta una alternativa sostenible para recuperar elementos de tierras raras (REE) desde desechos de tubos de rayos catódicos (CRT) provenientes de televisores en desuso, a través de una lixiviación selectiva, proponiendo diferentes ligandos orgánicos e inorgánicos como agentes lixiviantes, siendo el mejor, el ion pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$). El análisis termodinámico predice la formación de especies solubles de REE complejadas con pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$) en un rango de pH de 2 y hasta 8. Se emplearon soluciones lixiviantes de 0.1 M $Na_4P_2O_7$ a pH 6 a temperatura y presión ambiente. Esta alternativa demostró ser superior en comparación con los métodos tradicionales para recuperar REE de minerales y material de desecho (utilizan soluciones acuosas de temperaturas y acidez elevadas pH < 0), porque la recuperación es selectiva para los REE. Los REE pueden recuperarse por precipitación proponiendo recircular la solución de $P_2O_7^{4-}$ en algún punto del proceso, alargando el tiempo de vida útil de dicha solución y minimizando la generación de residuos tóxicos.

Esta propuesta contribuye al desarrollo de tecnologías en México, tratando problemas reales, ya que los CRT se consideran desechos pasivos, debido a su elevado contenido de plomo, actualmente México se encuentra en etapas tempranas de reciclaje especialmente para CRT. Sin embargo, como valor agregado, también contienen cantidades apreciables de elementos de tierras raras (30 % en peso).

Con las condiciones mencionadas anteriormente la extracción de los REE a partir del polvo CRT sin tratar, fue muy baja, del orden de 6 % como máximo para Ce, y cantidades insignificantes para Y e Eu. Esto se debe al encapsulamiento por otro componente en los polvos, ZnS (39 %), y el elevado contenido de PO_4^{3-} (6 %), que limita la solubilidad de los REE. Para aumentar el porcentaje de recuperación, se recurrió a tratamientos previos para remover dichas especies: tratamiento térmico (tostación) a temperaturas de 800 °C, seguido de un pretratamiento químico con soluciones concentradas de hidróxido de sodio (5 M) a 95 °C. La combinación de estos pretratamientos, eliminó completamente el Zn y el 79 % del fosfato, así como otros metales base como Fe, Cu y Pb, dando como resultado una mejor disposición de REE para su lixiviación posterior. Se obtuvieron porcentajes de extracción para Y, Ce, Eu y Sm de 58, 71, 90 y 90%, respectivamente, en las primeras horas de lixiviación con la solución de pirofosfato.

SUMMARY.

This research presents a sustainable alternative to recover rare earth elements (REE) from cathode ray tube (CRT) wastes from discarded televisions. Different organic and inorganic ligands were tested as leaching agents, the best being the pyrophosphate ion ($P_2O_7^{4-}$). Thermodynamic analysis predicts the formation of soluble REE species complexed with pyrophosphate ion ($P_2O_7^{4-}$) in the pH range between 2 and 8. Leaching solutions of 0.1 M $Na_4P_2O_7$ were employed at pH 6 and ambient temperature and pressure. This alternative proved to be superior compared to traditional methods to recover REE from minerals and waste materials (elevated temperatures and acidity ($pH < 0$), because the recovery is selective for REE. REE may then be recovered by precipitation and the $P_2O_7^{4-}$ solution recirculated, lengthening the lifetime of said solution and minimizing toxic waste generation.

This proposal contributes to the development of technologies in Mexico, dealing with real problems, since CRTs are considered passive wastes, due to their high lead content. Mexico is currently in early stages of recycling, especially for CRT. However, as an added value, they also contain appreciable amounts of rare earth elements (30% by weight).

With the above-mentioned conditions, REE extraction from the untreated CRT powder was very low, on the order of 6% for Ce and negligible amounts for Y y Eu. This is due to encapsulation by another component in the powders, ZnS (39 %), and the high content of PO_4^{3-} (6 %), which limits REE solubility. To increase the recovery, pretreatments were used to remove these species: heat treatment (roasting) at temperatures of 800 °C, followed by a chemical pretreatment with concentrated solutions of sodium hydroxide (5 M) at 95 °C. The combination of these pretreatments completely removed the Zn and 79 % of the phosphate, as well as other base metals such as Fe, Cu and Pb, resulting in an increased exposure of the REE for subsequent leaching. Extraction percentages were obtained for Y, Ce, Eu and Sm of 58, 71, 90 and 90 %, respectively, in the first hours of leaching with pyrophosphate solution.

Aarón(Azcapo), Adrian (Azcapo), Alejandro Alonso (Dr), Alinne (danza), Ana (UAM), Brissia (Danza), Carlos Rivera (UAM-I), Eliezer (Cómplice), Gisel (Familia), Ginna (Colombia), Gloria Guadalupe (Familia), Gretchen (Dra), Hilda (UAM-I), Jorge (UAM-I), José Antonio (UAM-A), Karina (UAM-I), Karla Vanesa(Danza),), Liliana (Azcapo), Lalo (UAM-I), Marcos Santana (Danza), Monserrat (UAM-I), Mayel (Familia), Noemí (Familia), Norma Cecilia (Danza) Mary (UAM-I), Reginita (Mi hija Reginita), Oscar (UAM-I), Pina (Familia), Robinson(Colombia), Saida (Perú), Sofía (Mi chofín), Tania (Danza), Valentín (Familia).

¡Gracias por ser parte de esta experiencia!

AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine, GRACIAS por el conocimiento, por las charlas de café, por los consejos, los aventones y por todo, muchísimas gracias.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización de este proyecto de tesis: “Caracterización y extracción selectiva de los elementos de tierras raras contenidos en la basura electrónica”.
Número de CVU 572029.

Al comité evaluador:

Dra. Margarita Viniegra Ramírez.

Dra. Ana María Bolarín Miró.

Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez.

Dr. Rene Antaño López.

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez.

CAPÍTULO 1.

Capítulo 1. Tierras raras.

1.1 Introducción.

La práctica de la obsolescencia programada da origen a productos esencialmente desechables, lo cual provoca la generación de enormes cantidades de residuos. En el caso de los televisores analógicos (TV) el avance de la ciencia y tecnología dieron el pretexto ideal para implementar el apagón analógico en México en el año 2015, donde cientos de televisores fueron remplazados por pantallas LCD, dando paso a residuos de TV. Algunas partes de los televisores de desuso son recicladas por los “chatarreros” que se dedican a desmantelar los residuos electrónicos, para obtener un beneficio. Los cinescopios o tubos de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés), quedan finalmente como desechos tóxicos sin ningún beneficio para ellos. En esta tesis se centra el interés por los fósforos que se encuentran en el interior de los CRT, específicamente en la pantalla (Ropp, 2013), ya que contienen elementos de tierras raras (REE).

El Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica clasificó como muy críticos, cinco REE (vulnerables a las interrupciones del suministro): neodimio, europio, terbio, disprosio e itrio, en una proyección a mediano plazo (2015-2025) (Binnemans, 2018; US Department of Energy, 2010). El equilibrio (consumo-demanda) se convirtió en un problema cuando REE purificados comenzaron a usarse en ciertas aplicaciones a gran escala, especialmente en la fabricación de materiales empleados en la generación de energía limpia. Para lo anterior se requiere la separación de los REE y su purificación en los elementos individuales. Estos métodos son muy costosos y generan desechos indeseables (Gupta y Krishnamurthy, 2005). Además, la obtención desmesurada de los REE a partir exclusivamente de recursos no renovables, como los minerales (bastnasita, monacita, xenotima, etc.), genera el problema de su disponibilidad para las generaciones futuras.

La recuperación de REE contenida en la basura electrónica, específicamente desde los CRT, tiene como interés mitigar el problema de equilibrio, ya que representa una materia prima abundante, en la cual se encuentran presentes en elevadas proporciones, dos de los cinco elementos críticos (itrio y europio).

La obtención de tierras raras se hace industrialmente, a partir de la basura electrónica o de los minerales, con una combinación de ácidos inorgánicos a condiciones de P y T elevados, la cual tiene la desventaja de disolver todos los

metales presentes. Para la recuperación de las tierras raras de estos medios se tienen que neutralizar, precipitando todos los 17 elementos juntos; además, la solución quedaría contaminada con metales base y difícilmente se podría reutilizar.

En cambio, en esta tesis se proponen como agentes lixiviantes, ácidos carboxílicos, aminoácidos o el ion pirofosfato $P_2O_7^{4-}$ para formar complejos selectivamente con los REE a temperatura y presión ambiente, que se pueden recircular en algún punto del proceso. No obstante, la correcta caracterización de los fósforos fue un parteaguas en esta investigación, ya que se encontraron especies sulfuradas (ZnS) y fosfatadas (PO_4^{3-}), como en la monacita, que originan encapsulamiento y refractariedad. Por lo anterior se implementaron tratamientos térmico y químico para oxidar y remover el Zn y P, respectivamente.

1.2 Tierras raras, propiedades,

Los elementos de tierras raras (REE) son diecisiete elementos de la tabla periódica, incluyendo quince elementos con números atómicos del 57 al 71, es decir, desde lantano a lutecio ("llamados lantánidos"), además de escandio (21) y de itrio (39). A veces, las tierras raras se dividen en tres subgrupos. Del lantano al neodimio (La, Ce, Pr, Nd) se denominan "tierras raras ligeras" (LREE), del samario al disprosio (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) se conocen como "tierras raras intermedias", y del holmio al lutecio (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) incluido el itrio (Y), se denominan "tierras raras pesadas" (HREE) (Sabot y Maestro 1995). Escandio (Sc) es un elemento que posee ciertas similitudes con el grupo de los lantánidos, pero su configuración electrónica es alejada en comparación con los demás REE y Pm no existe en la naturaleza. (Chen Zhanheng, 2011). La similitud química de todos los REE y sus compuestos son consecuencia de su configuración electrónica sorprendentemente similares (ver Tabla 1). El escandio, el itrio y el lantano son los elementos que comienzan tres series sucesivas de elementos de transición. Sus configuraciones de electrones de valencia son $ns^2 (n-1) d^1$, con $n = 4, 5$ y 6 , respectivamente. Los 14 elementos que siguen al lantano, cerio a lutecio, son los lantánidos (tipo lantano) y tienen configuraciones electrónicas de valencia representadas por $6s^2 5d^1 4f^{n-1}$ o $6s^2 4f^n$. Los electrones 5d y 4f tienen energías similares en los átomos neutros de tierras raras; esta es la razón de dos configuraciones electrónicas típicas. Los 14 elementos del cerio al lutecio forman la serie conocida como elementos de transición internos o elementos f. Sin embargo, debe afirmarse que las configuraciones electrónicas dadas no se conocen con total certeza, debido a la gran complejidad de los espectros electrónicos de estos átomos y la consiguiente dificultad en el análisis.

Los potenciales de ionización de los elementos de tierras raras son relativamente bajos. Por lo tanto, los elementos son altamente electropositivos y forman

compuestos que son esencialmente de naturaleza iónica. Si bien todas las tierras raras forman M^{3+} , algunas de ellas también ocurren en estados +2 y +4. Siendo el más estable el estado +3.

Tabla 1. Algunas Propiedades de REE (Y, Ce, Sm y Eu).

Propiedad	Y	Ce	Sm	Eu	Ho
Número atómico	39	58	62	63	67
Peso atómico	88.90585	140.115	150.36	151.965	164.93032
Valencia en solución acuosa	3	3,4	3,2	3,2	3
Potencial de ionización eV/g.atom	6.6	5.65	5.6	5.67	
Electronegatividad	1.177	(+3) 1.123 (+4) 1.43	1.145	(+2) 0.98 (+3) 1.152	1.184
Color de solución acuosa, RE^{3+}	Incoloro	Incoloro	Amarillo Sm^{2+} rojo	Incoloro Eu^{2+} amarillo pálido	Amarillo
Átomo	$[Kr]5d^16s^2$	$4f15d16s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$4f^{11}6s^2$
M^{2+}		$4f^2$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^{11}$
M^{3+}	$[Kr]$	$4f$	$4f^6$	$4f^6$	$4f^{10}$
M^{4+}		$[Xe]$	-	-	

La formación de especies complejas es una característica importante de los iones +3 de tierras raras. Sin embargo, es improbable que cualquier orbital f híbrido de los iones participe en la unión covalente, y el tamaño grande de los iones RE^{3+} hace posible que solo se formen ciertos tipos de complejos (Moeller, 1961).

- i) El número de complejos de tierras raras es limitado.
- ii) Sólo las especies que pueden atraer cationes tierras raras (REE) como resultado de su propio tamaño y gran carga y habilidades quelantes, darán complejos.
- iii) Las estabildades de tales complejos con respecto a la disociación serán menores que las de los iones metálicos de transición tripositivos.
- iv) Todas las especies complejas serán predominantemente iónicas.

Los complejos formados por iones de tierras raras tripositivos incluyen complejos con ácido cítrico, EDTA y HEDTA (ácido hidroxietilendiaminotriacético). Lo más importante de los quelantes son las especies derivadas de los ácidos

policarboxílicos. Muchos de estos han sido aislados y caracterizados. Estos complejos son solubles en agua. Sin embargo, las estabilidades de los complejos se han utilizado conjuntamente con las técnicas de intercambio iónico para efectuar la separación de las tierras raras individuales (Powell 1979, Powell 1961).

La formación del complejo depende del pH y las estabilidades de los quelantes están relacionados con el radio iónico del ion de tierras raras. La estabilidad de las especies complejadas aumentan invariablemente de La^{3+} a Eu^{3+} o Gd^{3+} , pero para cationes más grandes que gadolinio, la estabilidad puede seguir aumentando, permanecer cerca o pasar a través de un máximo.

1.3 Recursos de las tierras raras.

En la naturaleza, las tierras raras no se encuentran como elementos ni como compuestos individuales de tierras raras. Estas tierras, dispersas de forma diluida en la corteza terrestre, se encuentran como mezclas de muchas rocas en cantidades que oscilan entre 10 y 300 ppm (Sabot y Maestro, 1995). Su gran afinidad por el oxígeno ha provocado que se encuentren principalmente como: óxidos, carbonatos, fosfatos y silicatos, y suelen aparecer como cationes trivalentes (Hedrick 2003). Las tierras raras se encuentran en más de 160 minerales. La mayoría de estos minerales son raros, pero el contenido de tierras raras en ellos, como óxido, puede llegar a contener un 60% de óxido de tierras raras (REO). También se conocen muchos otros minerales, en los que las tierras raras se producen por sustitución atómica (Aplan 1988). En total, actualmente se conocen casi 200 minerales que contienen por lo menos un 0.01 % de tierras raras (O'Driscoll 1991). Como regla general, cualquier mineral de tierras raras generalmente contiene todos los elementos de tierras raras, algunos de ellos enriquecidos y otros en concentraciones muy bajas.

A pesar de que los minerales de tierras raras son tantos, aproximadamente el 95 % de todos los recursos mundiales de tierras raras ocurren en solo tres de ellos, bastnasita, monacita y xenotima (ver Anexo I), aparte de un tipo especial de mineral (arcilla de adsorción de iones) que sólo se encuentra en China. Estos cuatro, por lo tanto, son los minerales principales para la extracción de tierras raras.

No es posible operar una mina para extraer un solo REE; no existe una "mina de neodimio" para extraer únicamente neodimio. El cerio es el REE dominante en minerales ricos en LREE (bastnasita y monacita), mientras que el itrio es el principal REE en minerales ricos en HREE (minerales de xenotima y de adsorción iónica).

Sin embargo, las cantidades disponibles de itrio es mucho más pequeño que el del cerio (Binnemans et al, 2018).

Europio es el primer REE que se usó en forma pura, en el fósforo rojo cátodo luminiscente de los CRT en televisores en color. Al principio, el fósforo de elección fue $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (alrededor de 1965), que luego fue reemplazado por $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (Brixner y Abramson; 1965; Sovers y Yoshioka, 1968). El último compuesto permaneció en uso como el fósforo rojo en los CRT hasta que su producción cesó poco después del 2000. A mediados de los años sesenta y principios de los setenta, el europio era el REE más crítico porque tenía una abundancia natural baja y tenía una gran demanda para la producción de estos fósforos rojos. Durante ese período, casi todo el suministro global de europio se produjo a partir del mineral de bastnasita de la mina Mountain Pass en California (EE. UU.). De hecho, la mina Mountain Pass en ese momento se operaba principalmente para la producción de europio. Las bajas concentraciones de europio en el sitio de bastnasita (0.1 %) implicaron que se produjeron grandes excedentes de LREE y que debían almacenarse: para obtener 1 tonelada de Eu_2O_3 del bastnasita, era necesario excavar una cantidad de minerales REE que contuvieran 300 toneladas de La_2O_3 , 450 toneladas de CeO_2 , 38 toneladas de Pr_6O_{11} , 118 toneladas de Nd_2O_3 , 7.3 toneladas de Sm_2O_3 , 1.4 toneladas de Gd_2O_3 y 0.9 toneladas de Y_2O_3 (Falconnet, 1989). Esta gran demanda de europio para pantallas de televisión en color causó problemas de suministro y, por lo tanto, precios altos. La criticidad del europio se volvió aún más problemática después de la introducción de lámparas fluorescentes con mezclas de fósforos tricromáticos (Ronda et al, 1995 y 1998; Ronda, 1995). No todos los fósforos contienen elementos de tierras raras, pero muchos de los fósforos de la presente generación sí los contienen (Goonan, 2011). Ejemplos de fósforos son: $\text{ZnS}:\text{Ag}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, etc., llamados materiales luminiscentes.

Relativo al itrio, todavía se considera un REE crítico debido a su uso en el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ para las lámparas. La aplicación principal de las tierras raras en la cerámica es la adición de itria (óxido de itrio, Y_2O_3) a la circonia (dióxido de circonio, ZrO_2) para estabilizar la estructura cúbica de la circonia. El itrio también es útil como aditivo para las aleaciones de magnesio.

La criticidad de Eu e Y, y su demanda al alza en las diversas aplicaciones en el avance tecnológico, origina la necesidad de equilibrar la oferta y la demanda, con ayuda de la minería urbana, es decir recuperar los REE de la basura electrónica (CRT). El estimado anual para la producción de los óxidos de tierras raras (REO) es aproximadamente 130,000-140,000 toneladas, pero es muy difícil, si no imposible, encontrar cifras precisas debido al hermetismo de la industria en algunos

países (Koroshy, et al 2015; Gambogi, 2017; European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, 2017).

Cada año la demanda de los elementos de tierras raras crece por sus aplicaciones en las tecnologías de punta. Actualmente China domina el mercado de suministro y demanda de elementos de tierras raras con un 95 % de la producción total. Sin embargo, estas cifras de producción total no proporcionan información sobre la disponibilidad de los REE individuales. Es importante tener en cuenta que los REE no están presentes en cantidades iguales en los diversos minerales, debido a las diferencias en la abundancia natural de estos elementos.

1.4 Aplicaciones de los elementos de tierras raras (REE)

Los REE son utilizados para muchas aplicaciones (ver Figura1); se emplean el neodimio (Nd) y el disprosio (Dy) en la fabricación de imanes permanentes, que son utilizados en las turbinas de viento, en unidades de disco duro (HDD), altavoces y auriculares. Europio (Eu), itrio (Y) y terbio (Tb) se utilizan junto con lantano (La), cerio (Ce) y gadolinio (Gd) en los fósforos en lámparas fluorescentes de bajo consumo. Neodimio (Nd), itrio (Y), cerio (Ce), lantano (La) y praseodimio (Pr) se usan en la fabricación de baterías de níquel hidruro metálico (NiMH) para vehículos híbridos. Los analistas prevén muchas más aplicaciones en las próximas décadas.

