

Caracterización de Pantallas LCD para Recuperación de Metales Estratégicos: In y TR (Tierras Raras)

Characterization of LCD Screens for Recovery of Strategic Metals: In and TR (Rare Earths).

A.D. Toache^{a,*}, A.M. Bolarín^a, F. Sánchez^a, G.T. Lapidus^b

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa, 09340, CDMX, México.

Resumen

La chatarra electrónica ha aumentado, representado un problema ecológico grave. Empero, las pantallas de cristal líquido (LCD), contienen elementos importantes como las tierras raras (TR), cuyo agotamiento y las pocas reservas que existen, hacen necesario buscar alternativas que permitan disponer de estos elementos. En este trabajo, se reporta la preparación de una muestra representativa de pantallas LCD provenientes de aparatos electrónicos en desuso, para su caracterización química y física, con objeto de determinar la presencia de TR e In. El tamaño de partícula de las pantallas LCD se redujo mediante molienda mecánica y se separó por tamaños de partícula. Este material se analizó mediante D-RX, FRX y MEB. Posteriormente, cada tamaño de partícula se digirió con agua regia, a 80 °C durante 120 minutos con agitación constante; los licores obtenidos se analizaron por ICP para cuantificar el contenido metálico. Los valores más altos para In y TR se encontraron en la fracción de tamaño más pequeña (-325 mallas).

Palabras Clave:

Caracterización, Residuo LCD, Tierras Raras, Indio.

Abstract

Electronic scrap has increased, representing a serious ecological issue. However, liquid crystal displays (LCD) contain strategic elements, such as rare earths (TR), whose depletion and scarce reserves oblige the search for alternatives to increase the availability of these elements. This work presents the preparation and characterization of a representative sample from electronic scrap LCD screens, Chemical and physical methods were employed to determine the presence of TR and In. The particle size of the LCD screens was reduced by mechanical grinding and separated by particle sizes. The ground material was analyzed by XR-D, XR-F and SEM. Subsequently, each different particle size powder was digested with aqua regia, at 80 °C for 120 minutes with constant stirring; and the liquors obtained were analyzed by ICP to quantify the metallic content. The highest values for In and TR were found in the smallest (-325 meshes) size fraction.

Keywords:

Characterization, LCD Waste, Rare Earth Oxides, Indium.

1. Introducción

En el mundo se producen más de 50 millones de toneladas de residuos electrónicos y eléctricos al año, resultado de la rápida innovación y de la reducción de costos de las nuevas tecnologías; de estos residuos sólo el 20% se recicla formalmente lo que genera problemas ambientales como la contaminación del suelo y del agua, además de contener elementos cancerígenos en su composición, lo que genera

problemas a la salud de los seres vivos (Machete, 2017). Aunado a esto, es importante mencionar los efectos que tienen los productos electrónicos en el cambio climático, pues cada producto producido genera una huella de carbono; por ejemplo, la producción de una tonelada de computadoras portátiles representa la emisión de 10 toneladas de CO₂ al ambiente. Dicha emisión se genera principalmente durante la producción, es decir desde la extracción y obtención de la materia prima hasta antes de que los consumidores usen el

*Autor para la correspondencia: astrid.toache@gmail.com

Correo electrónico: astrid.toache@gmail.com (Astrid Delfina Toache Pérez), anabolarin@msn.com (Ana Ma. Bolarín Miró), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez De Jesús), gtil_2000@yahoo.com (Gretchen Terri Lapidus Lavine)

producto. Los altos niveles de emisión obligan a reutilizar o recuperar los elementos estratégicos que ya se encuentran, hasta cierto punto, más accesibles para la generación de nuevos y novedosos productos, disminuyendo así, la contaminación del agua y del suelo, los problemas de salud que generan las sustancias tóxicas de esta chatarra electrónica y la emisión de CO₂ (World Economic Forum, 2019).

Una de las estrategias para disminuir el impacto ambiental es el reciclaje de las pantallas de cristal líquido, LCD, que están relacionadas con la mayoría de los aparatos electrónicos (computadoras, televisores, celulares, tabletas, etc.) (Salhofer, Spitzbart, & Maurer, 2011), pues desplazaron a las pantallas de tubos de rayos catódicos (CRT), al ser una tecnología que permite mejorar el brillo, el contraste, la pureza de color y la resolución; al mismo tiempo se reduce costos, peso, volumen y consumo de energía eléctrica, lo cual se logra utilizando elementos de tierras raras e indio principalmente (Ballato, Lewis, & Holloway, 1999) (Yang, Retegan, & Ekberg, 2013).