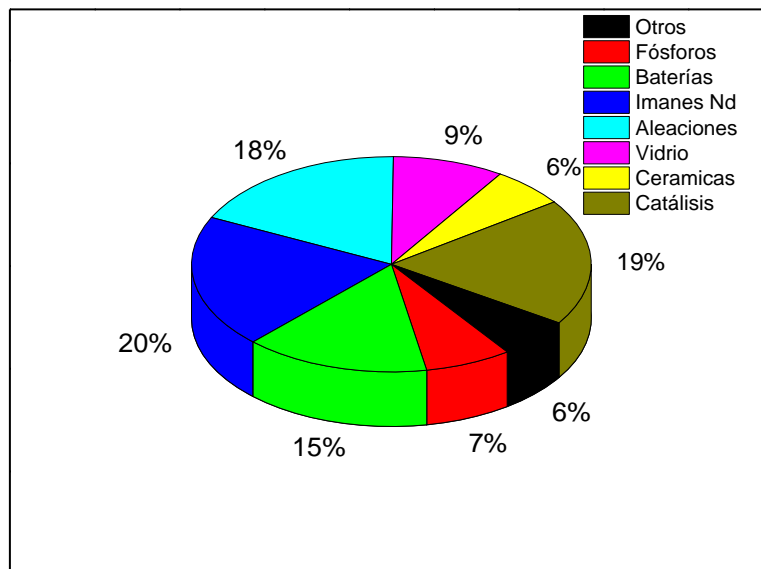


Figura 1. Aplicaciones del consumo mundial de tierras raras en 2008. (Goona, 2011)

Los REE se consideran actualmente entre los elementos químicos más críticos. Su importancia para el avance de la tecnología ha sido ampliamente discutida

(Comisión Europea, 2011; Programa Medioambiental de las Naciones Unidas y la Universidad de las Naciones Unidas, 2009; Departamento de Energía de Estados Unidos, 2011). En 2010, la Comisión Europea (2010) declaró que las REE están en riesgo de caer en una falta de suministro, a pesar de su abundancia en la corteza terrestre en comparación con otros metales; el lantano, cerio y neodimio son más comunes que el plomo. Incluso los REE como tulio y lutecio más escasos, son cien veces más abundante en la corteza terrestre que el oro (USGS, 2002). El problema principal reside en la dificultad para su extracción y purificación, desde la minería tradicional o convencional.

1.5 Tierras raras en la basura electrónica (CRT).

Los residuos electrónicos, o desechos electrónicos (E-waste) también se conoce como WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment), chatarra electrónica en diferentes regiones y en diferentes circunstancias en el mundo. Incluye una amplia gama de productos, casi todos los elementos domésticos o comerciales con circuitos o componentes eléctricos con alimentación o suministro de batería. En esta metodología, definida por la Alianza para la Medición de las TIC (Tecnología de la Información y la comunicación) para el Desarrollo (Baldé et al., 2015a), la definición de desechos electrónicos es muy amplia, abarcando seis categorías de residuos (Step Initiative 2014):

1. Equipos de intercambio de temperatura, más comúnmente conocidos como equipos de refrigeración y congelación. El equipo típico incluye refrigeradores, congeladores, acondicionadores de aire, bombas de calor.
2. Pantallas, monitores. Incluye televisores, monitores, laptops, notebooks, y tabletas.
3. Lámparas. Lámparas fluorescentes, lámparas de descarga de alta intensidad y lámparas LED.
4. Equipos grandes. El equipo típico incluye lavadoras, secadoras de ropa, lavaplatos, estufas eléctricas, máquinas de impresión grandes, equipo de copiado y paneles fotovoltaicos.
5. Equipos pequeños. Equipo típico incluye aspiradoras, microondas, ventiladores, tostadoras, hervidores, básculas, calculadoras, radios, juguetes eléctricos y electrónicos.
6. Equipos pequeños informáticos y de telecomunicaciones. El equipo típico incluye teléfonos móviles, sistemas de posicionamiento global (GPS), calculadoras de bolsillo, enrutadores, computadoras personales, impresoras, teléfonos.

Cada producto de las seis categorías de residuos electrónicos tiene un perfil de vida diferente, lo que significa que cada categoría tiene diferentes cantidades de residuos, valores económicos, así como posibles impactos ambientales y para la salud, si se reciclan de manera inadecuada. En consecuencia, la recolección y los procesos logísticos y la tecnología de reciclaje difieren para cada categoría, de la misma manera que las actitudes de los consumidores al desechar los equipos eléctricos y electrónicos también Varían.

La industria electrónica tiene un rápido crecimiento a nivel mundial. Según NCHEWM (2013), la industria electrónica mundial representa 4.4 veces la industria petrolera y minera, 2.75 veces de químicos y plásticos, 2.45 veces de alimentos, bebidas y tabaco, 2.44 veces de transporte y 2.20 veces de electricidad, gas y agua en 2006. Cuando se trata de desechos electrónicos, según el Global E-waste Monitor (GEWM), se generaron 44.7 millones de toneladas métricas de desechos electrónicos en 2016, lo que equivale a 6.1 kilogramos por persona (Balde et al, 2017).

En México la regulación de residuos electrónicos se encuentra aún en etapas iniciales. Hasta la fecha no existe una ley específica ni una regulación sobre la gestión de residuos electrónicos y los procesos completos de reciclaje de WEEE son relativamente nuevos. Por lo tanto, la industria actual no tiene la capacidad o la tecnología para procesar las grandes cantidades de WEEE. La mayoría de los procesos de reciclaje de WEEE no ofrecen el ciclo de recuperación completo porque están enfocados solo en la recuperación de componentes valiosos y fáciles de separar, dejando de lado los componentes no valiosos o problemáticos.

Se define como componentes no valiosos los que tiene poco o ningún valor económico actual, aunque pueden representar riesgos para la salud y el medio ambiente. Un ejemplo de componentes valiosos son las placas de circuito impreso que contienen cobre y oro, mientras un ejemplo de componentes no valiosos es un tubo de rayos catódicos (CRT) (Cruz-Sotelo et al, 2017).

Específicamente, en los últimos años se ha observado un aumento apreciable en las cantidades de monitores de CRT provenientes de televisión y computadoras de desechos (Cruz-Sotelo et al, 2017), debido a que se han reemplazado por la pantalla de cristal líquido (LCD). Se estima que alrededor de 175,000 toneladas de CRT de televisores y monitores de computadora se desechan en los Estados Unidos cada año y para el año 2050, este número puede crecer seis veces. Las situaciones también son similares en los otros países desarrollados y en desarrollo (Schnoor, 2012; Lee, 2002).

Los CRT se clasifican como desperdicio peligroso, porque contienen en su recubrimiento grandes cantidades de Pb, Cd, Ba, Sr y otros metales, que lejos de ser un beneficio económico, se convertían en un problema ambiental y de salud. Sin embargo, estudios recientes remarcan la importancia de los fósforos ubicados dentro de los CRT, ya que contienen tanto elementos de tierras raras, como otros metales de alto valor agregado, tales como indio y estaño (van Schaik, 2011; Raposo et al., 2003; Ronda et al., 1998).

Los métodos comúnmente utilizados para la recuperación de REE desde fósforos de CRT y fósforos de lámparas fluorescentes al final de su vida útil (basura electrónica), se realizan con H_2SO_4 concentrado y H_2O_2 como oxidante (Innocenzi et al., 2013; De Michelis et al. 2011) a tiempos prolongados y temperaturas por arriba de los 100 °C. Una vez recuperado los REE, el licor lixiviado es sometido a la extracción por solventes para recuperar los REE. Esta solución va directamente al confinamiento sin posibilidades de reutilizarla.

Por lo anterior, se justifica la recuperación de los REE selectivamente a partir de la basura electrónica, especialmente los CRT, como una manera de equilibrar la oferta-demanda de REE, sin generar grandes cantidades de subproductos no deseados. Se busca agentes complejantes que forma complejos selectivamente con los REE a temperatura ambiente.

1.6 Procesos de extracción de REE desde la minería.

1.6.1 Métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para la recuperación de REE.

La recuperación de REE de diversos productos de desechos se puede llevar a cabo, utilizando procesos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos o electroquímicos (Meyer y Bras, 2011). Los métodos pirometalúrgicos son ampliamente utilizados en el procesamiento de minerales de mayor pureza, pero estos métodos no siempre son adecuados para minerales de baja ley porque se requiere una elevada cantidad de energía, para recuperar una fracción pequeña de material (Yoon et al., 2014). A pesar de que los yacimientos que contienen REE no son de baja ley, para obtener los REE individuales, se necesitan varios procesos de separación adicionales, por ejemplo, empleando la extracción por solventes y/o la electrólisis en sales fundidas. Por otro lado, las ventajas asociadas con los métodos electroquímicos para recuperar los REE en sales fundidas (líquidos iónicos), incluyen un incremento de la estabilidad química, la conductividad, y las velocidades de reacción dentro de un amplio intervalo de temperatura y a presión de vapor baja (Binnemans et al., 2013), pero son sumamente costosos.

En cambio, los procesos hidrometalúrgicos tienen ventajas distintas, sobre todo para la separación individual de los REE. En general, las dos operaciones

principales en el procesamiento hidrometalúrgico de REE son la transferencia de metales a partir de la matriz sólida a una fase acuosa (lixiviación) y la separación de iones de REE por extracción por solventes (líquido-líquido), en primer lugar, de los elementos no deseados presentes en la solución y posteriormente la purificación de cada REE, para su uso específico. Esta última etapa es la más difícil y costosa, debido a la similitud química de los REE. Por lo anterior, resulta atractivo recuperar los REE individuales o una pequeña cantidad contenida en los CRT, en donde los más valiosos se encuentran en mayor concentración y separados de los otros REE.

Existen diversos tratamientos hidrometalúrgicos con ácidos inorgánicos para disolver los REE a partir de sus minerales, como $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y})\text{PO}_4$ (monacita), $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F}$ (bastnasita), etc (Kim y Osseo Asare 2012; Shin et al., 2012; Peelman et al., 2014). Dichos métodos son la base para la investigación sobre la extracción de los fósforos contenidos en los CRT. Se reporta un estudio comparativo de HCl y HNO_3 como agentes de lixiviación de REE a partir de yeso fosforado (en inglés, phosphogypsum (PG)), en donde las eficiencias de lixiviación resultaron similares; considerando que el HCl es un agente más económico que el HNO_3 , se concluyó que es potencialmente un mejor agente para la lixiviación de REE de PG (Walawalkar et al., 2016). Se ha concluido que los minerales más refractarios a la lixiviación, como la monacita y PG, son los que contienen fosfato (Lapidus y Doyle, 2015a).

Lin et al (2018) estudiaron la lixiviación de Y y Eu a partir de fósforos contenidos en CRT de desecho, con ácido sulfúrico 0.5 M H_2SO_4 a 65 °C, logrando solamente el 28% y 36%, respectivamente, en un tiempo de 12 h. La eficiencia de lixiviación de Y y Eu fue mejor cuando se empleó H_2SO_4 en comparación con el ácido clorhídrico (HCl) o el ácido nítrico (HNO_3). La eficiencia de lixiviación aumentó a mayores concentraciones de H_2SO_4 y más elevadas temperaturas (más de 97 % a 125 °C utilizando 0.75 M H_2SO_4). Se encontró que los elementos dominantes en el fósforo de CRT de desecho son el zinc y azufre, además de Y, Eu y Pb (Lin et al, 2018).

Innocenzi et al. (2013) estudiaron la lixiviación oxidativa con ácido sulfúrico, usando como agente oxidante peróxido de hidrogeno en un tiempo de reacción de tres horas y 70 °C, seguida de la eliminación de Zn de la solución lixiviada con la adición de Na_2S . Sin embargo, el 20-25 % del itrio disuelto y el europio se perdieron por coprecipitación. Los REE restantes se precipitaron mediante la adición de ácido oxálico, produciendo un óxido de REE mixto de alta pureza después de la calcinación. A pesar de estar presentes solo en pequeñas cantidades, varios elementos minoritarios presentes en el polvo de CRT se disuelven durante la etapa de lixiviación ácida y la mayoría de ellos, incluyendo Al, Fe, Ca, Mg, Cd y S, también se reportan en el óxido mixto de REE.

Recientemente, Önal y Binnemans (2019) propusieron un esquema de procesamiento para recuperar los REE de los CRT. El principal compuesto de tierras raras en el polvo es $Y_2O_2S: Eu^{3+}$ (YOS). Se combinó el polvo fino de CRT con sulfato de zinc monohidrato ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) y se sujetó la mezcla a una tostación a 600–900 °C durante cortos períodos de tiempo, transformando así el $Y_2O_2S: Eu^{3+}$ a sulfatos de tierras raras solubles en agua. Mientras tanto, ZnS experimentó una reacción con $ZnSO_4 \cdot H_2O$, para formar una sal parcialmente soluble en agua ($ZnO \cdot 2ZnSO_4$). Con la adición de una cantidad suficiente de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ se aseguró la recuperación de ≥ 95 % de las tierras raras en una posterior lixiviación en agua, pero también hubo co-disolución de alrededor del 5 % de la cantidad total de zinc presente. Después, se ensayaron y compararon varios métodos de purificación para separar las REE de la impureza de zinc en las soluciones, pero el proceso resulta muy complejo (Önal, & Binnemans, 2019).

CAPÍTULO 2.

Capítulo 2. Planteamiento del problema y objetivos

2.1 Problema de estudio

La minería urbana es un concepto reciente que “proporciona una gestión sistemática de las acciones de recursos y los desechos antropogénicos, en vista de la protección a largo plazo del medio ambiente, la conservación de recursos, y los beneficios económicos” (Cossu, 2013). Al final del ciclo de su vida útil, muchas computadoras, celulares y cinescopios de televisores (CRT) terminan en la basura común, intoxicando los terrenos alrededor de los vertederos donde son depositados, debido a que son lixiviados de manera natural por los agentes naturales. Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) y, otros flujos de residuos, por ejemplo, residuos de construcción y demolición, residuos de la combustión, lodos, aceites usados, residuos previamente vertidos, residuos industriales y otros se consideran objetivos de minería urbana para la obtención de diversos materiales. El procesamiento de estos residuos para la recuperación de los REE puede proporcionar otra fuente de metales, adicional a la minería tradicional, es en ello en lo que reside su gran interés actual. Es importante hacer hincapié en que el reciclaje no puede reemplazar por completo a la minería primaria y la producción de metales a partir de fuentes naturales, pero podría ayudar aliviar al desequilibrio entre el suministro y la demanda de materias primas que existe actualmente.

Adicionalmente, la minería urbana puede evitar en cierta medida la minería tradicional excesiva y sin control. Un aspecto importante que favorece la minería urbana es el contenido relativamente alto de REE en algunos productos englobados dentro de los desechos, en comparación con los depósitos naturales. Un ejemplo de ello es la concentración de REE en los residuos de una lámpara fluorescente, frente a la cantidad de óxidos de tierras raras en el mineral bastnasita, extraído en Mountain Pass, los cuales son: 21% y 9%, respectivamente (Kilbourn, 1993; Tunsu et al, 2014c.). Contar con esta fuente alterna de REE puede disminuir algunas de las desventajas con respecto al tiempo y los recursos requeridos para explotar nuevos depósitos naturales de metales de alta demanda. Más importante aún resulta la posibilidad de aislar ciertos REE para su reciclaje directo, evitando su obtención a través de la difícil separación de las mezclas naturales de los REE.

Los procesos para recuperar los REE, con temperaturas elevadas y ácidos fuertes, sacrifican o no consideran la sostenibilidad ambiental. Bajo esta óptica de cuidado al ambiente, se propone en esta tesis una investigación de diferentes ligandos, que tienen una elevada afinidad para los REE, como los ácidos carboxílicos (ácido cítrico, ácido acético, EDTA), aminoácido (glicina) y pirofosfato de sodio, los cuales son considerados amigables con el ambiente; los ácidos orgánicos son de fácil

degradación (Segura, 2018; López-Yañez, 2019) y la eficiencia de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ es atribuible a su capacidad de quelar con iones metálicos di- y trivalentes. En este sentido se realizó una búsqueda de las constantes de equilibrio en la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology, 2002), enfocado a quelantes selectivos para los REE. Encontrando que el ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tiene una constante de estabilidad para los iones de los REE del orden de 10^{10} y por lo tanto es un buen candidato para utilizarlo como quelante para REE. El pirofosfato de sodio es utilizado comúnmente en la ciencia del suelo para extraer componentes orgánicos y oligoelementos del humus. (Hall et al,1996).

Dichos ligandos, se podrían recircular en alguna parte del proceso, extendiendo la vida útil de las soluciones y retardando su confinamiento final, al contrario de los ácidos inorgánicos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), disminuyendo el costo del proceso de recuperación de los metales de interés, REE.

El propósito de la presente investigación es abordar la recuperación de los REE contenidas en televisores al final de su vida útil, específicamente Eu, Y, Ce y Sm para su reciclaje directo, utilizando métodos hidrometalúrgicos, es decir la extracción y recuperación de metales usando soluciones acuosas, operando a temperatura ambiente $\sim 25^\circ\text{C}$, con la posibilidad de recircular el licor lixivante, previniendo un impacto ambiental de desechos.

2.2 Objetivos.

2.2.1 Objetivo General

Estudiar la lixiviación selectiva de REE en la matriz de metales contenida en los cinescopios de los televisores en desuso (analógicos), por la vía hidrometalúrgica, para su recuperación.

2.2.2 Objetivos particulares

- Identificar los REE presentes en la matriz por diferentes técnicas analíticas, así como las fases mineralógicas en la que se encuentran los REE, para poder evitar la co-extracción de metales no deseados y favorecer la selectividad del proceso.
- Mediante predicciones termodinámicas de solubilidad relativas a los ligandos inorgánicos y orgánicos, determinar los sistemas y condiciones de operación con mayores probabilidades para lograr la lixiviación selectiva de los REE presentes en la matriz de los televisores de desuso (TV).
- Encontrar el mejor sistema lixiviante para recuperar los REE, probando tres iones carboxilatos (ácido cítrico, ácido acético y el EDTA), un aminoácido (glicina), además del ion pirofosfato.
- Determinar los factores y pretratamientos que promuevan la lixiviación selectiva de los REE y faciliten su posterior recuperación.

CAPÍTULO 3.

Capítulo 3. Metodología Experimental.

La metodología experimental se describe en el diagrama de la Figura 2. Se desmantelaron un lote de televisores y después se descargaron los cinescopios para posteriormente recolectar los fósforos contenidos en los CRT. Se caracterizó por cuatro diferentes técnicas XRD, SEM, luminiscencia y espectroscopía de emisión atómica con plasma inducida por microondas (MP-AES), encontrando la composición metálica principalmente Zn, Y, Al, P y Ce en porcentaje en peso y la huella de la matriz, donde se evidenció ZnS, Y₂O₂ y Ce₂Y₂O₇. En los experimentos de lixiviación, se probaron cinco quelantes: CH₃COO⁻, glicina⁻, EDTA⁻, Cit³⁻ y P₂O₇⁴⁻ como lixiviantes para la matriz de CRT. El análisis cuantitativo se realizó con MP-AES. Con los resultados de las lixiviaciones y con la respectiva caracterización por XRD, se decidió realizar pretratamientos, para eliminar la gran cantidad de ZnS (26.3 %) y P en forma de PO₄³⁻ (6 %): un tratamiento térmico a 800 °C por tres horas para oxidar el sulfuro y un tratamiento químico con 5 M NaOH a temperatura de 95 °C por tres horas para remover fosfatos. Finalmente, una vez lixiviado los REE se precipitaron del licor lixivante, modificando el pH original de la lixiviación de pH=6 a un pH= 11.2.

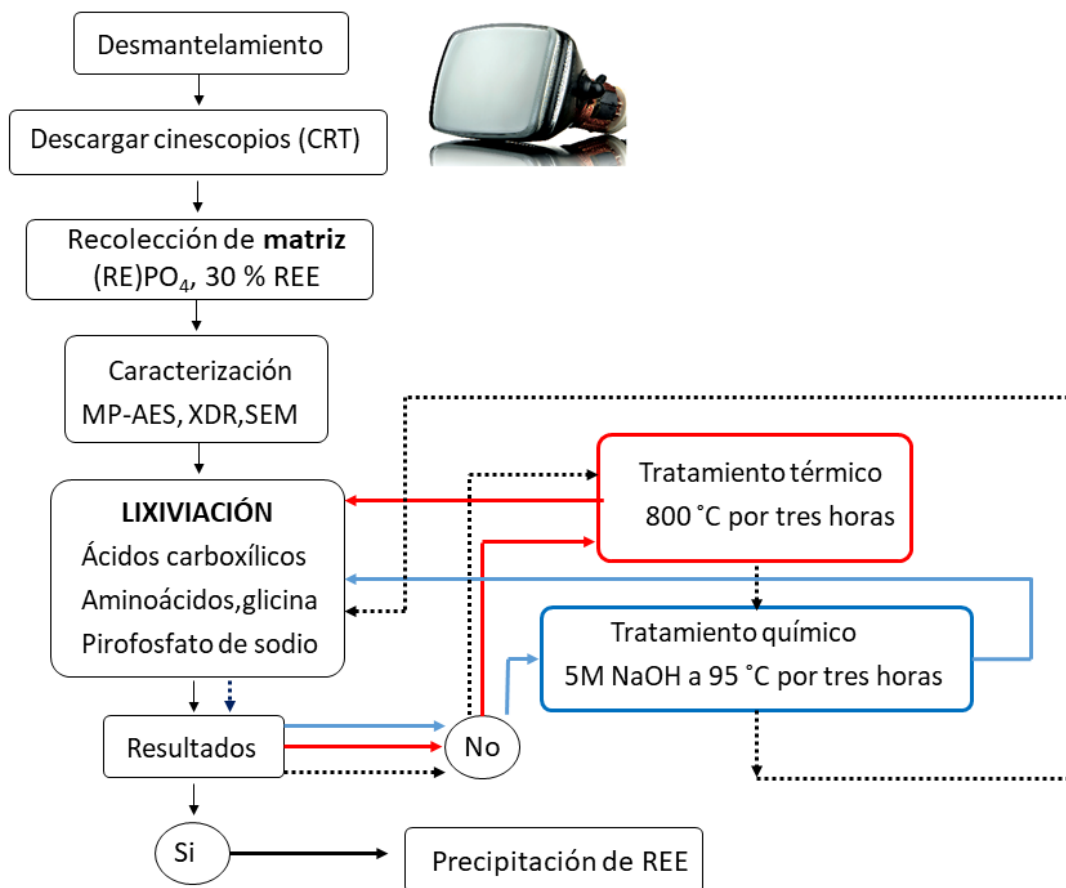


Figura 2. Diagrama de metodología experimental.

3.1 Recolección y tratamiento de matriz.

Se recolectaron 100 televisores (TV) de donaciones y con la ayuda del programa Reciclatón, un programa de la Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México. Se desmantelaron las TV, quitando la carcasa, metales y plásticos que no tienen interés para esta tesis y quedando finalmente con el cinescopio o tubo de rayos catódicos (CRT). Se descargaron los CRT realizando un corto circuito, ya que algunos tenían poco tiempo de haber sido desechados y quedan con una carga apreciable en su interior.

A continuación, se abrió el cinescopio debido a que en su interior en la parte posterior de la pantalla se encuentran los fósforos o “phosphor layer” (Figura 3), que contienen los compuestos de tierras raras, como un recubrimiento muy delgado. Se realizó esta operación de manera manual, recolectando por cada televisor de 20 pulgadas aproximadamente 2.5 gramos de muestra de fósforos.

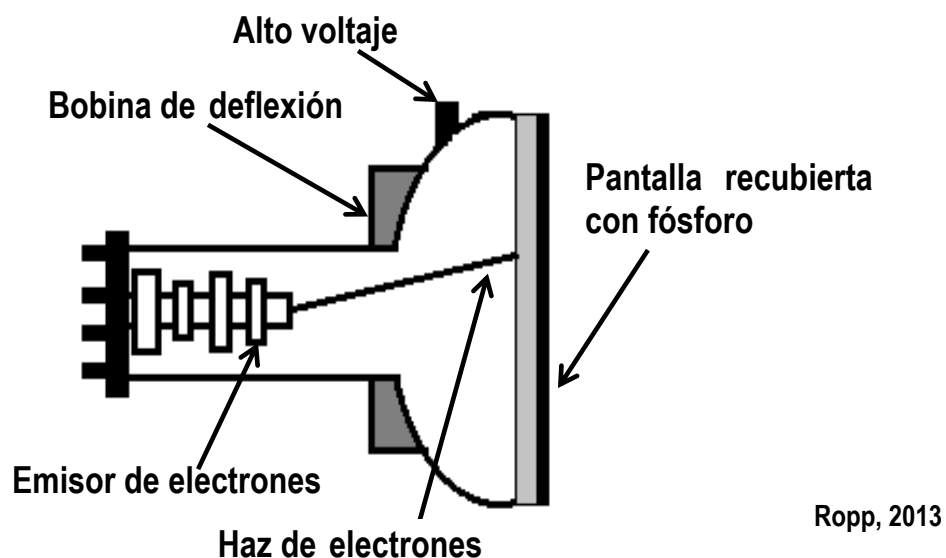


Figura 3. Tubo de rayo catódico (CRT) de una televisión típica.

3.2 Caracterización. Estudio analítico de la matriz (CRT).

La caracterización inicia con una digestión de la muestra o matriz de cinescopios de televisores (CRT), con las siguientes condiciones: 0.1 gramos en 100 mL de agua regia (2:1 de HCl-HNO₃ en volumen). Se digirió a la temperatura de ebullición durante tres horas, hasta obtener un volumen final de 50 mL, se filtró y se aforó a 100mL. Posteriormente se analizó la solución por medio del Espectrofotómetro de Emisión Atómica con Plasma por Microondas MP-AES 4210, marca Agilent Technologies). Se encontraron Eu, Y, Ce, Sm, P, Tb y Zn, así como trazas de otros metales Fe, Pb y Cu; la composición se muestra en la Tabla 1. Se completó esta información con el análisis de EDS, encontrando S, O y Al mostrados con asterisco, en la misma Tabla 2.

Tabla 2. Contenido metálico de la muestra de fósforos de la muestra de polvos de CRT (matriz).

Elemento	Eu	Y	Tb	Ce	Sm	Al*	P	Zn	Pb	Fe	Cu	S*	O*
Contenido peso(%)	0.86	14.2	0.006	14.3	0.87	4.78	2.0	26.3	0.40	0.24	0.06	11.05	24.0

Además, se efectuó la caracterización del material de CRT o matriz mediante difracción de rayos X (XDR, diffracción D8 Advance) (Figura 4). Con esta técnica se estableció que la matriz contiene las siguientes fases cristalinas: Y₂O₂S (PDF#00-

024-1424), $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ (PDF# 00-009-0286) y ZnS (PDF#00-003-0570), siendo esta última la que muestra picos relativos más intensos, indicando, probablemente que es mayor su cantidad en la muestra. Es importante señalar que el límite de detección del equipo no permite cuantificar fases con contenidos inferiores al 5-6 % en peso, por lo que no se aprecia la presencia de los compuestos con elementos de tierras raras, en menores porcentajes de peso, como Sm y Tb.

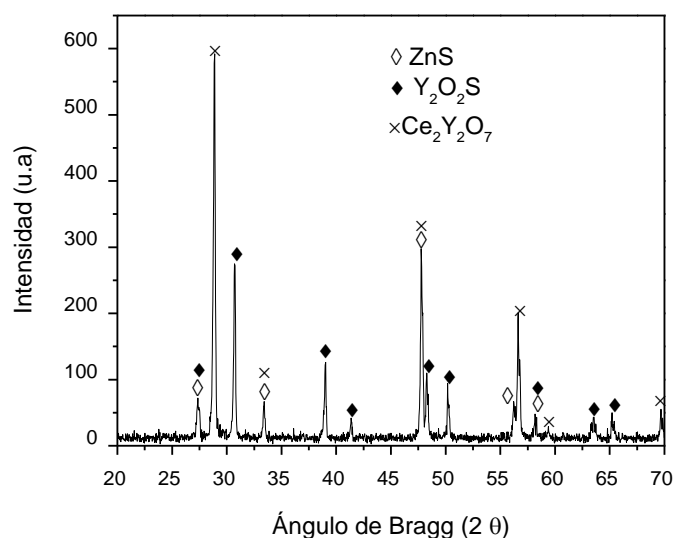


Figura 4. XDR de material de cinescopios CRT (matriz), cuya composición se encuentra en la Tabla 1.

3.3 Análisis de matriz (CRT) por luminiscencia.

Para evidenciar la presencia de REE se realizó un estudio de luminiscencia a sus longitudes de onda característica (618 nm). Se aplicó un espectro de excitación por luminiscencia (Perkin Elmer. Luminescence Spectrometer), observando las siguientes especies: $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} en un rango de 250-350 nm y $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ en una longitud de onda de 450 nm (Figura 5). Los materiales como $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (fósforos emisor de rojo), $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (fósforo emisor de verde) y $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (fósforo emisor de azul), son utilizados comúnmente en los CRT de los televisores analógicos. En la Figura 5, se muestra el espectro de emisión del fósforo rojo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, que tiene un pico dominante alrededor de 611 nm. Las formulaciones comerciales contienen concentraciones de europio relativamente altas (3-8%). A concentraciones bajas de Eu^{3+} , también se produce emisión en la región verde-amarilla, a expensas de la emisión roja, por ejemplo, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} en un rango de 250-350 nm y $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ en una longitud de onda de 450 nm.

Con este estudio se evidencia la presencia de los REE, que no se pudieron detectar por la técnica de XDR.

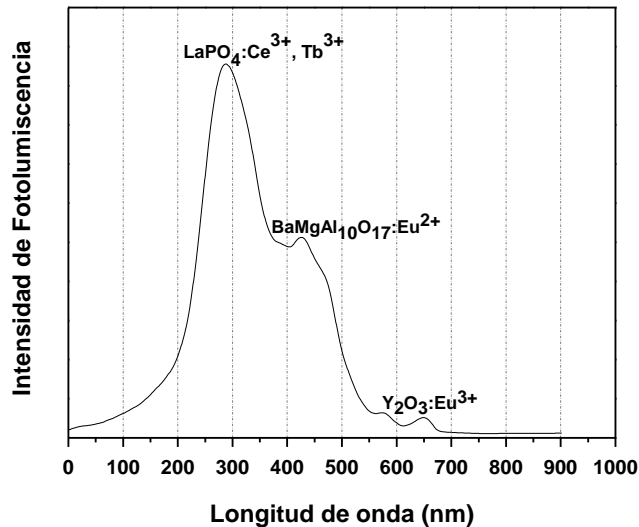


Figura 5. Espectro de luminiscencia para el polvo de fósforos recolectado de los CRT proveniente de TV desechados.

El estudio de luminiscencia confirma que, en esta muestra de matriz proveniente de CRT de los televisores analógicos, se encuentran los REE.

3.4 Morfología de la matriz (CRT)

La morfología del material de fósforo se puede observar en la Figura 6. Se realizó el análisis elemental EDS (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) en microscopio de electrones en SM-IT300 SEM. En la muestra de fósforo se observan agregados que tienden a ser esféricos, formando racimos, esto no es de extrañarse ya que el SEM de una muestra pura de ZnS son esferas perfectas. Recordando que la muestra del CRT es una mezcla de varios elementos detectados por EDS (ver Figura 6), las partículas tienden a ser esferas porque en su mayoría se encuentra como ZnS (ver Figura 4).

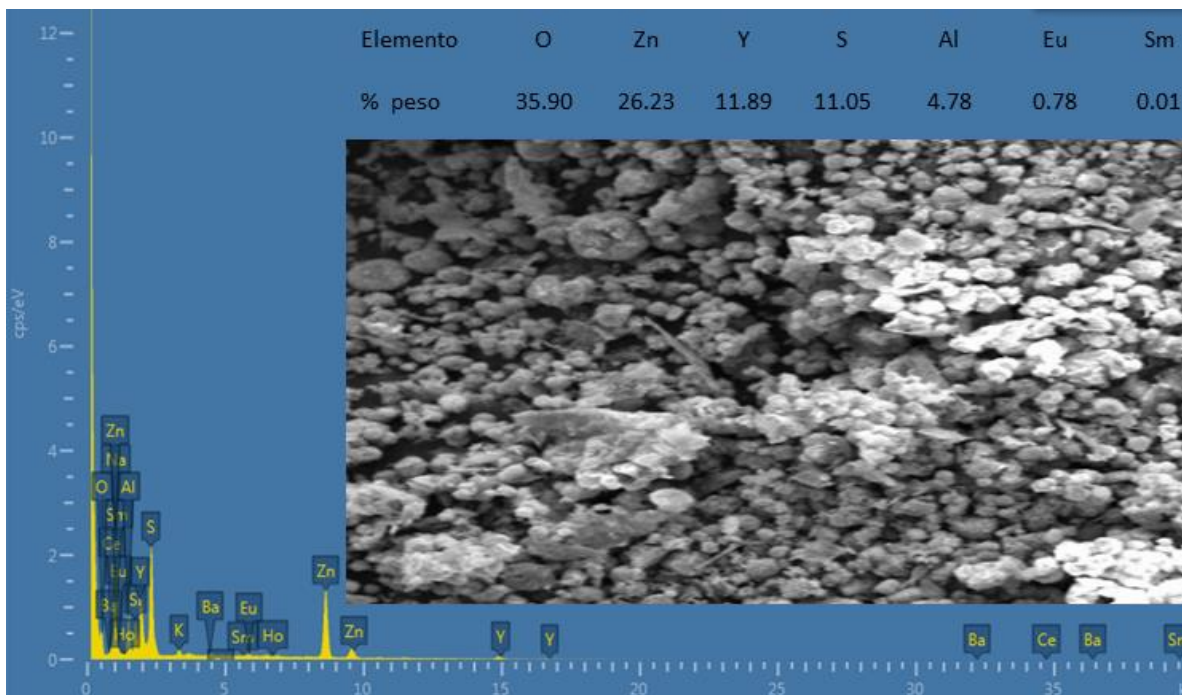


Figura 6. Espectro EDS y micrografía obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido de la muestra de matriz original.

Con estas cuatro técnicas: MP-AES, XDR, Luminiscencia, SEM y EDS de caracterización se determinó efectivamente la presencia de ZnS, fósforo en forma de monacita y REE están presentes en la matriz, material para esta investigación.

La correcta caracterización (MP-AES, EDS, SEM y DRX) de la matriz de los CRT, es esencial para identificar el modo y la ocurrencia de los tipos de materiales en los que están presentes, con el fin de evaluar el comportamiento refractario. Con esta información es posible determinar la posibilidad de emplear algunas de las diferentes opciones de preprocesamiento (Celep et al, 2009).

3.5 Selección de agentes complejantes - análisis termodinámico.

Los carboxilatos, aminoácidos y polifosfatos, como complejantes para los elementos de tierras raras podrían constituir una alternativa a los ácidos inorgánicos. Entre los agentes alternativos con posibilidades termodinámicas para formar complejos con los iones de las tierras raras se encuentran: los iones acetato, citrato, EDTA (ácido etilendiaminotetracético), la glicina y el ion pirofosfato. Se realizó un análisis termodinámico, auxiliado por el software MEDUSA® (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), para dichos quelantes como complejantes para las tierras raras. En la Tabla 3 se plasma un resumen de los complejos formados y el

rango de pH de su formación, para los diferentes agentes. Aunque cada ion de los REE forma complejos solubles con los ligandos en rangos de pH específicos, las condiciones más convenientes son aquellos en donde todos los REE sean solubles. Es posible que la combinación de ligandos podría presentar mayores posibilidades. En el Anexo II se plasman las reacciones de complejación y los diagramas de pH vs fracción para los diferentes REE y ligandos empleados en este trabajo. En la practica el ion pirofosfato es el ligando que dio mejores resultados, debido a que todas las constantes de estabilidad para los iones de los REE son mayores para el ion pirofosfato ($>10^{10}$) que para los carboxilatos ($10^{2.8}$ - 10^9) o aminoácidos (10^4), lo cual indica que la complejación es más fuerte.

Tabla 3. Complejos para Eu e Y con carboxilatos, pirofosfato y aminoácidos como complejantes para REE.

Reactivo	Complejos formados	Rango de pH
NaC₆H₅O₇	Eu(Cit)	1-9
	Y(Cit)	1-10
EDTA	Eu (EDTA) ⁻	1-12
	Eu(HEDTA)	0-2.5
	Y (EDTA) ⁻	1-13.8
CH₃COOH	Eu(CH ₃ COO) ²⁺	0-5
	Eu(CH ₃ COO) ₃	2-8
	Y(CH ₃ COO) ²⁺	0-8
	Y(CH ₃ COO) ²⁺	0-8
NH₂CH₂COOH (glicina)	Eu(gly) ²⁺	4-7.5
	Y(gly) ²⁺	3-7.5
EDTA-(CH₃COO)²⁺	Eu(HEDTA), Eu(CH ₃ COO) ²⁺	0-4
CH₃COO-Gly	Eu(Hgly) ³⁺	0-4
Pirofosfato (P₂O₇⁴⁻)	Eu ₂ (P ₂ O ₇) ²⁺	2-8

Se muestra en la Figura 7, los diagramas de distribución de especies para los iones de tierras raras que se encuentran comúnmente en los CRT, Y(III), Eu(III), Ce(III) y Sm, en soluciones de 0.1 M pirofosfato de sodio. Se puede observar las zonas de predominio de las especies solubles complejadas con el ion pirofosfato (P₂O₇⁴⁻) para todos los metales a valores de pH entre 2 y 8, aunque para el caso de Ce, se tiene una ventana más amplia, hasta pH 12.

La formación de complejos de P₂O₇⁴⁻ depende de la k de equilibrio, ya que la base de esta predicción termodinámica se realiza con el programa medusa con una base de datos llamada Hydra.

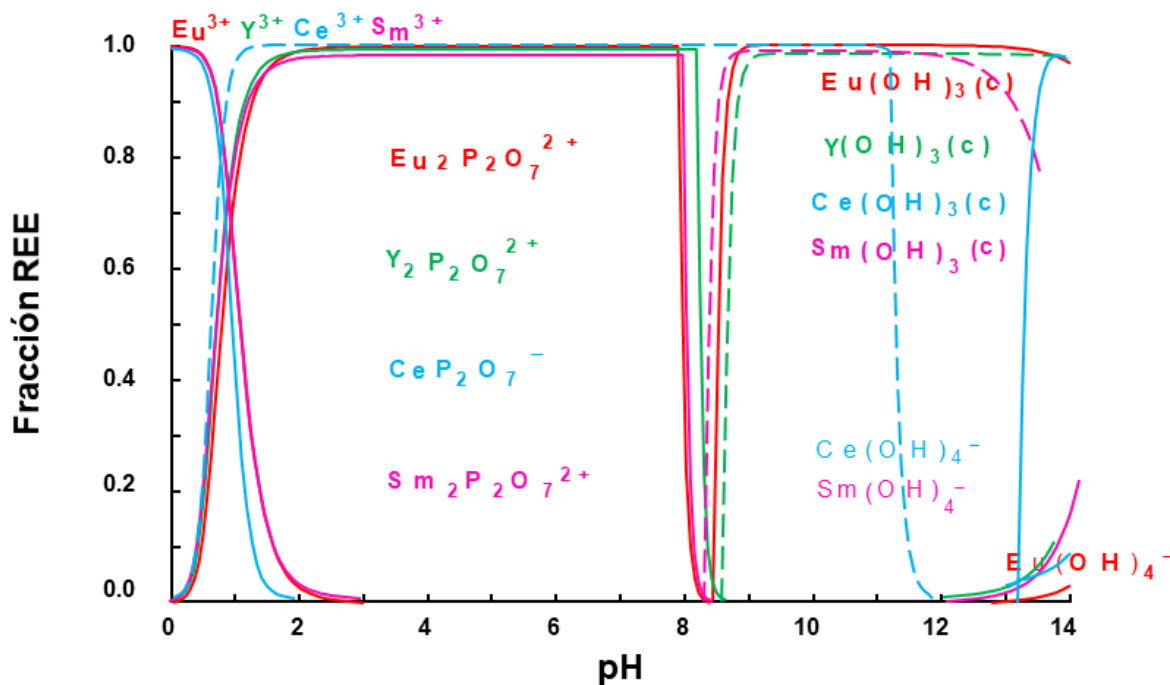


Figura 7. Diagramas de distribución de especies para Eu^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} y Sm^{3+} como función de pH en el sistema $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ a 25°C con las siguientes concentraciones: $0.1\text{ M P}_2\text{O}_7^{4-}$, 0.0001 M Eu^{3+} , 0.001 M Y^{3+} , 0.0002 M Ce^{3+} y 0.0001 M Sm^{3+} .