Cabe destacar que actualmente dichos elementos se encuentran clasificados como críticos, pues existe escasez de ellos en la naturaleza y, además, son indispensables para la generación de nuevas tecnologías. Aunque los elementos de TR y el In son utilizados en volúmenes bajos para la producción de los aparatos electrónicos, el desarrollo anticipado de las tecnologías de energía limpia aumentará sustancialmente la demanda mundial (U.S. Department of Energy, 2010). Ante este panorama, resulta preponderante el desarrollo de estudios enfocados en la recuperación de elementos estratégicos. En este trabajo se realiza la caracterización de una muestra representativa de pantallas LCD para determinar la cantidad de elementos de TR e In que pueden ser recuperadas para su uso en nuevas tecnologías.

2. Metodología

2.1. Obtención de la muestra de pantallas LCD

Se realizó un acopio de pantallas LCD provenientes de aparatos electrónicos en desuso tales como televisores, computadoras, celulares, tabletas y cámaras fotográficas. El primer paso fue dismantelar los aparatos electrónicos para separar las partes electrónicas, plásticas, metálicas y la pantalla LCD, siendo este último el material de interés para esta investigación (Figura 1).

Las pantallas LCD tienen diferentes componentes, entre ellos se incluyen dos bastidores externos, filtros polarizados (uno horizontal y otro vertical), una guía de luz, una película óptica, una barra de iluminación con diodos emisores de luz (LED's) y el módulo LCD (Figura 2).

Un segundo paso consistió en disminuir el tamaño de partícula de las pantallas LCD sin polarizado, primero rompiendo el cristal en tamaños entre 1 y 3 cm. Posteriormente se pulverizó mecánicamente en un mortero de ágata durante 30 minutos. El polvo obtenido mediante molienda se separó por tamaños de partícula utilizando los siguientes tamices (USA Standard Testing Sieve): +60 (+250 μm), -60+120 (-250 μm +125 μm), -120+200 (-125 μm +75 μm), -200+270 (-75 μm +53 μm), -270+325(-53 μm +45 μm) y -325 mallas (-45 μm).



Figura 1: Desmantelamiento de aparatos electrónicos, para la obtención de pantallas de cristal líquido (LCD).



Figura 2: Componentes de las pantallas LCD (Shenzhen Ok Smart-Lcm Photoelectric Co, 2019).

2.2. Caracterización

Las pantallas LCD se caracterizaron según su tamaño de partícula, con la finalidad de determinar el tamaño óptimo para la recuperación de los elementos de tierras raras (TR) e indio (In). La primera etapa de caracterización utilizó un difractómetro de rayos X (XRD) marca INEL, modelo Equinox 2000; el equipo posee un detector curvo que es capaz de medir todos los picos de manera simultánea. El tiempo de análisis fue de 30 minutos, a temperatura ambiente (25°C), con radiación de CoK α 1 ($\lambda=1.7890100\text{\AA}$) en un rango de 2theta desde 10° hasta 80° (Figura 3). Los difractogramas muestran un material amorfo, lo cual es atribuido a que el componente principal de las pantallas LCD es vidrio, y no hay una diferencia notable entre los diferentes tamaños, con excepción del tamaño de -325 mallas, en donde se observa un pico ubicado entre 50° y 55°, el cual es característico del hierro (Fe) metálico. Lo anterior indica que los tamaños más pequeños contienen porciones detectables de hierro metálico.

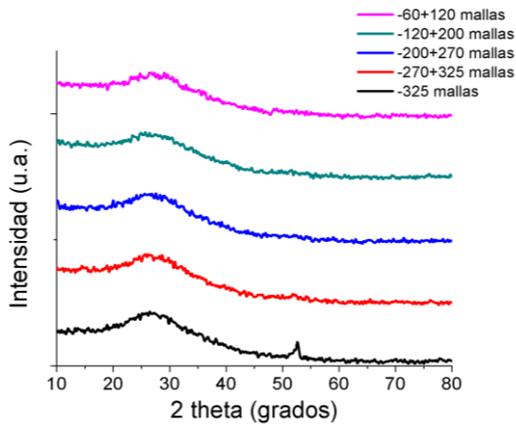


Figura 3: Difractogramas de los polvos con diferentes tamaños de partícula, obtenidos al triturar pantallas LCD, -325, -270+325, -200+270, -200+120, -120+60 mallas.