3.6 Etapa de lixiviación

Se llevaron a cabo las lixiviaciones con soluciones de $1\text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a pH 6, 0.1 M de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a pH 6, 0.1 M EDTA a pH 7, $1\text{ M CH}_3\text{COOH}$ a pH 2.5 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ a pH 2.5, a temperatura ambiente con agitación mecánica de 600 rpm, empleando una relación sólido/líquido de 5 g/L. Se tomaron muestras de la solución cada veinte minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar 6 horas para su análisis (MP-AES). Estas condiciones se seleccionaron, con ayuda de la predicción termodinámica (ver Figura7), y la experiencia del grupo de trabajo en minería urbana.

3.7 Pretratamientos: tratamiento térmico y tratamiento químico.

Se emplearon algunos tratamientos previos para mejorar los resultados de extracción de metales de interés, dado que la matriz contiene una cantidad considerable de especies sulfuradas (ZnS , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) y $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$. La lixiviación de sulfuros es un proceso más complejo debido a su naturaleza refractaria. Para aumentar la disolución de tierras raras desde un residuo de CRT, se tostó la muestra, para oxidar la mayor cantidad de sulfuro de zinc (39%), existente en la muestra, seguido de un pretratamiento con sosa cáustica concentrada, para

eliminar el fósforo en forma de monacita existente en la muestra. Lapidus y Doyle, (2015b)

3.7.1 Tratamiento térmico (tostación).

A menudo se requiere un proceso de pretratamiento apropiado para superar la refractariedad de los metales, con la finalidad de que sea accesible la acción del agente lixiviante. La tostación, la oxidación a presión, la biooxidación y la molienda ultrafina son los métodos de pretratamiento más comunes usados en minerales refractarios. (Celep y col. 2009).

Como se verá en los siguientes apartados, las extracciones de los REE son sumamente bajas sin ningún tratamiento previo (menos del 3 %). Dado que los REE son principalmente óxidos, se podría pensar que se deben solubilizar fácilmente con todos los ligandos propuestos. Sin embargo, se puede deducir que el sulfuro de zinc está de alguna manera encapsulando o pasivando los REE, por lo tanto, no permite la formación de complejos con los agentes lixiviantes. Se considera que adicionalmente, por lo menos una parte de los REE podría formar un sólido con el ion fosfato con la estructura de la monacita ($\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), evidenciada está especie, en el análisis de luminiscencia.

La tostación a 800 °C por tres horas, ayuda a oxidar el sulfuro de zinc a ZnO y oxisulfuro de ltrio a otra especie, es decir los sulfuros a óxidos. Para comprobar lo anterior, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) en el equipo Thermogravimetric Analyzer Operator's Manual modelo 2950 TGA HR, en un ambiente de oxígeno con una rampa de temperatura de 10 °C por minuto (Figura 8), comprobando que efectivamente en estas condiciones, la muestra comienza a perder peso, indicando la oxidación de los sulfuros (reacción 1).



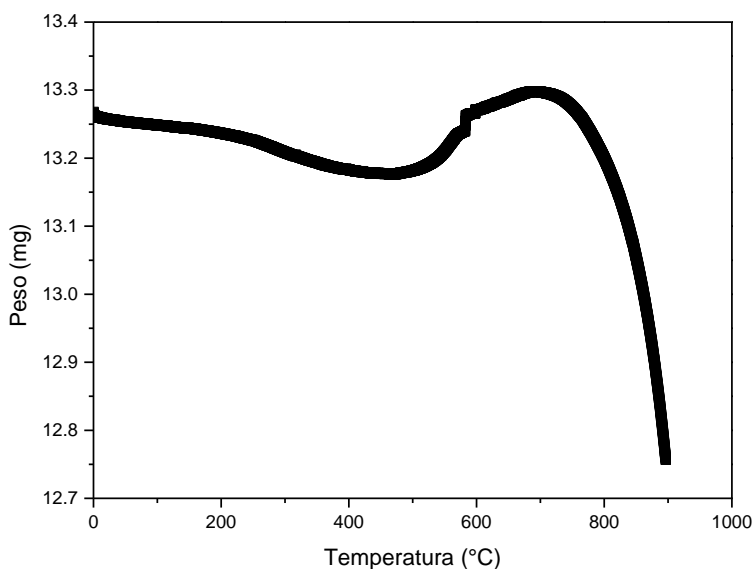
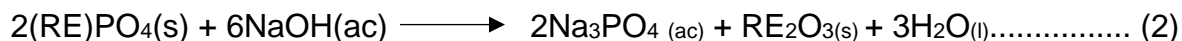


Figura 8. Análisis termogravimétrico (TGA), del material de cinescopios CRT, (0.1 g de matriz), en un ambiente de oxígeno, con una rampa de temperatura de 10 °C por minuto, durante 6 horas.

3.7.2 Tratamiento químico (hidroxilación).

Así como la tostación oxida los sulfuros a óxidos o sulfuros, ayudando a tener los REE disponibles para su extracción, la presencia de fosfatos en la matriz dificulta la extracción de REE. Estudios en los que se extraen REE a partir del mineral monacita sugiere pretratamientos con elevadas concentraciones de NaOH (ver reacción 2) a temperaturas arriba de los 70 °C, para la recuperación de REE (Lapidus & Doyle, 2015b).



Donde RE representa un elemento de tierra rara como: Ce, La, Y, Tb

En este sentido, se realizó un pretratamiento con la matriz de tierras raras de los CRT, previamente calcinada a 800 °C. El pretratamiento consistió en una solución 5 M NaOH poniendo en contacto con la muestra matriz en una relación 20 g/L a 1, 2, 3, 4 y 7 horas de pretratamiento a 95 °C.

Capítulo 4.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Lixiviación sin pretratamiento.

A pesar de las predicciones termodinámicas alentadoras en cuanto a la elevada solubilidad, presentadas en el Capítulo 3, para los sistemas: CH_3COO^- , gly^- , EDTA^- y Cit^{3-} en la Figura 9, se observa que los porcentajes de extracción de Y sin aplicar ningún tipo de pretratamiento, son muy bajos, para Y las extracciones se encuentran en 0.15, 0.165, 0.663 y 0.85 en porcentaje respectivamente de las especies mencionadas, mientras que para Eu y Ce la extracción fue nula. Hay que recordar que las predicciones termodinámicas son teóricas y se realizan con sistemas puros y no toman en cuenta la composición del sistema a tratar, la matriz es una muestra “real”, muestra que proviene de los CRT pero además que es una muestra que contiene REE y varios otros elementos, que no son considerados en los diagramas de predominio (pH vs. Fracción).

El singular comportamiento de la lixiviación con EDTA^- , se trata posiblemente del PO_4^{3-} , que está formando complejos con EDTA, este comportamiento se hace notar en lixivaciones de monacita (Doyle y Lapidus, 2010), aunque con una extracción muy baja (0.63 %)

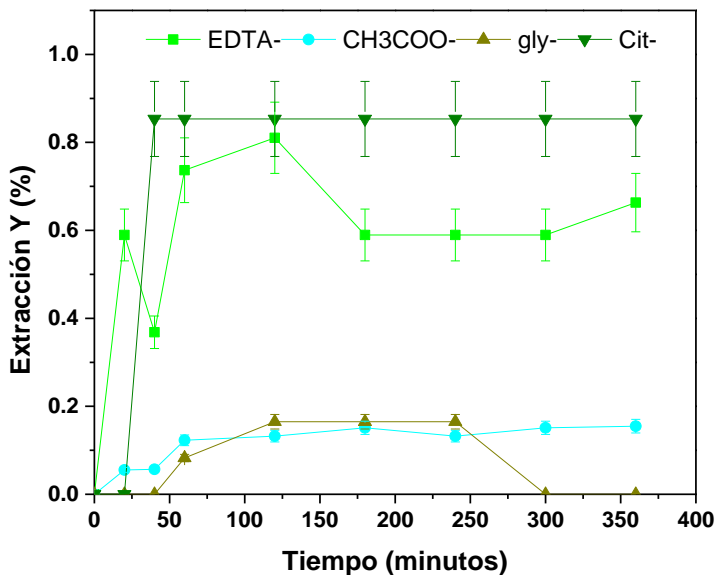


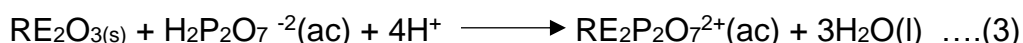
Figura 9. Porcentaje de extracción de itrio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Condiciones: 5 g/L, 1 M citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 1M CH_3COO^- , 1M gly y 0.1M EDTA a temperatura ambiente y pH 6.

Este comportamiento nos hace pensar que se trata de un problema de encapsulamiento, teniendo evidencia de la gran cantidad de sulfuros y zinc presentes en la muestra, como lo es la esfalerita, y el P en forma de PO_4^{3-} .

En todas las lixiviaciones con EDTA^- , gly^- , CH_3COO^- y cit^{3-} son consistentes con la extracción de Y, esto va directamente relacionado con la cantidad que se encuentra en la composición inicial (14.2 %), y pensando que el Ce no se extrae ya que se encuentra en forma de monacita teniendo casi la misma composición inicial (14.3 %)

4.1.1 Lixiviación con ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, sin pretratamiento.

El ion pirofosfato en contacto con los óxidos de tierras raras, forma iones complejos ($\text{RE}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2+}$) como se observa en la reacción 3.



La máxima solubilidad del pirofosfato de sodio es 0.1 M, que es justamente la concentración que se está proponiendo como ligante para REE a pH 6 a temperatura ambiente.

En la Figura 10 se observa una mejoría en la extracción de Eu, Y y Ce con el quelante pirofosfato de sodio a las condiciones mencionadas anteriormente. Se alcanzó una disolución de Eu por arriba del 3 %, mientras que para el Y fue de 1.5 % y el cerio alcanzó casi el 6 % en la primera hora.

La matriz de cinescopios de televisores analógicos está compuesta principalmente por sulfuro de zinc (39 %) y fosfato (6 %), detectados por EDS, MP-AES y XDR. Por tal razón las extracciones de los REE son sumamente bajas sin ningún tratamiento previo. Dado que los REE son principalmente óxidos que deben solubilizarse fácilmente con todos los ligandos propuestos, se puede deducir que el sulfuro de zinc está encapsulando o pasivando los REE. Por lo menos una parte de los REE forma una especie de tipo monacita (YPO_4), que no se observó en el XDR, pero se hizo presente en el estudio de luminiscencia.

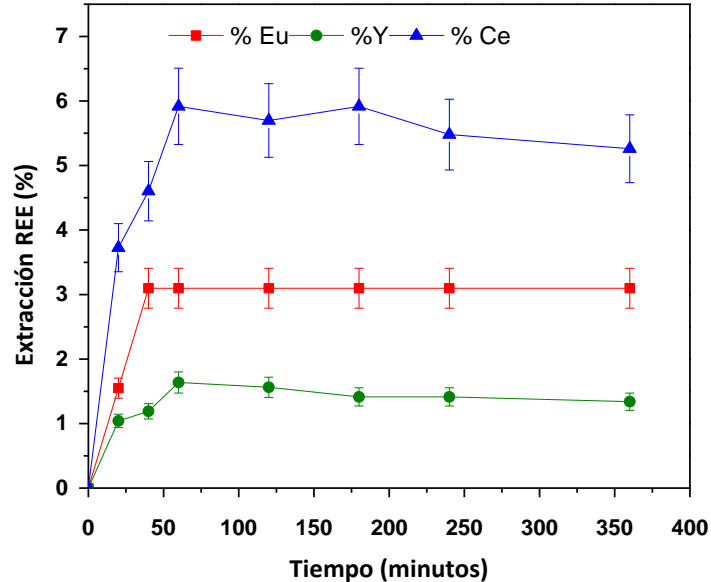


Figura 10. Porcentaje de extracción de europio, itrio y cerio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Condiciones: 5 g/L, 0.1 M pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) pH 6 a temperatura ambiente.

Aunque los resultados no son muy favorables para ningún quelante, los obtenidos con pirofosfato de sodio son más prometedores. El ion pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) forma complejos solubles muy estables con los elementos de transición con valencia (+III). Además, su sal sódica tiene una solubilidad elevada en agua a 20 °C, correspondiente a 0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, y es poco propenso a la descomposición térmica como el ion citrato (Segura 2018).

Por los resultados obtenidos en las primeras lixiviaciones exploratorias, se decide quedarse con sólo dos quelantes: Cit^{3-} y $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ como lixiviantes. A la muestra se le realizará pretratamientos antes de la lixiviación: tratamiento térmico y tratamiento químico.

Los tratamientos térmicos y químicos aplicados a la matriz, para después ser lixiviados con el quelante Cit^{3-} , mejoraron, pero no como se esperaba, por esta razón se discuten en el Anexo IV. Presentando sólo resultados con el ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ como quelante en esta tesis.

4.2 Lixiviaciones con pirofosfato después del tratamiento térmico.

Una vez destruido el recubrimiento de sulfuro de zinc por la tostación a 800 °C durante tres horas, se observaron cambios en el XDR, el cual se presenta en la Figura 11. Se resalta que el sulfuro de zinc se transformó a óxido de zinc (ZnO). Además, esta transformación permitió observar especies oxidados de Eu, lo cual esperamos que facilite el proceso de extracción.

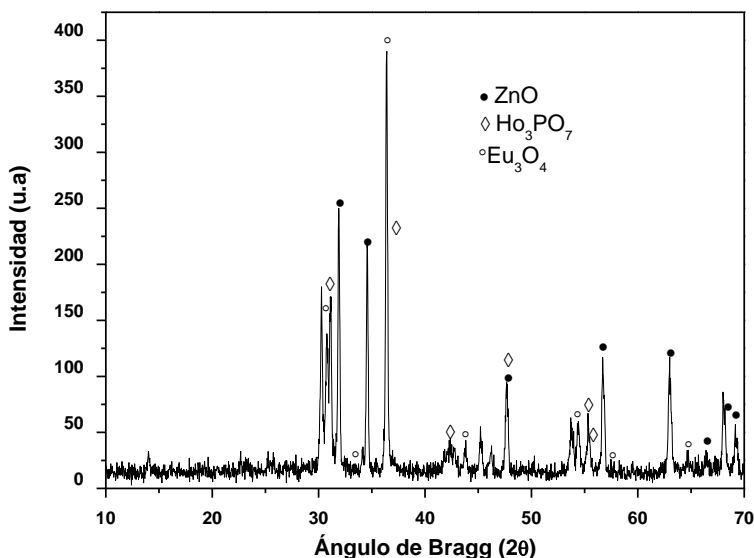


Figura 11. XDR de material de cinescopios CRT (matriz), después de un tratamiento térmico a 800 °C

Se sometió el sólido residual a una lixiviación con las siguientes condiciones: 0.1 M pirofosfato de sodio a pH 6. Se observa en la Figura 12, que los porcentajes de extracción mejoraron considerablemente en comparación con los obtenidos en la matriz sin tratamiento térmico, sobre todo para Ce (mayor del 20 %), seguido de Y con 18 % y por último 16 % de Sm, en la primera hora. Lo interesante es que todos los elementos presentan una extracción rápida, permaneciendo después de una hora a un porcentaje de extracción asintótico, prácticamente constante a lo largo del tiempo. Este comportamiento indica que los REE siguen estando ocluidos, por lo que sólo se extraen aquellos que han sido liberados en el proceso de pretratamiento. En este punto de la investigación, es interesante remarcar que el proceso de lixiviación es efectivo y eficiente, pero sólo cuando los elementos de tierras raras no están encapsulados.

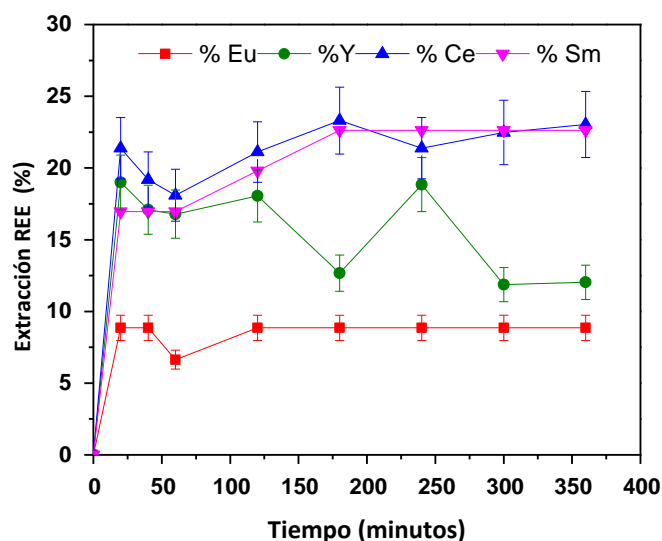


Figura 12. Porcentaje de extracción de europio, itrio, cerio y samario vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un tratamiento térmico previo de 800 °C por tres horas. Condiciones de la lixiviación: 5 g muestra original por litro en 0.1 M pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) a temperatura ambiente y pH 6.

Se nota claramente que la tostación por sí sola no basta para eliminar la encapsulación/pasivación en la muestra, ya que después del XRD de la muestra tostada se evidencia la presencia de compuestos fosfatados, como Ho_3PO_7 , además de la contribución de los compuestos fosfatados de tipo monacita en la matriz.

4.3 Lixiviación con pirofosfato después de pretratamiento químico (hidroxilación)

Una vez que la matriz haya sido pretratada con 5 M NaOH por tres horas a 95 °C, las extracciones también mejoraron en comparación con la matriz sin ningún pretratamiento (Figura 10).

Estos resultados pueden relacionarse con la remoción de Zn y P de la matriz, dado que en la Figura 12 de XRD de muestra calcinada se oxidaron los sulfuros y aún aparece una especie con fósforo (Ho_3PO_7). En la Tabla 4, donde se presentan los porcentajes de extracción de zinc y fósforo, se observa que la remoción de zinc es total con el pretratamiento con NaOH, mientras que la eliminación de fósforo (como fosfato) fue sólo ligeramente más de la mitad (53 %). Con dicha evidencia se cree que al remover el 100 % de fósforo se vería reflejado en el porcentaje de extracción, aumentando de 10 al 100 % en el caso del Sm, y así para cada uno de los REE.

Tabla 4. Porcentajes de extracción de zinc y fósforo con 5M NaOH a 95 °C por tres horas

Concentración NaOH a 95 °C	Zn removido (%)	P removido (%)
5M	100	53± 10

Por su parte el tratamiento químico con 5 M NaOH a 95 °C, removiendo el $P_2O_7^{4-}$, también tiene un beneficio en las extracciones de REE, con un máximo de 10 % de extracción para Sm, seguido de 8 % para Ce, ver Figura 13.

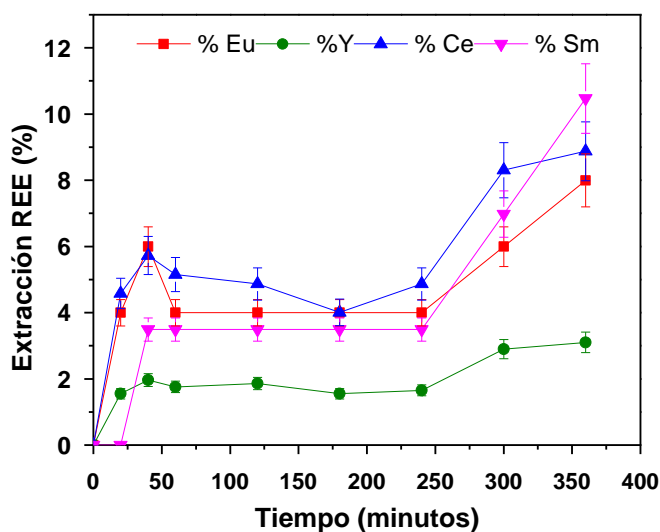


Figura 13. Extracciones de europio, itrio, cerio y samario vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un pretratamiento de 5M NaOH a 95 °C por tres horas. Condiciones: 5 g/L, 0.1 M pirofosfato de sodio ($Na_4P_2O_7$) pH 6 a temperatura ambiente.

En la Figura 14, se presenta el difractograma de la muestra de CRT después del pretratamiento con 5 M NaOH a 95 °C por tres horas, notando la presencia de óxidos de tierras raras (CeO_2 , Eu_2O_3 , Y_2O_2S). Aunque el ion fosfato no aparece dentro de una fase preponderante, su presencia puede impedir la solubilización de los REE.

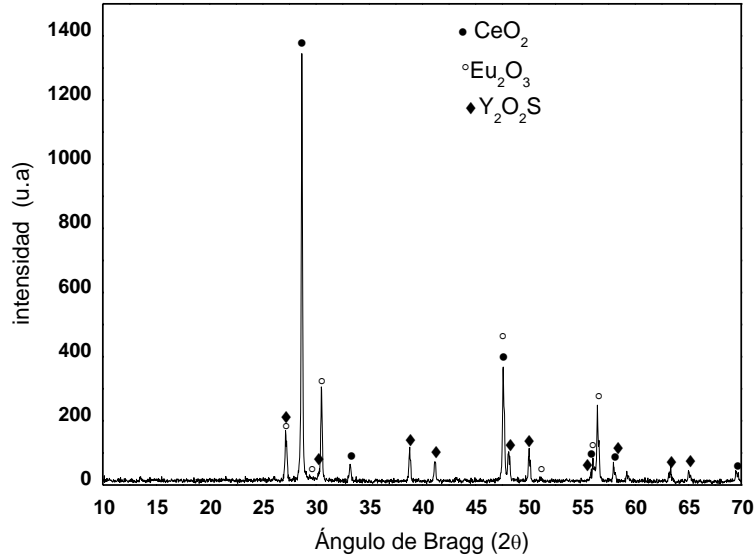


Figura 14. DRX de material de cinescopios CRT (matriz), después de un pre-tratamiento 5M NaOH por tres horas a 95 °C.

Claramente se observa que los dos tratamientos, térmico y químico, funcionan de manera distinta. Con el tratamiento térmico, se logró oxidar el ZnS a ZnO, removiendo la refractariedad que esto provoca, y evidenciando hasta este momento de la presencia de PO_4^{3-} , obteniendo extracciones para Ce, Y, Sm y Eu de 20,18,16 y 9 % respectivamente. Por otro lado, el tratamiento químico con 5 M NaOH a 95 °C por tres horas, también hay extracciones para Sm, Ce, Eu e Y de 10, 8, 7 y 2 % respectivamente. Cada tratamiento por su parte muestra mejoras directamente en la extracción.

4.4 Lixiviación con pirofosfato después de pretratamientos: térmico a 800 °C por tres horas y químico con 5 M NaOH por tres horas a 95 °C.

Por lo anterior, se realizaron los dos tratamientos: primero, sometiendo la muestra a una tostación a 800 °C por tres horas, seguido de un pretratamiento con sosa concentrada 5 M NaOH por tres horas. Los resultados de la lixiviación con pirofosfato se plasman en la Figura 15, en donde se muestra que para todos los REE se obtienen mejores extracciones: Ce (77 %), Eu (68 %), Y (56 %) y Sm (65 %), todos con tendencias ascendentes. Es interesante notar en esta figura que a los veinte minutos (momento en que se toma la primera muestra) se obtienen extracciones que superan la suma de las obtenidas en los dos pretratamientos por separado. Además, a partir de esta disolución rápida, la extracción crece casi de manera lineal.

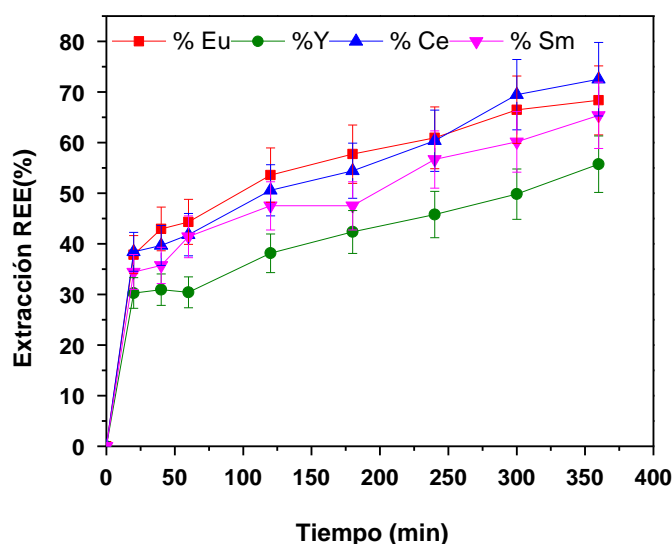


Figura 15. Porcentaje de extracción de europio, itrio, cerio y samario vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un tratamiento térmico de 800 °C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH por tres horas. Condiciones: 5 g/L, 0.1 M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) a temperatura ambiente y pH 6.

Es evidente que las transformaciones logradas en los tratamientos previos (tostación combinada con pretratamiento usando soluciones concentradas de NaOH) influyen en la liberación de los REE. La remoción del fosfato es fundamental para la extracción de los REE (Lapidus y Doyle, 2015). Es posible que la presencia todavía de fósforo influye directamente en la extracción y al removerlo, sería posible alcanzar extracciones mayores. El ion fosfato, impide la solubilización de REE. Lo anterior se puede observar en los diagramas de distribución de especies, variando

la concentración del ion PO_4^{3-} (Figura 16). Se muestra que efectivamente la presencia de PO_4^{3-} afecta severamente la solubilidad, formando precipitados de los diferentes REE (EuPO_4 , YPO_4 , CePO_4 , SmPO_4). Ya que, aun cuando la termodinámica predice una disolución completa, la cinética puede disminuir en cuanto se acerca el límite de solubilidad (Lapidus y Mosqueira, 1988).

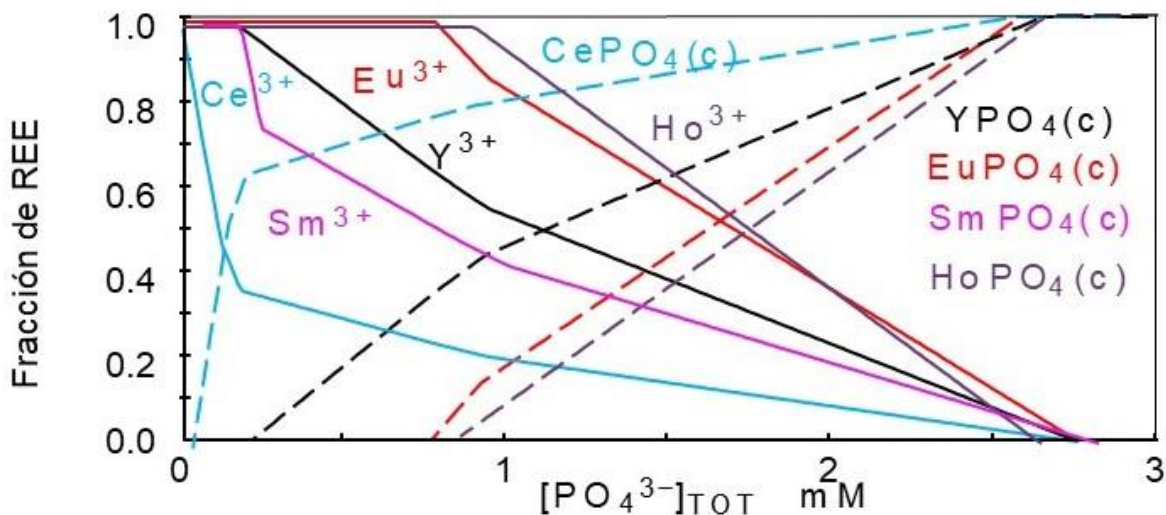


Figura 16. Diagramas de distribución de especies de Europio e Itrio en soluciones acuosas $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y fosfato a 25°C con las siguientes características: Variación de la concentración de PO_4 de 0 a 0.003 M con $0.1\text{ M P}_2\text{O}_7^{4-}$, $1.125\text{E-}04\text{ M Eu}^{3+}$, 0.00152 M Y^{3+} , $2.3\text{E-}04\text{ M Ce}^{3+}$, $1.35\text{E-}04\text{ M Sm}^{3+}$. Las concentraciones de los REE representan las que estaría presentes si se disolviera en su totalidad.

Dado que se removió solamente el 53 % del fósforo presente en la muestra original con un pretratamiento 5 M NaOH por tres horas, y teniendo evidencia de que el 47 % que aún permanece en la muestra podría limitar la extracción de los REE, se decide extender el tiempo de pretratamiento de tres a siete horas, teniendo como resultado una remoción del 79 % de P, lo cual resultó en una mejora sustancial del porcentaje de extracción de las tierras raras.

Para este estudio se pretrató la muestra de CRT con 5 M NaOH a 1, 2, 3, 4 y 7 horas a temperatura de 95°C para remover el Zn, P y otros metales traza presentes en la muestra. Como se puede observar en la Figura 14, la mejor extracción de Eu se logra con la calcinación, seguido de un pretratamiento de hidroxilación con 5 M NaOH por siete horas a una temperatura de 95°C , removiendo 83 % de fósforo presente en la muestra. Los demás REE se comportan de una manera similar, obteniendo los mejores resultados a siete horas de pretratamiento, ver Anexo III.

Esta remoción se ve reflejada en la lixiviación de REE con 0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, a las condiciones ya mencionadas.

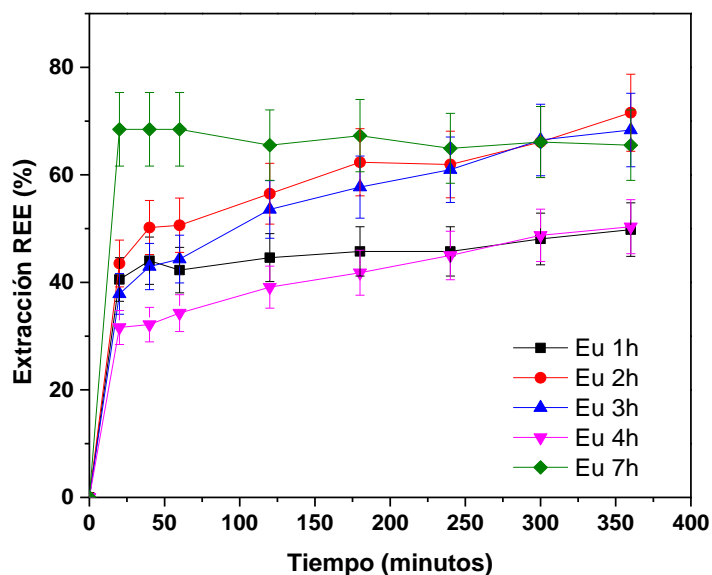


Figura 17. Porcentaje de extracción de Europio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Calcinada a 800°C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5M NaOH a 1, 2, 3, 4 y 7 horas a 95°C Condiciones: 5 g/L, 0.1M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) pH 6 a temperatura ambiente.

En la Figura 18, donde se presenta el porcentaje de extracción de europio, itrio, cerio y samario vs. tiempo de extracción, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un tratamiento térmico de 800°C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH por siete horas, se observa que la extracción fue muy rápida; en los primeros 40 minutos se lograron extracciones de 90% de Eu, 68% Ce y Sm se extrajo 90 % en una hora, mientras que para itrio la remoción fue de 58% en un tiempo de 180 minutos.

Para la mayoría de los REE, la extracción alcanza un valor máximo, para luego caer ligeramente y mantenerse estable a tiempos mayores. Este comportamiento puede deberse a la solubilización lenta de pequeñas cantidades de ion fosfato, que todavía posee la muestra, y su consecuente precipitación de los REE.

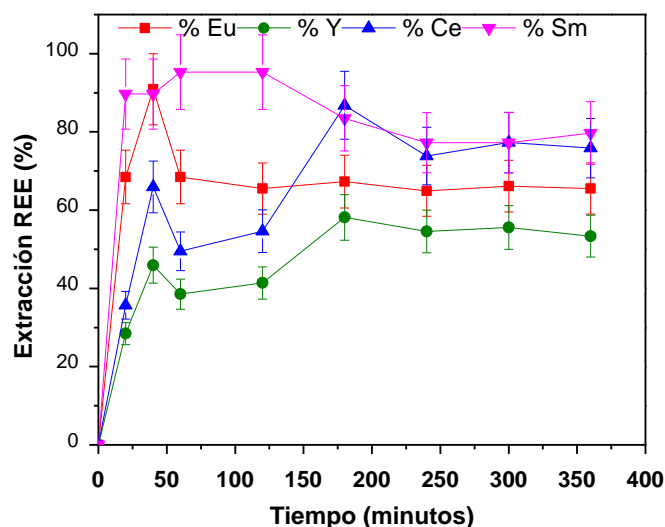


Figura 18. Porcentaje de extracción de europio, itrio, cerio y samario vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un tratamiento térmico de 800 °C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH por siete horas. Condiciones: 5 g/L, 0.1 M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) a temperatura ambiente y pH 6.

Los resultados muestran que es evidente que la remoción de fosfato en el pretratamiento de hidroxilación es una pieza clave para la mejora de la extracción de REE, y este resultado lo demuestran las lixiviaciones mostradas en la Figura 15.

4.5 Identificación de REE y metales traza por mapeo de la matriz de CRT, después de la tostación y pretratamiento 5 M NaOH a 95 °C por tres horas.

Las micrografías obtenidas con SEM y los mapeos elementales obtenidos mediante EDS para la matriz, la muestra tostada y la muestra pretratada 5 M NaOH por tres horas se muestran en la Figura 19. En la Figura 19, se observan el residuo después de la tostación a 800 °C por tres horas (b) y pretratamiento 5M NaOH por tres horas a 95 °C, comparados con la matriz (a); se nota un cambio en la estructura de la muestra, las esferas que se presentan en la matriz (a), se deforman en su totalidad, generando una muestra amorfa (c).

En los mapeos se observa el aumento del porcentaje de los REE (Eu, Y y Ce) (Figura 20) y la disminución del porcentaje de los metales base (Zn y Al) y azufre (Figura 21).

El análisis de mapeo y el EDS, así como de SEM de la matriz y la tostación y pretratamiento con NaOH que se le aplicaron (Figura 21), muestra que fue la mejor

forma para disminuir la refractariedad que provocaba el fósforo y el sulfuro de zinc, principalmente, impidiendo la disponibilidad de los REE.

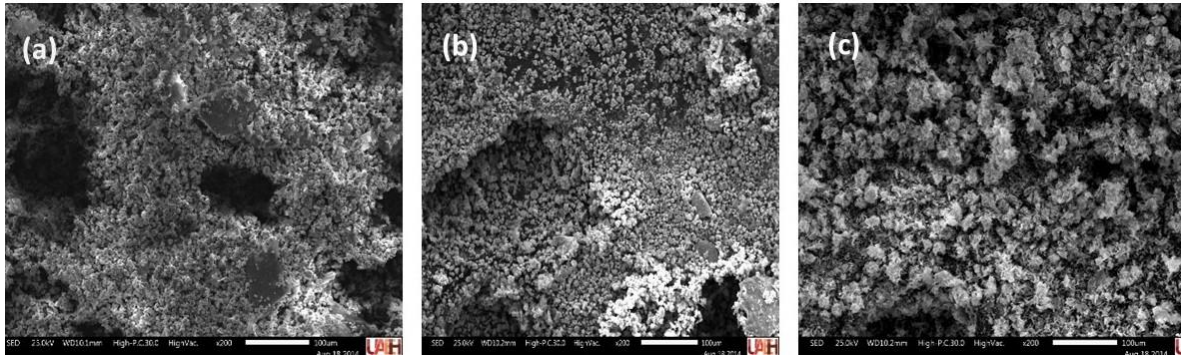


Figura 19. Micrografía de (a) muestra de matriz, (b) residuos de tostación 800 °C por tres horas y, (c) residuo de pretratamiento 5 M NaOH por tres horas a 95 °C por tres horas.

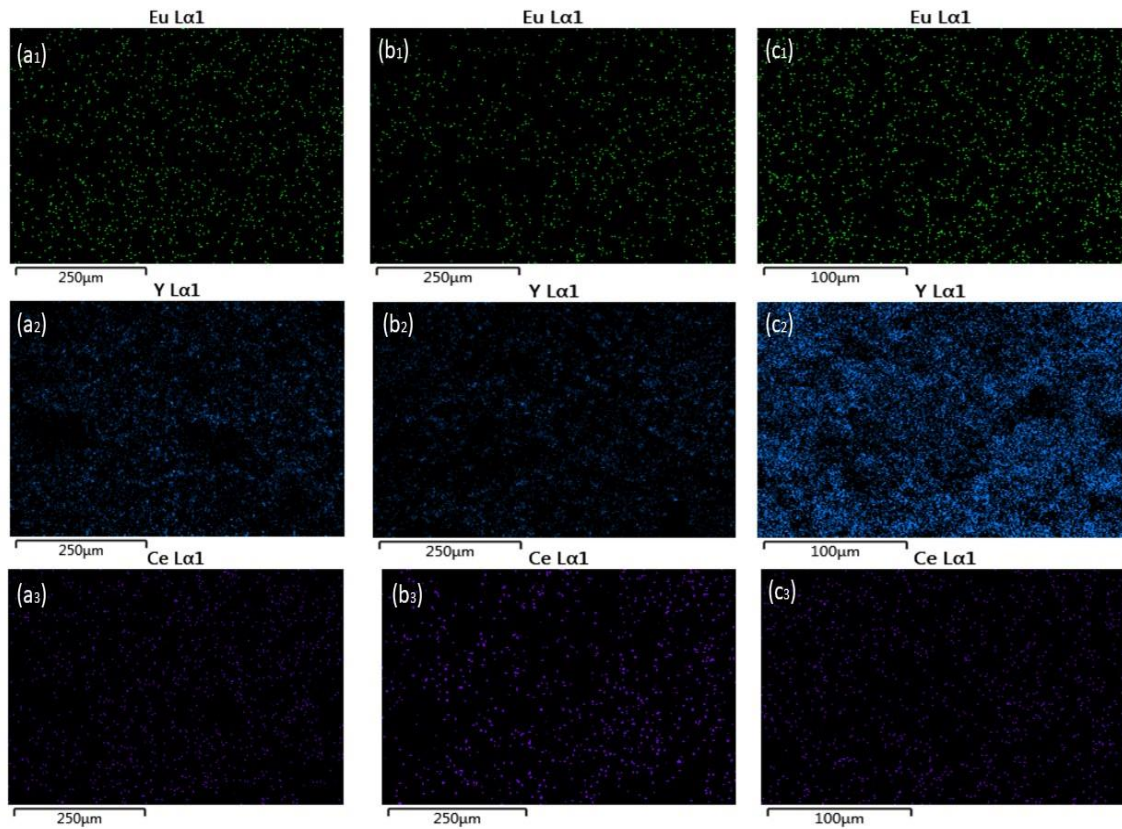


Figura 20. Mapeo elemental de la micrografía de la matriz para Eu, Y y Ce: (a1 - a3) a 250x. Mapeo elemental de la micrografía para Eu, Y y Ce: muestra tostada a 800°C (b1 - b3) a 250x. Mapeo elemental de la micrografía para Eu, Y y Ce: muestra pretratada 5M NaOH por tres horas a 95 °C (c1 - c3) a 100x.