El análisis de Fluorescencia de Rayos X (F-RX) se realizó sobre el polvo con tamaños de partícula de -325 mallas, en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca Bruker, modelo S2 PUMA, donde se observa que la mayoría de los elementos presentes en el polvo de pantalla LCD se encuentran en forma de óxidos (Tabla 1), principalmente óxido de aluminio y estroncio. Se encontró además un porcentaje de óxido de indio y estaño, también conocido como ITO, que es un material semiconductor transparente ampliamente empleado en la industria y tecnología optoelectrónica (Valencia, Moreno & Ardila, 2006).

Tabla 1: Concentración de los óxidos presentes en el polvo de pantalla LCD con tamaño de partícula -325 mallas (Fluorescencia de Rayos X).

Compuesto	Concentración %
Al ₂ O ₃	33.3
SrO	28.9
CaO	24.9
Fe ₂ O ₃	6.0
SnO ₂	2.1
BaO	2.0
Cr ₂ O ₃	1.4
In ₂ O ₃	1.1
MoO ₃	0.2
CuO	0.1

Posteriormente, se realizó un análisis mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL modelo IT 300. Las micrografías de los polvos provenientes de pantallas LCD, con distintos tamaños de partícula obtenidos mediante molienda y tamizado, se muestran en la Figura 4; en todas las imágenes se observa que las muestras se caracterizan por tener partículas de forma irregular, relacionado con el tipo de fractura al ser un material frágil.

En la micrografía correspondiente al polvo con tamaño de partícula +60 mallas (Figura 4a) es posible observar una partícula del vidrio denominado transistor de película delgada (Thin-film transistor o TFT por sus siglas en inglés), que es una parte principal de la pantalla LCD. Adicionalmente, se realizó un análisis elemental EDS (Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X), revelando un elevado contenido de indio, carbono y silicio, con porcentajes en oxido de 53.6%, 17.4% y 14.6% respectivamente (Figura 5a). Por otro lado, el análisis EDS para el polvo con tamaño de partícula más fino (-325 mallas) (Figura

5b) muestra la presencia de hierro (71%), terbio (3.1%), aluminio (2.3%) y europio (0.2%).

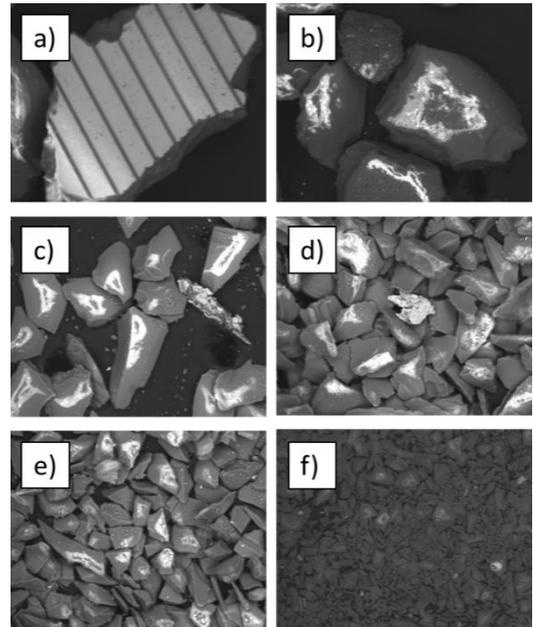


Figura 4: Micrografías MEB del polvo de pantalla LCD; con diferentes tamaños de partícula: a) +60 mallas, b) -60 +120 mallas, c) -120 +200 mallas, d) -200 +270 mallas, e) -270 +325 mallas, f) -325 mallas, con magnificación de 200X.

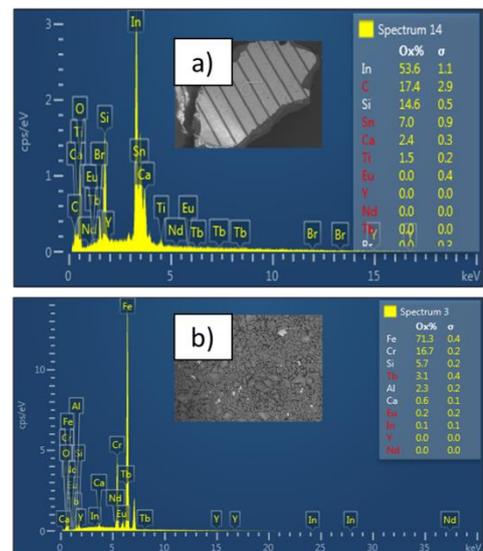


Figura 5: Espectros EDS de polvos de pantalla LCD; con distinto tamaño de partícula a) +60 mallas y b) -325 mallas.