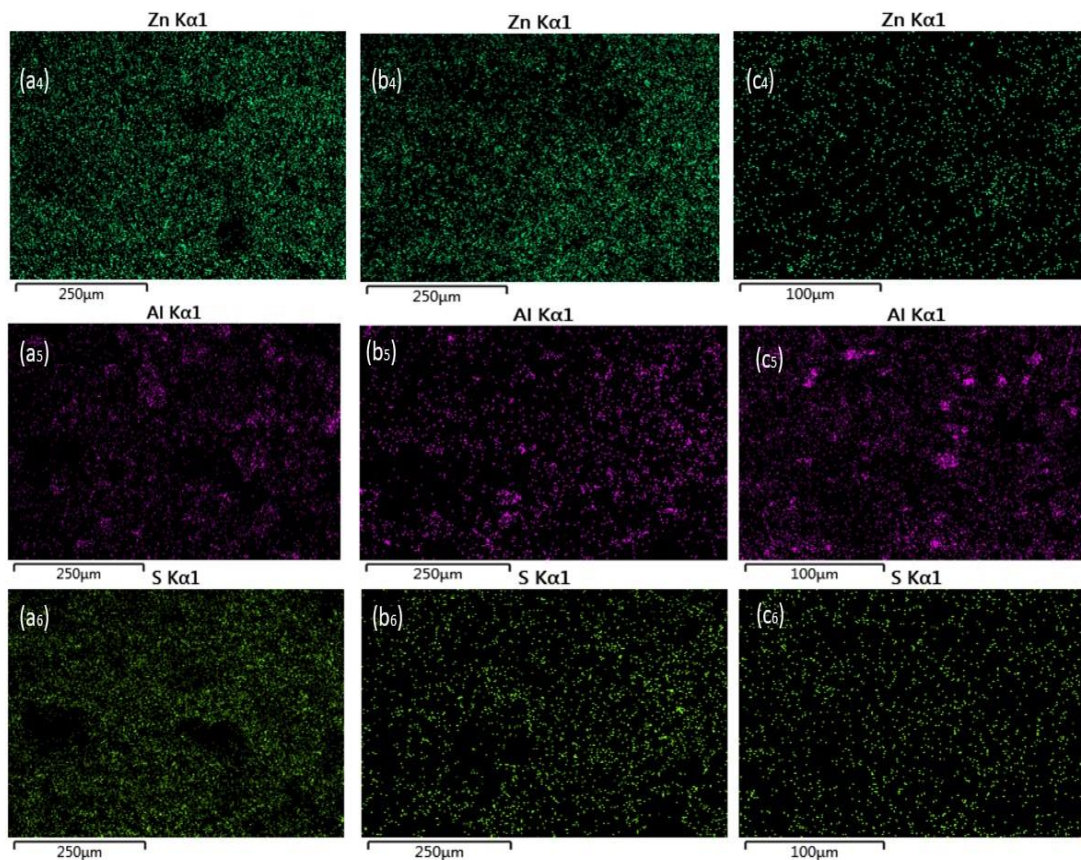


Figura 21. Mapeo elemental de la micrografía de la matriz para Zn, Al y S: (a4 – a6) a 250x. Mapeo elemental de la micrografía para Zn, Al y S: muestra tostada a 800°C (b4 - b6) a 250x. Mapeo elemental de la micrografía para Zn, Al y S: muestra pretratada 5M NaOH por tres horas a 95°C (c4 – c6) a 100x.

En la Tabla 5. Se observa el aumento de la concentración de los REE en la matriz y después de los pretratamientos, donde 1 representa a Eu, 2=Y, 3=Ce, 4=Zn, 5=Al y 6 =S en a) la matriz, b) la muestra después de la tostación y c) después del pretratamiento 5 M NaOH por tres horas a 95 °C.

Tabla 5. Porcentaje de REE y metales base a) en la matriz, b) después de la tostación a 800 °C y c) después del pretratamiento 5 M NaOH a 95 °C. *No Determinado

		Matriz de REEs (%)	Tostado 800 °C (%)	Pretratado 5 M NaOH a 95 °C (%)
Eu	a1	0.78		
	b1		0.98	
	c1			3.21
Y	a2	11.89		
	b2		15	
	c2			52.72
Ce	a3	ND*		
	b3		0.02	
	c3			0.46
Zn	a4	26.23		
	b4		46.65	
	c4			4.05
Al	a5	4.78		
	b5		4.25	
	c5			3.94
S	a6	11.05		
	b6		2.09	
	c6			0.54

4.5 Recuperación de los REE variando pH (precipitación de REE)

Observando los diagramas de distribución en la Figura 4, se percibe que termodinámicamente es factible la precipitación de los REE como hidróxidos, aumentando el pH en el intervalo entre 9 y 13. La solución lixiviante o licor lixiviado, después de seis horas de lixiviación, reportaba un pH de 6.16. Se incrementó el pH con perlas de NaOH hasta llevar el pH a 11.7, observando la precipitación de REE (Tabla 6).

Tabla 6. Precipitación de REE en el licor lixiviado.

Tiempo (hrs)	pH	Eu (ppm)	Y (ppm)	Ce (ppm)	Sm (ppm)
0	6.16	0.87	11.71	19.11	0.23
1	11.67	0.82	11.47	17.79	0.22
2	11.67	0.66	10.72	15.49	0.22
3	11.67	0.65	8.87	13.41	0.20
36	11.67	0.47	7.54	13.20	0.15

De acuerdo con los datos reportados en la Tabla 5, se lograron precipitaciones de 46, 36, 31 y 35 % para Eu, Y, Ce y Sm, respectivamente. Lo anterior abre la posibilidad de recircular la solución, después de reestablecer el pH de la solución a 6 para concentrar y recuperar los valores.

4.6 Conclusiones.

Se caracterizó la matriz por diferentes técnicas analíticas. El mapeo por SEM evidenció la presencia de los REE: Europio (Eu), Itrio (Y), Cerio (Ce) y Samario (Sm), en rangos desde 0.8 a 14 %. Las técnicas de EDS y MP-AES corroboraron la presencia de ZnS y fosfato en concentraciones significativas. Por otro lado, la luminiscencia y XRD dieron información sobre las fases asociadas dentro de la matriz las cuales fueron $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} y ZnS, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ y $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$.

Mediante el análisis termodinámico se concluyó que los ligandos orgánicos (acetato, citrato, EDTA y glicina) e inorgánicos (pirofosfato) tiene la capacidad de complejar los iones de tierras raras (REE) en un amplio intervalo de pH (2-10) y la solubilidad total. Experimentalmente el ion pirofosfato mostró mayor selectividad para solubilizar REE, debido a que todas las constantes de estabilidad para los iones de los REE son mayores para el ion pirofosfato ($>10^{10}$), con respecto a los ligantes orgánicos. Sin embargo, en la materia prima analizada (polvos de los CRT), hay otros factores físicos y químicos del sistema y del material que impiden su extracción, como los presencia de ZnS y fósforo que está encapsulando los REE. La presencia de ZnS y fosfato en forma de tipo-monacita, fueron los causantes del encapsulamiento de los REE que impedían su liberación.

La lixiviación sin tratamiento preliminar genera rendimientos de lixiviación muy bajos, en el rango de 1.5-6 % en función del REE extraído; por lo tanto, este tipo de materiales debe ser pretratado, para poder lixiviar los REE, lo cual se asocia al encapsulamiento detectado en la caracterización.

La combinación de tratamiento térmico (800 °C por tres horas) para oxidar el sulfuro, y un pretratamiento para retirar los metales base y el ion fosfato con 5 M NaOH por tres horas a una temperatura de 95 °C, aumenta apreciablemente la extracción de REE (68 % Eu, 56 % Y, 77% Ce y 65 % Sm). Extendiendo el tiempo de pretratamiento con 5 M NaOH de tres a siete horas a 95 °C, la lixiviación es casi inmediata, logrando extracciones de Eu, Y, Ce y Sm de 90, 58, 71 y 90 %, respectivamente. En ambos casos, las mejoras en la lixiviación se atribuyen a la remoción del ion fosfato.

El ion pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) fue el mejor ligante para la extracción de REE, ya que su constante de estabilidad para los iones de los REE es del orden de $>10^{10}$. Con su máxima solubilidad de 0.1 M a pH 6, se lograron las máximas extracciones con matriz previamente pretratada.

CAPÍTULO 5.

Capítulo 5. Perspectivas

5.1 Apreciación del procedimiento para la extracción de REE.

La presente investigación se encuentra en el marco de la concientización y prevención de los desechos electrónicos. La obsolescencia programada juega un papel sumamente importante, ya que la generación de residuos en general es cada vez mayor (Binnemans et al, 2018). Específicamente para los REE contenidos en los televisores analógicos, es aún más alarmante, ya que estos desechos pasan primeramente por los recicladores informales (chatarreros) que recuperan el cobre que se encuentra en el yugo del televisor y el CRT se desecha a la basura, muchas veces destruyéndolo para su transporte y fácil manipulación exponiéndose a estos contaminantes además de exponer el suelo, el aire y el agua a contaminación por plomo y por los fósforos.

En esta investigación se realizó una pequeña contribución al manejo y recuperación de REE y también para recuperar el Pb de los CRT y desechar el vidrio completamente limpio y sin riesgos de contaminación (estos datos no se muestran en esta investigación). Para la recuperación de REE cabe hacer notar que es de una manera selectiva con el ion pirofosfato a pH casi neutro (6), temperatura y presión ambiente. Esta es una gran contribución ya que toda la información desde hace cuatro años a la fecha sólo se conocía la recuperación de REE de manera agresiva con ácidos y bases fuertes a condiciones de temperatura y presión elevadas para recuperarlos, dejando de lado la sustentabilidad ambiental. Además, con esta metodología, se podría alargar el tiempo de vida de las soluciones mediante la recirculación (ver Anexo VI).

Mi percepción del avance de esta nueva rama, comprendido dentro de la minería urbana, es que, en México, se pueden realizar tratamientos de alto nivel, ya que se poseen el conocimiento y las herramientas para lograrlo, siempre y cuando se cuente con el apoyo de los sectores públicos y privados.

5.2 Perspectivas y trabajo futuro.

Recientemente el uso del pirofosfato en la lixiviación in-situ con la aplicación de energía ultrasónica para la recuperación selectiva de los elementos de tierras raras (REE), proveniente de varios materiales de desecho, ha tenido resultados favorables para lograr extracciones de Gd, Pr y Fe superiores al 85 %. Estos resultados pueden atribuirse al hecho de que el ultrasonido crea radicales libres en medio acuoso, que promueven la recuperación selectiva de materiales magnéticos (Toache et al, 2019)

Esta alternativa se abre para la recuperación de REE provenientes de CRT de televisores analógicos. Se realizaron unas pruebas preliminares para corroborar esta hipótesis, no sin antes tratar de acercar las condiciones y composición del material de LCD y el material proveniente de los CRT; el material de LCD tiene una cantidad considerable de hierro que fomenta la formación del material magnético y la concentración de los elementos de tierras raras, mientras que, en los CRT, la cantidad de hierro es mucho menor relativa a la cantidad de Itrio y Cerio. Se prepararon lixivaciones con Pirofosfato de sodio a pH 3, compensando la falta de hierro metálico con 0.25 M Fe. Después de aplicar la energía ultrasónica, se logró separar la mayor parte de fosfato (97 %). Con esta alternativa incipiente se observa que se puede recuperar REE sin invertir en la tostación (ahorro de energía) y los pretratamientos con sosa caustica. Además, pensando en implementar el proceso a nivel industrial valdría la pena explorarla en el futuro próximo, como una opción más viable que los pretratamientos aplicados a la recuperación de REE provenientes de CRT, ver más detalle en el Anexo V.

5.3 Bibliografía.

- Aplan, F.F (1988) The processing of rare earth mineral. In Baustista, R. G. and Wong, M.M. (eds.), *Rare Earhs*, pp.15-34, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA
- Baldé, C.P.; Wang, F.; Kuehr, R.; Huisman, J. (2015) The Global E-Waste Monitor 2014; IAS-SCYCLE; United Nations University: Bonn, Germany, p. 74.
- Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.X.; Walton, A.; Buchert, M. (2013), Recycling of rare earths: a critical review, *Journal of Cleaner Production* 51, 1-22..
- Binnemans, K., Jones, P. T., Müller, T., & Yurramendi, L. (2018). Rare earths and the balance problem: how to deal with changing markets. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), 126-146.
- Brixner L, Abramson E (1965) On the luminescent properties of the rare earth vanadates. *J Electrochem Soc*, 112, 70–74. [https:// doi.org/10.1149/1.2423468](https://doi.org/10.1149/1.2423468)
- Catalano, A. (1981) Photoluminescence and optical absorption of Mg_3P_2 . *Thin Solid Films*, 83, L141-L145.
- Celep O., Alp I., Devenci H., Vicil M. (2009), Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(3), June, 707–713.
- Chen Z. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths* 29 (1), 1–6.
- CIA, “The solubility of rare earth element dialkylphosphates in water (CIA-RDP86-00513R001550810019-1)
- Comisión Europea. (2011). Programa Medioambiental de las Naciones Unidas y la Universidad de las Naciones Unidas, 2009, el Departamento de Energía de Estados Unidos, 2011.
- Cruz-Sotelo, S. E.; Ojeda-Benítez, S.; Jáuregui Sesma, J.; Velázquez-Victorica, K. I.; Santillán-Soto, N.; García-Cueto, O. R.; Alcántara, V.; Alcántara Concepción, P.C. (2017). E-Waste Supply Chain in Mexico: Challenges and Opportunities for Sustainable Management. *Sustainability*, 9(4), 503-519.
- De Michelis I, Ferella F, Varella E, Veglió F (2011), Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses, *Waste Management* 31, 2559–2568.
- European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (2017) Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Critical Raw Materials Factsheets
- Falconnet P (1989) Industrial strategy and economics of rare earths. In: Proceedings of the first workshop on the basic and applied aspects of rare earths (Venice, Italy, 26–27 Mayo, 1988). pp 19–31
- Felser, C., Köhler, J., Simon, A., Jepsen, O., Svensson, G., Cramm, S., & Eberhardt, W. (1988) Metal valence states in $Eu\ 0.7\ NbO_3$, $EuNbO_3$, and $Eu\ 2\ Nb\ 5\ O\ 9$ by TB-LMTO-ASA band-structure calculations and resonant photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 57(3), 1510.
- Gambogi J (2017) U.S. Geological survey, mineral commodity summaries: rare earths.
- Gschneidner, Jr., K.A., Beaudry, B.J. and Capellen, J. (1995) Rare earth metals. In *ASM Metals Handbook*, pp 720-732, ASM International, Metals Park, OH.

Goonan, T. G., Rare earth elements—End use and recyclability, Scientific Investigations Report 2011–5094, U. S. Geological Survey, 2011.

Gupta CK y Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton London New York Washington, D.C 2005. Pp

Hall, G. E. M., Vaive, J. E., & MacLaurin, A. I. (1996). Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 56(1), 23-36.

Heacock, M.; Kelly, C.B.; Asante, K.A.; Birnbaum, L.S.; Bergman, Å.L.; Bruné, M.N.; Buka, I.; Carpenter, D.O.; Chen, A.; Huo, X.; Kamel, M.; Landrigan, P.J.; Magalini, F.; Diaz-Barriga, F.; Neira, M.; Omar, M.; Pascale, A.; Ruchirawat, M.; Sly, L.; Sly, P.D.; Van den Berg, M.; Suk, W.A. (2016) E-Waste and Harm to Vulnerable Populations: A Growing Global Problem. *Environ. Health Perspect.* 124(5), 550–555.

Hedrick, J.B. (2003) *Rare Earths. U.S. geological Survey Minerals Yearbook 2003*, pp60.1-60.15, U.S. Department of the Interior, Washington, DC.

Innocenzi V, De Michelis I, Ferella F, Beolchini F, Kopacek B, Veglió F (2013), Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation, *Waste Manage.* 33(11), 2364–2371.

Jüstel T., Nikol, H., Ronda, C. (1998) "New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays". *Angew. Chem. Int. Ed.*,37: 3084 – 3103.

Kim, E., Osseo-Asare, K., 2012. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th–, Ce–, La–, Nd– (PO₄)–(SO₄)–H₂O at 25 °C. *Hydrometallurgy* 113–114, 67–78.

Koroshy J, Tiess G, Tukker A, Walton A (2015) Strengthening the European rare earths supply. Challenges and policy options. Final report of the European Rare Earths Competency Network (ERECN). European Commission, Brussels

López-Yañez A. (2019). Recuperación de In y Sn a partir de paneles LCD residuals usando citrate como agente complejante. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México.

Lapidus, G.T., Doyle, F.M. (2015a) Selective Thorium and Uranium Extraction from Monazite: I. Single-stage Oxalate Leaching", *Hydrometallurgy*, 154, 102-110

Lapidus, G.T., Doyle, F.M. (2015b) Selective Thorium and Uranium Extraction from Monazite: II. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants", *Hydrometallurgy*, 155, 161-167.

Lapidus, G.T.; Mosqueira, M. L. (1988), "Effect of Product Solubility on the Leaching Kinetics of Non-Porous Minerals", *Hydrometallurgy*, 20(1), 49-64.

Lee, C-H.; Hsi, C-S. (2002) Recycling of scrap cathode ray tubes, *Environ. Sci. Technol.* 36 (1), 69-75.

Lin, E.Y.; Rahmawati, A.; Ko, J-H.; Liu, J-C. (2018) Extraction of yttrium and europium from waste cathode-ray tube (CRT) phosphor by subcritical water, *Separation and Purification Technology* 192, 166–175.

Meyer, L.; Bras, B. (2011) Rare earth metal recycling. *IEEE International Symposium on Sustainable*

Systems and Technology (ISSST), IEEE, pp. 1–6, May 2011.

Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F. & Schröder, U. (2011) Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem*, 4(5), 566-579.

O'Driscoll, M. (1991) An overview of rare earth minerals supply and applications. In Siribumrungsukha, B., Arrykul, S., Sanguan Sai, P., Pungrassami, T., Sikong, L. and Kooptarnon, K. (eds.), *Proc. Int. Conf. Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses, Hat Yai, Thailand*, January, pp. 409-420, Prince of Songkla University, Thailand.

Önal, M. A. R., & Binnemans, K. (2019) Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder by selective sulfation roasting and water leaching. *Hydrometallurgy*, 183, 60-70.

Qin, W., Wei, Q., Jiao, F., Li, N., Wang, P., & Ke, L. (2012). Effect of sodium pyrophosphate on the flotation separation of chalcopyrite from galena. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22(3), 345-349.

Peelman S, Sun H.I, Sietsma J, Yang Y. (2014). Leaching of rare earth elements: past and present. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference.

Powell, J.E. (1961) Separation of rare earths by ion exchange. In Spedding, F.H. and Daane, A.H. (eds.), *The Rare Earths*, John Wiley, New York.

Powell, J.E. (1979) Separation chemistry. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.3, pp.81-110, North Holland, Amsterdam.

Puigdomenech I. (2004) *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*, Inorganic Chemistry, Royal Institute of technology, Stockholm, Sweden. Puigdomenech, I, *Chemical Equilibrium Software*, www.kemi.kth.se/medusa/

Raposo, C., Windmoller, C.C., Duraó Jr., W.A., (2003). Mercury speciation in "fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Manag.* 23, 879–886.

Ronda C. (1995), Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *J Alloys Compd* 225:534–538. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07065-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07065-2)

Ronda, C.R., Justel, T., Nikol, H., (1998). Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *J. Alloys Compd.* 275, 669–676. . [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00416-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00416-2)

Sabot, J.L. and Maestro, P. (1955) Lanthanides. In Kroschwitz, J.I. and Grant, M.H. (eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn, Vol.14, pp. 1091-1115, John Wiley, New York.

Schnoor, J. (2012) Extended producer responsibility for E-waste, *Environ. Sci. Technol.* 46 (15), 7927.

Segura-Bailón B. (2018). *Lixiviación y recuperación selectivas de cobre a partir de basura electrónica*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Ciudad de México.

Shin, H.Y., Park, H., Yoo, K.K., (2012). The effect of temperature on the leaching of monazite obtained from heavy mineral sands. *Geosyst. Eng.* 15 (2), 118–122.

Sovers O, Yoshioka T (1968) Fluorescence of trivalent-europium-doped yttrium oxysulfide. *J Chem Phys* 49:4945–4954. <https://doi.org/10.1063/1.1669982>

Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., & Retegan, T. (2015). Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy*, 156, 239-258.

United Nations University. StEP Launches Interactive World E-Waste Map. <http://unu.edu/media-relations/releases/step-launches-interactive-world-e-waste-map.html#info> (accesada el 21 de junio 2016).

Van Schaik, A., (2011). Closed Loops and Complexities in Materials Management and Recycling. StEP E-waste Summer School. Hoboken, Belgium. September 16. Expert Presentation.

Walawalkar, M.; Nichol, C.K.; Azimi, G. (2016) Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. *Hydrometallurgy* 166, 195-204.

Yoon, H-S.; Kim, C-J.; Chung, K.W.; Lee, J-Y.; Shin, S.M.; Lee, S-J.; Joe, A-R.; Lee, S-I.; Yoo, S-J. (2014) Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid of rare earth elements (REE) slag concentrated by pyrometallurgy from magnetite ore. *Korean J. Chem. Eng.* 31(10), 1766–1772.

Zhang K., Kleit A.N., Nieto, A., (2017) An economics strategy for criticality application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77, 899–915.