Con base en los resultados obtenidos del análisis EDS, se llevó a cabo un análisis mediante mapeo de rayos X a las dos muestras de polvo con tamaños de partícula de +60 y -325 mallas, con la finalidad de determinar el tamaño que revela una mayor presencia de elementos de TR y de indio. Pues tal como se mencionó, su recuperación resulta de gran interés por su alto valor tecnológico y escasez. En la Figura 6a se aprecia la gran cantidad de indio que está presente en el vidrio TFT y menor cantidad de elementos de TR como terbio (Figura 6d), neodimio (Figura 6e) y europio (Figura 6f).

Del mismo, se realizó un mapeo de rayos X al polvo con tamaño de partícula -325 mallas, en el cual, a diferencia de los elementos presentes en el tamaño +60 mallas, se detectó una mayor cantidad de elementos de TR (Figura7): terbio (d),

neodimio (e), europio (f), praseodimio (g), gadolinio (h) y erbio (i), además de la presencia de hierro (c), aluminio (b) e indio (a). Todos estos elementos están distribuidos homogéneamente en la muestra.

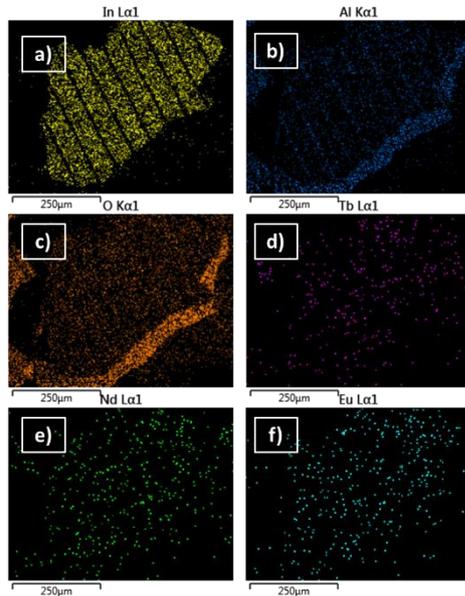


Figura 6: Mapeo de rayos X realizado al polvo de pantalla LCD tamaño +60 mallas, distribución de elementos químicos: a) indio, b) aluminio, c) oxígeno, d) terbio, e) neodimio, f) europio.

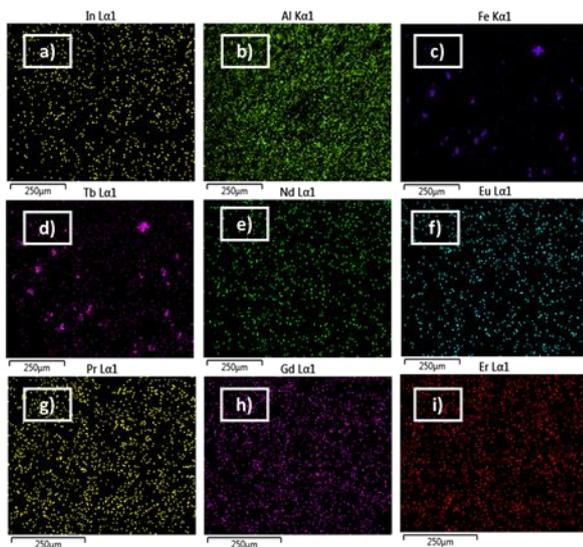


Figura 7: Mapeo de rayos X realizado al polvo de pantalla LCD tamaño -325 mallas, distribución de elementos químicos: a) indio, b) aluminio, c) hierro, d) terbio, e) neodimio, f) europio, g) praseodimio, h) gadolinio, i) erbio