Anexo I. Minerales monacita, bastnacita y xenotínma.

Bastnasita.

La bastnasita, $(\text{REE,Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$, es un mineral de fluorocarbonato derivado del magma que contiene 65-75% en peso de REO y casi nada de torio. Bastnasita $[(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}]$, hidroxibastnasita $[(\text{Ce,La})\text{CO}_3(\text{OH,F})]$ y parisita $[\text{Ca}(\text{Ce,La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ están estrechamente relacionados. La bastnasita puede ser blanca pálida, tostada, gris, marrón, amarilla o rosada, con un brillo perlado. Por lo general, forma pequeños prismas redondeados hexagonales o cortos. La bastnasita se produce en venas de cuarzo que cortan esquistos micáceos y cuarcita en Burundi. Se encuentra en vetas que contienen fluorita y limaduras de brechas en arenisca pérmica, por ejemplo, en Nuevo México (Jackson y Christiansen, 1993)

El contenido de tierras raras de bastnasita es aproximadamente 70 % REO, principalmente de los elementos más ligeros. Bastnasite es la fuente principal de REO en el enorme depósito en Bayan Obo en China (800 millones de toneladas métricas [Mt]; 6 % REO) y en Mountain Pass, California, en los Estados Unidos (3.3Mt; 7.7 % REO). Además, la bastnasita es también el principal mineral REO en Bear Lodge (Wyoming), Brockman en Australia, Pocos de Caldas en Brasil, Thor Lake en Canadá y Karonge en Burundi. La bastnasita es químicamente susceptible a la intemperie, y esto hace que REO se disuelva y combine con los fosfatos disponibles.

Monacita

El mineral monacita es un fosfato, contiene principalmente cerio, tierras raras y torio $[(\text{Ce, La, Y, Th})\text{PO}_4]$. La resistencia de la monacita a la intemperie química y su alta gravedad específica son razones para su asociación con otros metales pesados químicamente resistentes como la ilmenita, la magnetita, el rutilo y el zircón. Debido a que la monacita es radiactiva (actividad alfa), sus granos han perdido su estructura cristalina debido al daño interno por las partículas alfa que surgen de la desintegración radiactiva. Los cristales de monacita son de color amarillo a marrón o marrón anaranjado con un brillo vítreo y resinoso o adamantino. Los granos de monacita son generalmente equivalentes a prismas con terminaciones en forma de cuña. Existen formas granulares y masivas (Long et al. 2010).

La monacita se encuentra en muchos ambientes geológicos. Los depósitos primarios de monacita han sido explotados como recursos de tierras raras en algunos casos. Entre ellos, destacan los casos en Van Rhyndorp y Naboomspruit (Estados del Sur), y en Bayan Obo (China). Los recursos de monacita más

importantes han sido los lugares de playa. Los depósitos aluviales, fluviales y eólicos han sido menos significativos. Los depósitos de arena de playa contienen, además de monacita, otros minerales pesados como ilmenita, rutilo y zircón. A veces, la monacita coexiste con depósitos de oro o estaño (Aplan 1988). Los depósitos de minerales pesados que contienen monacita se encuentran en grandes cantidades principalmente en Australia, Brasil, China, India, Malasia, Sudáfrica y los Estados Unidos. El contenido de tierra y la distribución individual de REE en monacita son variables, como también su contenido de torio, dependiendo de la ubicación (Hedrick 1985b, 1992). Por lo general, la monacita contiene aproximadamente 70 % de REO, y la fracción de tierras raras está constituida por 20-30 % de Ce_2O_3 ; 10-40 % de La_2O_3 ; cantidades significativas de neodimio, praseodimio y samario; y cantidades menores de disprosio, erbio y holmio. El contenido de itrio puede variar de un rastro a 5 % de Y_2O_3 , y el contenido de torio de 4-12 % es común. Cierta cantidad de uranio también está presente en la monacita.

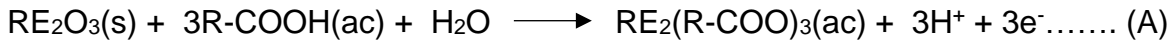
Xenotina.

Xenotina es un mineral de fosfato que contiene Y (YPO_4) aproximadamente 67 % de REO, principalmente de los elementos más pesados. Es de color marrón amarillento a marrón rojizo con un brillo vítreo a resinoso, ocasionalmente gris, rosa salmón e incluso verde. Por lo general, es un mineral accesorio en rocas ácidas y alcalinas, aunque se ha observado en esquistos de mica y gneises ricos en cuarzo. Xenotina puede confundirse fácilmente con circón debido a las similitudes en el hábito cristalino y la apariencia general. Sin embargo, no es tan duro como el circón y demuestra una escisión perfecta (100). Habiendo pasado por un proceso de meteorización, transporte y concentración similar al de la monacita, el xenotina coexiste con él en depósitos de placer, pero estos depósitos son relativamente pocos. Por lo general, el contenido de xenotina puede variar de 0.5 % a aproximadamente 5 % de la monacita presente. Se identificó una ocurrencia rara en la que la proporción de xenotina es tan alta como 50% en California (Sabot y Maestro 1995). Xenotina ocurre en los depósitos de casiterita de placer en Malasia y en ciertas arenas de minerales pesados australianos. La xenotina se produce también en los depósitos de casiterita de placer de Indonesia y Tailandia y en las arenas minerales pesadas de China, así como en las minas de estaño aluvial de Brasil (Highley et al.1988). Además de los tres minerales principales, hay varios otros minerales de tierras raras que son o podrían ser importantes para la recuperación comercial de tierras raras.

Anexo II. Diagramas de fracción vs. pH para el sistema EDTA, CH₃COO⁻, Cit³⁻ y gly⁻

Los ácidos carboxílicos y aminoácidos como agentes complejantes para estos elementos son una alternativa a los ácidos inorgánicos. Entre los agentes alternativos con posibilidades termodinámicas para formar complejos con cationes de las tierras raras se encuentran: CH₃COO⁻, EDTA, glicina y el Cit³⁻, entre otros.

Los complejos de tierras raras y ácido carboxílico a veces se denominan carboxilatos de tierras raras, ver reacción A.



En la Figura AI-1 se observan los diagramas de distribución de especies para el Eu e Y con la solución acuosa de 1M EDTA y CH₃COO⁻ respectivamente, con la combinación de estos iones, formando varios complejos, en un rango de 0-4 se forman Eu(HEDTA) y EU(CH₃COO)²⁺, es decir se forman múltiples complejos en este rango, aumentando las posibilidades de recuperar Eu y en un rango de 2-12.5 formando Eu(EDTA)⁻, para itrio se forman los complejos Y(CH₃COO)²⁺ en un rango de 0-2, mientras que en un rango de 2-13.8 se forma Y(EDTA).

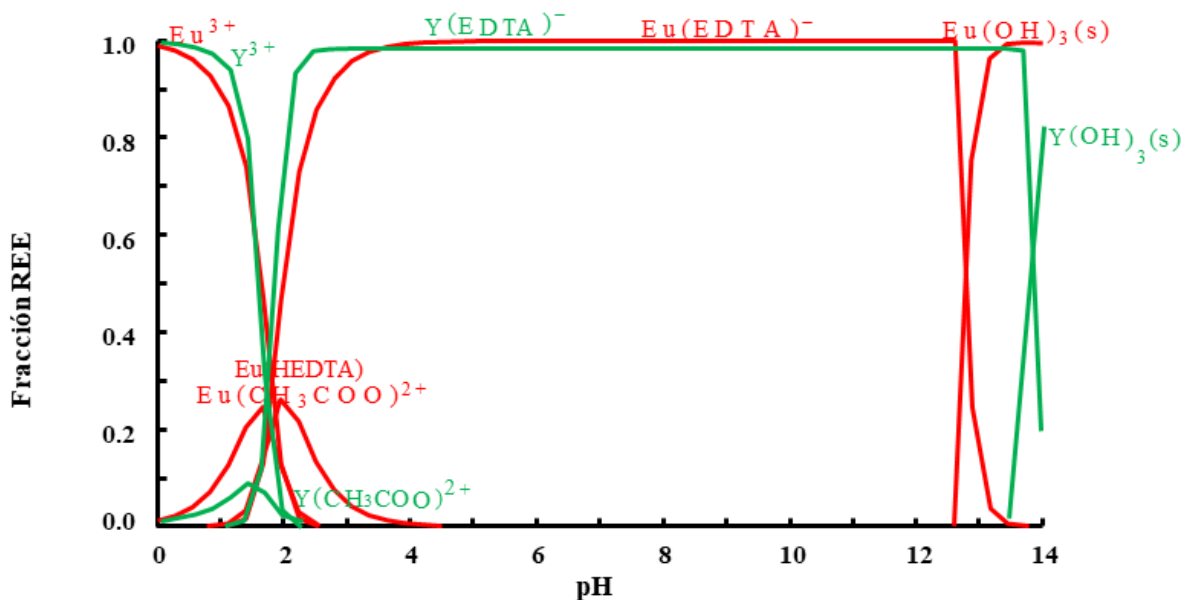


Figura AI-1. Diagramas de distribución de especies de Europio en soluciones acuosas de EDTA y ácido acético a 25 °C con las siguientes características: 1M CH₃COO⁻, 1M EDTA, 0.001M Eu³⁺, 0.001M Y³⁺.

El EDTA forma complejos de la forma general (reacción A1)



Seguendo el razonamiento de la combinación de varios acomplejantes, se realizó en análisis con el ion glicina (gly⁻) y CH₃COO⁻, formando varios complejos para Eu en un rango de pH de 0-8, los complejos son los siguientes: Eu(CH₃COO)₂⁺, Eu(Hgly)³⁺, Eu(CH₃COO)₂⁺ y Eu(CH₃COO)₃, para él Y, se formaron los siguientes complejos Y(CH₃COO)₂⁺, Y(CH₃COO)₂⁺ en un rango de pH 0-8 ver Figura All-2.

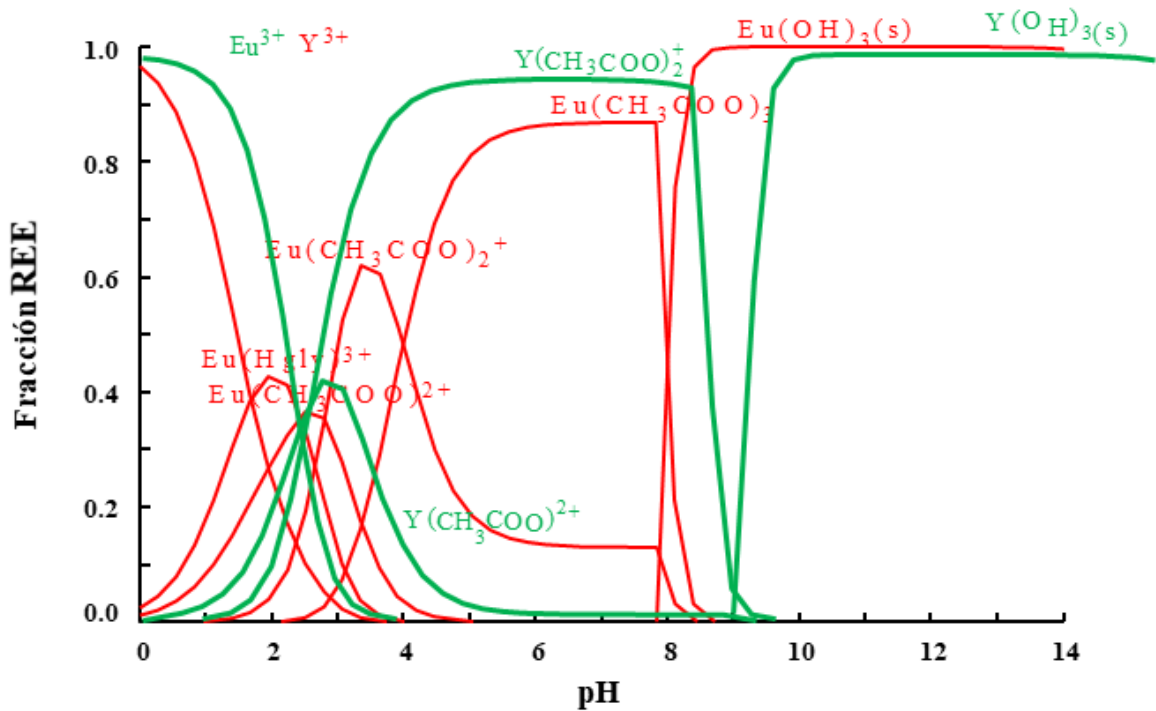
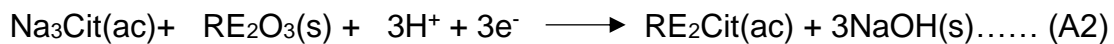


Figura All-2. Diagramas de distribución de especies de Itrio en soluciones acuosas de glicina y ácido acético a 25 °C con las siguientes características: 1M gly⁻, 1M CH₃COO⁻, 0.001M Eu³⁺, 0.001M Y³⁺.

Para el caso del ion citrato los diagramas presentan una ventana amplia del complejo Eu(cit) en un pH de 2-9 para Eu, mientras que para itrio se presenta en pH 2-10 el complejo Y(cit).



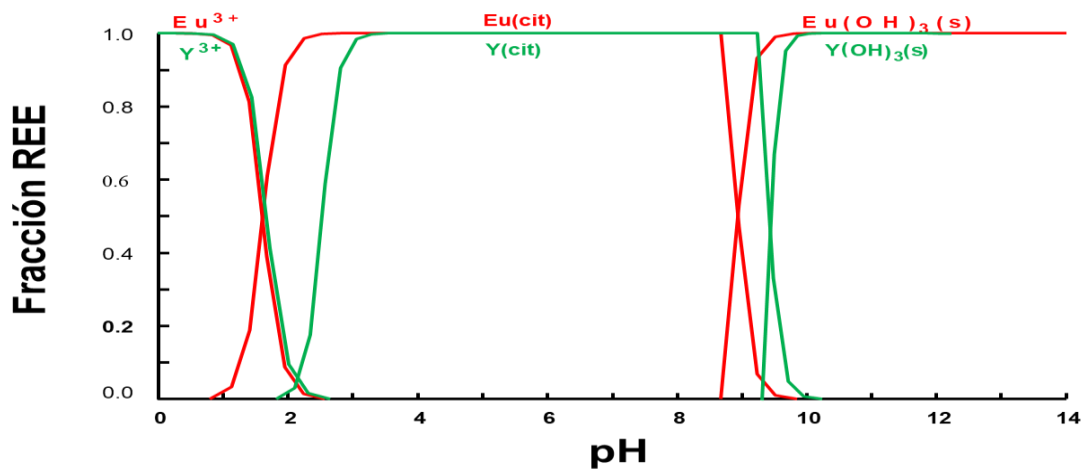


Figura AII-3. Diagramas de distribución de especies para Y^{3+} y Eu^{3+} como función de pH en el sistema Cit- H_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$ con las siguientes concentraciones: 1 M Cit^3 , 0.001 M Eu^{3+} y 0.001 M Y^{3+}

Aunque la predicción termodinámica indica que es una estrategia combinar complejantes, ya que se forma un mayor número de complejos con los REE en un rango de pH amplio, en la práctica la química del sistema no resultó beneficiosa para la extracción de los RRE.

Anexo III. Efecto del tiempo de hidroxilación

Se presenta el pretratamiento de hidroxilación, condiciones: 5 M NaOH a 1,2,3,4 y 7 horas a 95 °C a la matriz previamente calcinada a 800°C por tres horas y lixiviada con 0.1M de pirofosfato de sodio. En las Figuras AIII-1, 2 y 3, se observa que el pretratamiento 5 M de NaOH a 95 °C por siete horas logra remover en su totalidad el fósforo, evidenciando este fenómeno directamente en el aumento de la extracción de REE.

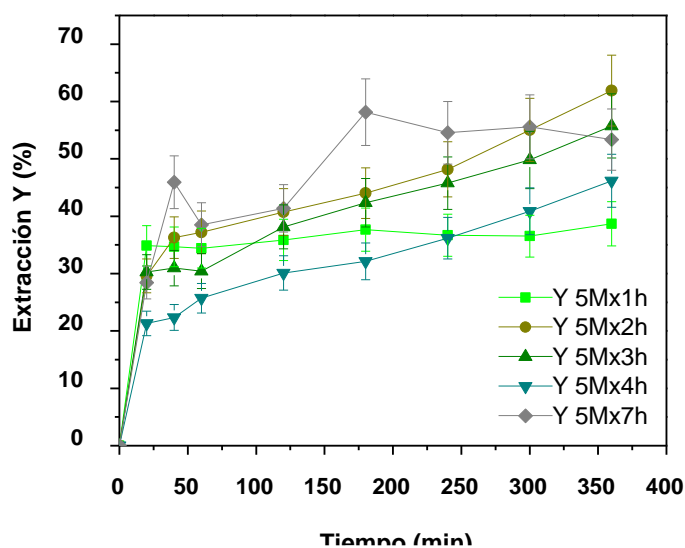


Figura AIII-1 Porcentaje de extracción de itrio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Calcinada a 800 °C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH a 1, 2, 3, 4 y 7 horas a 95 °C Condiciones: 5 g/L, 0.1 M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) pH 6 a temperatura ambiente.

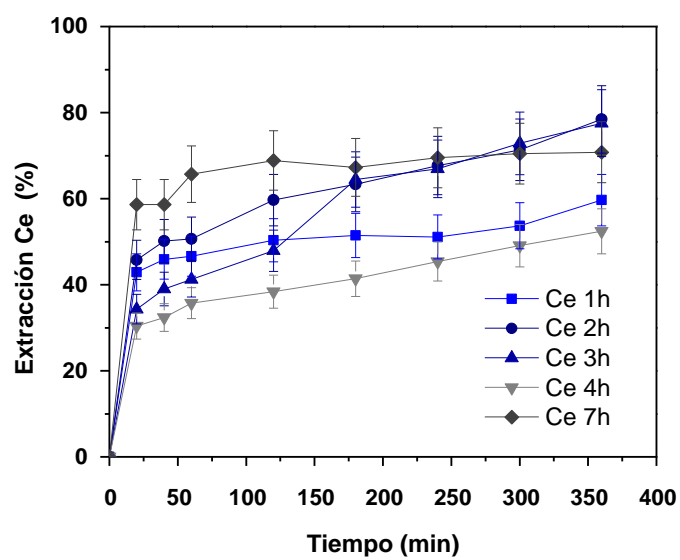
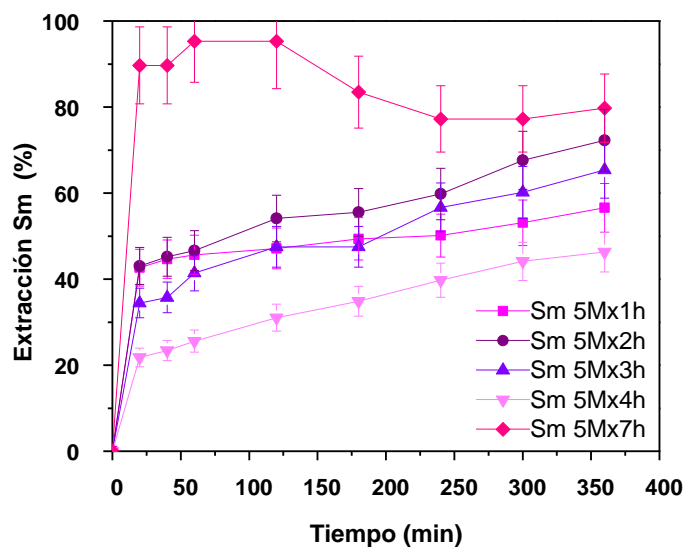


Figura AIII-2 Porcentaje de extracción de cerio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Calcinada a 800 °C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH a 1, 2, 3, 4 y 7 horas a 95 °C Condiciones: 5 g/L, 0.1 M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) pH 6 a temperatura ambiente.



AIII-3 Porcentaje de extracción de samario vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Calcinada a 800 °C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH a 1, 2, 3, 4 y 7 horas a 95 °C Condiciones: 5 g/L, 0.1M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) pH 6 a temperatura ambiente.

Anexo IV. Comparativo de dos principales complejantes: citrato de sodio y pirofosfato de sodio para la extracción de REE.

Después de probar con los cinco quelantes, se decidió seguir las pruebas con: el ión citrato (Cit^{3-}) y el ión pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), por ser los que tuvieron mejores resultados.

Se realizaron pretratamientos térmicos con las siguientes condiciones: 800 °C por tres horas a la matriz, observando mejoras en la extracción en las lixiviaciones con el ion Cit^{3-} de 0.85 a 3.5% respectivamente con el tratamiento térmico y para el ión pirofosfato de 1.5 a 20% respectivamente en los primeros minutos de la lixiviación, (Figura Anexo IV-I).

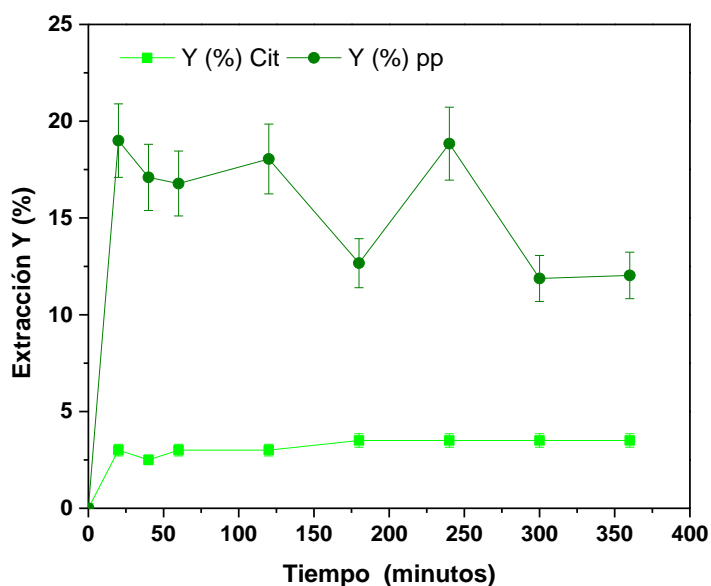


Figura A IV-I. Porcentaje de extracción de itrio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un tratamiento térmico previo a 800 °C por tres horas. Condiciones: 5 g/L, 0.1 M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) y 1 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a pH 6 temperatura ambiente.

Aún con el tratamiento térmico, las extracciones son bajas, siendo mejores las extracciones con el pirofosfato entonces, aunque ya se oxidó la gran cantidad de ZnS a óxidos y esto mejoro en las lixiviaciones, aún no es suficiente. El estudio de luminiscencia evidencia la presencia de un sólido de tipo-monacita $\text{REE}(\text{PO}_4)$ y se recurre a un tratamiento químico para remover el PO_4^{3-} . Este tratamiento químico consiste en un tratamiento con 5 M NaOH por tres horas a 95 °C.

En la Figura AIV-II se observa el resultado de la extracción de Eu e Y con un tratamiento previo de 5 M NaOH a 95 °C por tres horas. Otra vez observando que

mejoran las extracciones para ambos quelantes, pero sin extracciones superiores al 50% que es lo que busca en una lixiviación selectiva. Con este pretratamiento de NaOH concentrado se observa que se extrajo europeo, además de Y, indicando que se están removiendo los compuestos causantes de la refractariedad.

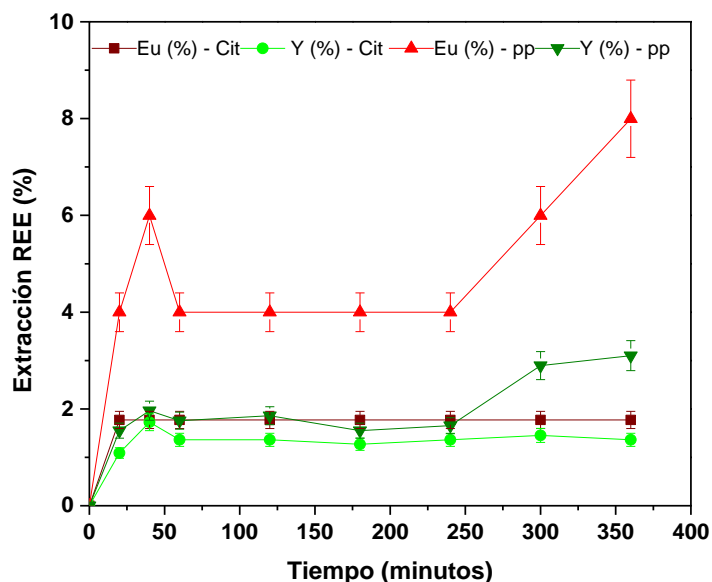


Figura. AIV-II. Porcentaje de extracción de europio e itrio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT, con un tratamiento químico de 5M NaOH por tres horas. Condiciones de la lixiviación: 5 g muestra original por litro en 0.1 M pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) y 1 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a temperatura ambiente y pH 6.

Se realizaron lixiviaciones con las mismas condiciones para la matriz, es decir tostación a 800 °C por tres horas, seguido de un pretratamiento con 5M NaOH por tres horas a 95 °C. Con 0.1 M de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ o 1 M Cit^{3-} a pH 6 a temperatura y presión ambiente, como se puede observar en la Figura AIV-III, la mayor extracción para Eu e Y fue con el $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - evidenciando la afinidad del ion pirofosfato para los REE. Aunque la termodinámica predice que ambos ligandos Cit^{3-} y $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ son complejantes afines para REE, en la práctica aun removiendo la refractariedad con los tratamientos térmico y químico, para el caso del extractante Cit^{3-} , no mejora la extracción.

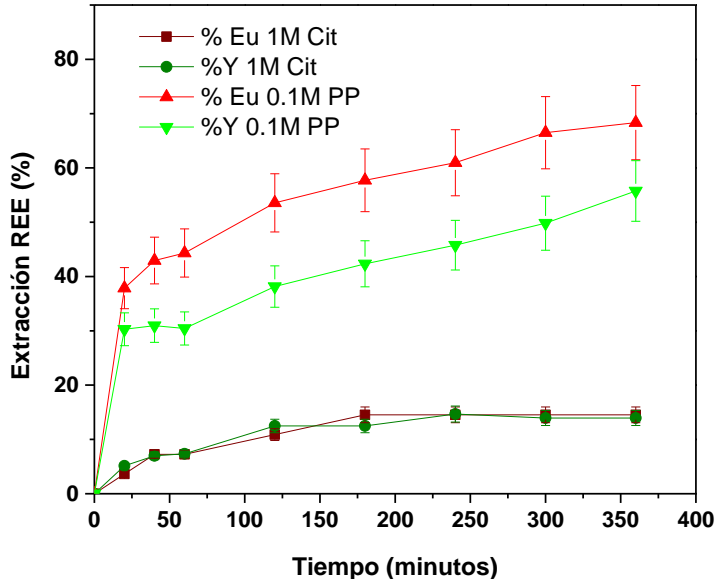


Figura AIV-III. Porcentaje de extracción de europio e Itrio vs. tiempo, a partir de la matriz de tierras raras de los CRT. Calcinada a 800 °C por tres horas seguido de un pretratamiento de 5 M NaOH por 3 horas a 95 °C Condiciones: 5 g/L, 0.1 M Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) o 1 M Na_3Cit , pH 6 a temperatura ambiente.

La especie complejada y su constante de equilibrio que se está formando a las condiciones de lixiviación (concentración del quelante y pH), influye directamente en la extracción; en el caso del pirofosfato es mayor que la constante para el citrato. En la Figura AIV-IV se observa un diagrama de distribución de especies del ion pirofosfato en todo el rango del pH, observando que la especie que predomina en pH 6 (condición de lixiviación en esta investigación) es $\text{H}_2\text{O}_2\text{P}_7^{2-}$, mientras que para el ion citrato se está formando mayoritariamente $\text{H}(\text{Cit})^{2-}$. Esto está directamente relacionado con la extracción y afinidad de estos dos quelantes hacia los REE.

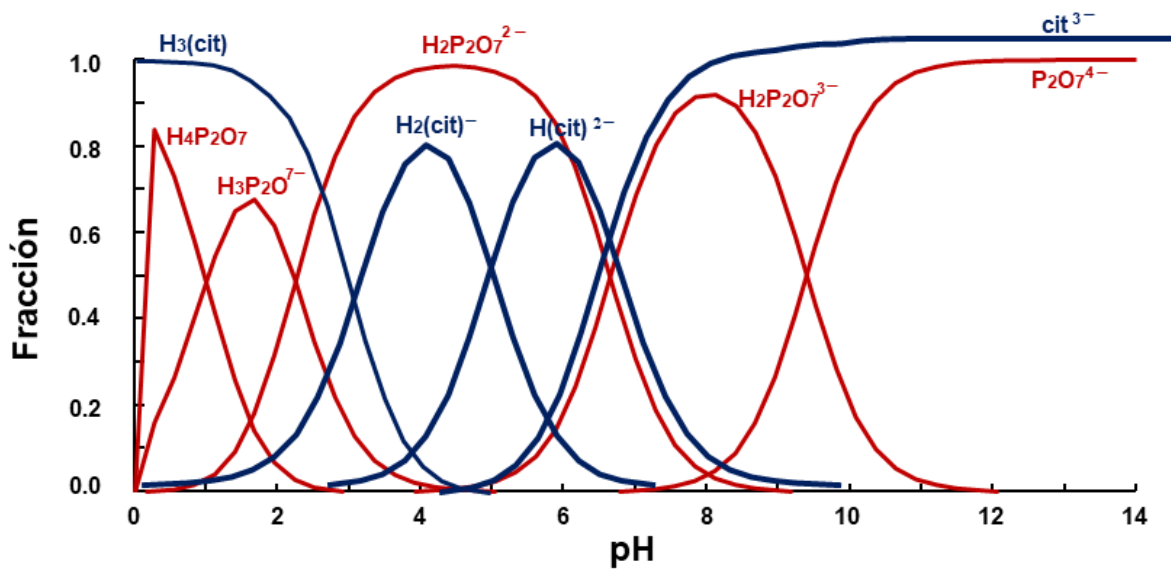


Figura AIV-IV. Diagramas de distribución de especies para $P_2O_7^{4-}$ y Cit^{3-} con las siguientes concentraciones: 0.1 M $P_2O_7^{4-}$ y 1M Cit^{3-} 0.0001 M Eu^{3+} , 0.001 M Y^{3+} , 0.0002 Ce^{3+} y 0.0001 Sm^{3+} .

Anexo V. Lixiviación con sonda ultrasónica (US)

Se realizó una lixiviación in-situ con un Procesador ultrasónico Hielscher UP200S en las siguientes condiciones: 0.1 M pirofosfato de sodio, pH=3 a temperatura y presión ambiente, se agregó 0.25 M Fe metálico para promover que el material magnético atraiga los REE, porque a diferencia del material de LCD, la matriz de CRT proveniente de los televisores analógicos contiene una cantidad mínima de Fe (0.24 %). Se aplicó la energía ultrasónica durante tres horas, tomando muestras cada hora, ver Figura AV-1.

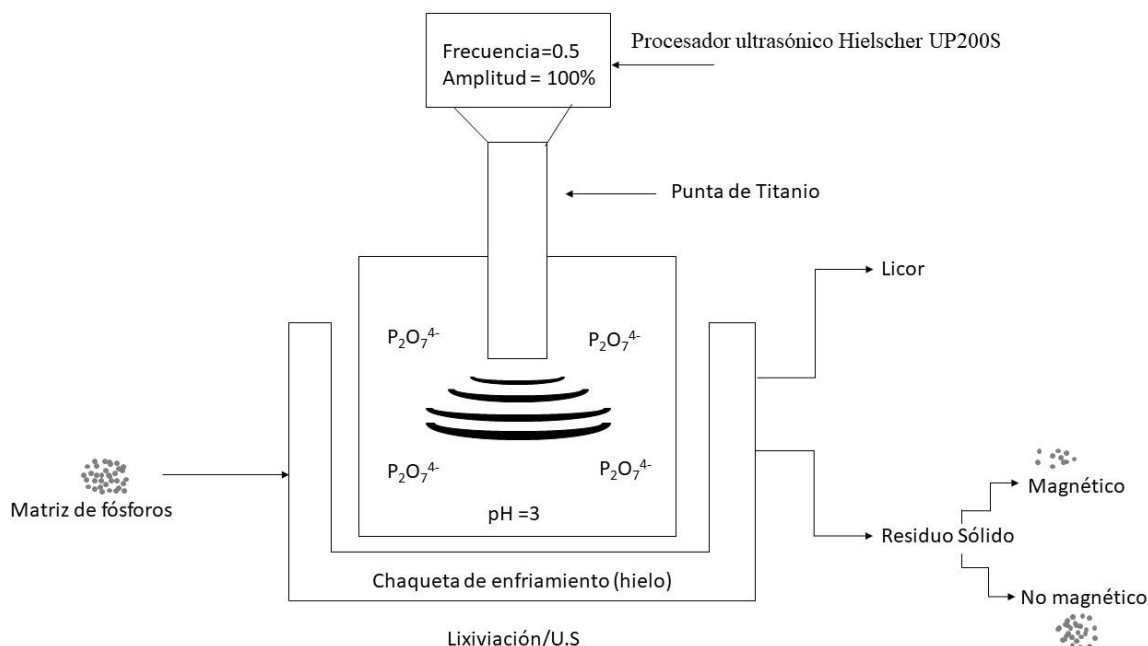


Figura AV-1. Diagrama del proceso de lixiviación in situ con sonda ultrasónica.

Se formó un material magnético (adherido al agitador magnético) y el resto del material, que no presenta características magnéticas se denomina material No magnético. Se realizó una digestión para determinar la presencia de los REE y P, principalmente en cada uno de los residuos.

Hay varios fenómenos que mencionar en este experimento. En la lixiviación de la matriz se disolvió casi en su totalidad el P (97 %). Mientras que en el material no magnético se encuentra el 80 % del Eu, 77 % del Y y 63 % del Ce y 100 % de Sm. En el material magnético se concentró el Eu con 19 % e Y con 23 % y el resto de P con 3 %, ver Tabla AV-1.

Tabla AV-1. Resultados del análisis de MP-AES para material magnético y no magnético.

Elemento	Residuo Magnético		Residuo No Magnético		Licor de Lixiviación	
	mg	%Extracción	mg	%Extracción	mg	%Extracción
Eu	4.21	19	17.5	80	0.06	1
Y	67.8	23	230	77	0.47	0
Ce	0	0	0.151	63	0.09	37
Sm	0	0	0.763	100	0	0
P	0.516	3	0.0209	0	17.98	97

Estos resultados son preliminares, pero valdría la pena seguir investigando por la disminución de las etapas de tostación y hidroxilación para eliminar los sulfuros y fósforos que impiden la recuperación de REE en un proceso a futuro.

Anexo VI. Proceso propuesto para la recuperación de REE desde los CRT de televisores analógicos.

Los recientes cambios económicos y políticos y la necesidad de una sociedad sostenible han centrado la atención hacia la recuperación potencial de REE de varios productos al final de su vida útil.

Los procesos hidrometalúrgicos siguen siendo uno de los principales métodos de elección para la recuperación de REE con alta pureza de materiales complejos. Algunas desventajas son las grandes cantidades de productos químicos necesarios y el volumen de desechos secundarios producidos pueden minimizarse mediante pasos efectivos de desmantelamiento y preconcentración del material. Los enfoques hidrometalúrgicos para baterías, fósforos e imanes son similares. Se necesita un paso de lixiviación para llevar los metales a la solución, seguido de la separación de REE mediante precipitación o extracción con solventes. El primero generalmente se realiza con ácido oxálico, que es más sencillo, pero conduce a una menor pureza del producto final y también produce un precipitado REE mixto. Se obtienen purezas más elevadas usando extracción con solventes en múltiples etapas, previa a la precipitación. Si bien se pueden lograr purezas muy altas combinando esta técnica con la de intercambio iónico, esto rara vez se usa en la separación inicial debido a los costos y la dificultad del escalamiento. Por tales razones, este método es principalmente adecuado para la purificación y el refinado.

La desventaja principal de aplicar el proceso anterior a los CRT y otros fósforos es la presencia de elevadas cantidades de metales base, especialmente el zinc, que simultáneamente se disuelven y precipitan en el mismo medio y con los mismos agentes. Además, esto dificultaría la purificación, agregando varias operaciones unitarias adicionales a la planta.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de flujo propuesto, con cuatro etapas principales, dos de pretratamiento: tratamiento térmico y tratamiento químico, seguido por las de lixiviación y precipitación. Se propone recircular el licor lixivante, después de la precipitación de $RE(OH)_3$; la corriente 16 contiene $P_2O_7^{4-}$, NaOH y H_2O . Por otro lado, se podría recircular la corriente 17, que proviene del tratamiento químico, después de haber precipitado los iones fosfato con ion férrico y el óxido de zinc (subiendo el pH a 11); dicha solución puede recircular nuevamente al

tratamiento químico. Este proceso propuesto tiene la finalidad de recuperar REE y contribuir en la demanda de REE de una manera sostenible.

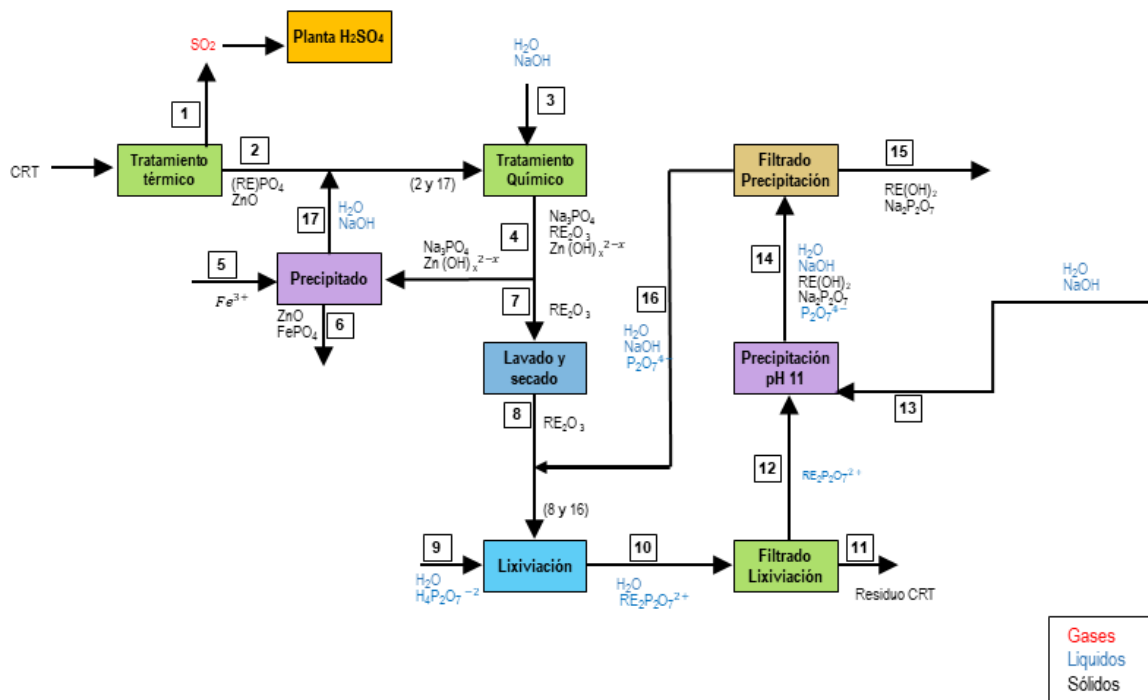


Figura VI-I. Esquema de flujo propuesto de recuperación de REE desde CRT de televisores analógicos, con recirculación de licor lixiviante y solución de NaOH.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00081

Matrícula: 2161801932

CARACTERIZACIÓN Y EXTRACCIÓN SELECTIVA DE LOS ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS CONTENIDOS EN LA BASURA ELECTRÓNICA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 13 del mes de febrero del año 2020 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ
DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ
DR. RENE ANTAÑO LOPEZ
DRA. ANA MARIA BOLARIN MIRO
DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LIZET ALVARADO HERNANDEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



LIZET ALVARADO HERNANDEZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALVA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ

VOCAL

DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ

VOCAL

DR. RENE ANTAÑO LOPEZ

VOCAL

DRA. ANA MARIA BOLARIN MIRO

SECRETARIA

DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