Para determinar cuantitativamente los elementos que se encuentran en las pantallas LCD, se realizó un análisis químico por medio de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), en un equipo marca Perkin Elmer OPTIMA 3000XL. Para poder efectuar este análisis, primero se digirieron 3 gramos de los tamaños -325 mallas y +60 mallas del polvo de pantalla LCD, utilizando 120 ml de agua regia (HCl:HNO₃, 3:1) a 80°C de temperatura y con agitación magnética constante durante 120 minutos. De acuerdo con los resultados, es notable que, a menor tamaño de partícula, la presencia de los elementos de TR e indio es aproximadamente 3 veces mayor en el polvo de tamaño -325 malla que el de +60 malla para el caso de algunos elementos de TR (Eu y Nd) y del

Fe. De igual manera, para tamaños de partícula más grandes, el contenido de Er, Pr, Gd e In es prácticamente nulo (Tabla 2). Además, algunos autores señalan que el proceso de lixiviación de los elementos de TR se optimiza al utilizar tamaños de partícula inferiores a 74µm (-200 malla) (Yang, Zhang, & Fang, 2014) (Yanfei, Zongyu, Xiaowei, Li, & Yingying, 2015), justificando plenamente la disminución del tamaño para futuros procesamientos.

Tabla 2: Contenido de los elementos presentes en los polvos de pantalla LCD con tamaños de partícula -325 y +60 mallas (Datos obtenidos de los licores de la digestión de los polvos y analizados en ICP).

Elemento	Concentración mg/kg	
	-325 mallas	+60 mallas
Eu	8.8	3.1
Nd	32.0	12.6
Pr	16.0	0.0
Y	10.0	2.3
Er	477	70.6
Gd	50.7	8.5
Tb	1.6	0.4
Fe	2827	910
Zn	8.5	2.0
Sn	835	210
In	2422	202

3. Conclusiones

Con base en la caracterización realizada a los polvos de pantalla LCD, con diferentes tamaños de partícula (+60, -60+120, -120+200, -200+270, 270+325 y -325 mallas), es posible afirmar que dichas pantallas contienen elementos de TR e indio en concentraciones que resultan de gran interés para su recuperación por métodos amigables con el medio ambiente y, su uso posterior en tecnologías novedosas. La mayor concentración de elementos detectada mediante el mapeo de rayos X sobre el polvo con tamaños de partícula pequeños, -325 mallas, permiten visualizar que la recuperación puede ser más eficiente, como consecuencia de dos aspectos: las TR y el indio quedan más expuestos y adicionalmente, se generará una mayor superficie de contacto entre las partículas y los reactivos utilizados para la recuperación de los elementos de interés.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado parcialmente gracias al apoyo de CONACyT, al AACTyM y al Instituto de Metalurgia de la UASLP en particular al Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y a la Dra. Rosa Lina Tovar Tovar.

Referencias

- Ballato, J., Lewis, J., & Holloway, P., 1999. Display Applications of Rare-Earth Doped Materials. MRS meeting Fall, Septiembre 1999, pp. 51-56.
- Machete, F., 2017. Environmental health risks associated with e-waste exposure in Badplaas, Carolina and Elukwatini landfills, Republic of South Africa. African Journal of Science, Technology, Innovation and Development, Vol. 9, No. 6, pp. 679-684.
- Salhofer, S., Spitzbart, M., & Maurer, K., 2011. Recycling of LCD screens in Europe - state of the art and challenges. 18th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering, pp.1-5.

- Shenzhen Ok Smart-Lcm Photoelectric Co., 2019. Shenzhen Ok Smart-Lcm Photoelectric. Retrieved Junio 19, 2019, from <http://es.oledlcdsupplier.com/info/lcd-module-the-liquid-crystal-display-module-26681694.html>
- U.S. Department of Energy, 2010. Critical Material Strategy. U.S. Department of Energy.
- Valencia, H., Moreno, L., & Ardila, A., 2006. Producción de capas conductoras transparentes por el método Sol-Gel. *Revista Colombiana de Física*, Vol. 38(2), pp. 521-524.
- World Economic Forum, 2019. A New Circular Vision for Electronics. Time for a Global Report. United Nations Environment Programme. Geneva Switzerland: UN, pp. 1-23.
- Yang, J., Retegan, T., & Ekberg, C., 2013. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hidrometallurgy*, 137, pp. 68-77.
- Yanfei, X., Zongyu, F., Xiaowei, H., Li, H., & Yingying, C., 2015. Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. leaching with magnesium sulfate. *Hidrometallurgy*, 153, pp. 58-65. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.02.011>
- Yang, X., Zhang, J., & Fang, X., 2014. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 279, pp. 384-388. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.027>