

## Caracterización del Material Fluorescente Contenido en el Interior de las Lámparas Ahorradoras de Energía

### Characterization of the fluorescent material from the waste compact fluorescent lamps.

B. E. Trinidad Juárez<sup>a</sup>, G. Valencia Alvarado<sup>a</sup>, M. Duro Mendoza<sup>a</sup>, A. Lira-Campos<sup>a</sup>, O. Y. García Pichardo<sup>a</sup>, Demetrio Mendoza-Anaya<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 52180, Toluca, Estado de México, México.

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, C.P. 52750, Ocoyoacac, Estado de México, México.

#### Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización microestructural, químico-elemental y cristalográfica del material fluorescente obtenido de focos ahorradores (CFL) de diferente marca comercial y diferente potencia. Los resultados indican, independientemente de la marca comercial y la potencia, que el material fluorescente está constituido por aglomerado de partículas micrométricas cuya composición incluye varios iones trivalentes de tierras raras ( $TR^{3+}$ ):  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Ce^{3+}$ , además de Y, Ba, Al, Mg y O. Los resultados de DRX comparados con la base de datos de la ICDD indican la presencia de óxido de europio itrio ( $Y_{0.95}Eu_{0.05}O_3$ ) como fase cristalina mayoritaria, y en menos proporción se identificaron los compuestos de  $Ba_{0.9}MgEu_{0.1}Al_{10}O_{17}$  y  $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$ . Debido a la importante cantidad de tierras raras presentes en los CFL, es posible realizar un programa de recolección de focos ahorradores en desuso para recuperar las tierras raras presentes, dándole un valor agregado a este material de desecho al mismo tiempo que minimizamos la contaminación del medio ambiente

#### Palabras Clave:

Lámparas fluorescentes compactas, Tierras raras, Reciclaje, MEB, EDS, DRX.

#### Abstract

In this work, the microstructural, crystallographic and chemical analysis was performed on the fluorescent materials from the commercial compact fluorescent lamps is presented. Results showed presence of micrometric particles which their chemical composition include trivalent ions of rare earths ( $TR^{3+}$ ):  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  and  $Ce^{3+}$ , in addition to Y, Ba, Al, Mg and O. X-ray diffractograms indicated that this fluorescent material consist a mix of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})O_3$ ,  $Ba_{0.9}MgEu_{0.1}Al_{10}O_{17}$  and  $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$ . From these results, we can conclude that the waste fluorescent lamps have become an interesting source for rare earths which can be reused in lighting and optical applications.

#### Keywords:

Compact Fluorescent Lamps, Rare earths, Waste recovery, SEM, XRD.

#### 1. Introducción

Las tierras raras son un subgrupo de elementos metálicos perteneciente a la serie de los elementos lantánidos que van desde el lantano, La ( $Z = 57$ ), hasta el lutecio, Lu ( $Z = 71$ ), de la tabla periódica [Charalampides, et.al., 2015]. Cabe decir que tales elementos se conocen como “tierras raras”, primero porque no se encuentran en abundancia en la corteza terrestre, pero principalmente porque no es común encontrarlos en forma pura. A excepción del Lu, los iones de tierras raras

triplemente ionizados ( $TR^{3+}$ ), son iones ópticamente activos debido a la singular configuración electrónica que presentan,  $[Xe]4f^N5s^25p^6$  con  $N = 0$  hasta  $N = 14$ , caracterizada por el llenado progresivo de la capa 4f una vez que las capas más externas 5s y 5p se han completado. Como consecuencia del “apantallamiento” que experimentan los electrones 4f, los iones de  $TR^{3+}$  despliegan bandas de fluorescencia muy intensas y afiladas, por lo que sus emisiones se encuentran muy próximas a la monocromaticidad. En consecuencia, los iones de  $TR^{3+}$  han jugado un papel fundamental en varias áreas

\*Autor para la correspondencia: demetrio.mendoza@inin.gob.mx

Correo electrónico: brunex619sm@outlook.es (B. E. Trinidad Juárez), fisics.lupita@gmail.com (G. Valencia Alvarado), miguel\_duro17@hotmail.com (M. Duro Mendoza), lira.uaemex@gmail.com (A. Lira-Campos), racso\_1512@hotmail.com (O. Y. García Pichardo).

tecnológicas en las últimas décadas asociadas con el desarrollo de luz láser de alto rendimiento [Pramanik, et.al, 2016] y una amplia producción de dispositivos ópto-electrónicos útiles en telecomunicaciones [Lee, et.al., 2003], imagenología e iluminación de alta brillantez [El-Mallawany, et.al, 2008].

Debido a la constante demanda de estos elementos para el desarrollo de tecnología fotónica y su relativa escasez, su costo económico es muy elevado. De hecho, algunos países productores llegan a controlar el mercado de las tierras raras a través de elevados impuestos de exportación. A fin de contrarrestar esta dependencia, varios países buscan estrategias que incluyen cambiar las políticas de mercado, innovaciones industriales e incluso el reciclaje [Charalampides, et.al., 2015; Francisco-Rodríguez, et.al., 2018]. Actualmente, el reciclaje se está convirtiendo en un importante suministrador de materias primas, al mismo tiempo permite proteger el medio ambiente, ahorrar recursos minerales y energía. En este sentido, el objetivo de este trabajo fue analizar los residuos contenidos en los focos ahorradores (CFL, por sus siglas en inglés Compact Fluorescent Lamps), los cuales utilizan material fluorescente basado en iones de  $TR^{3+}$  para su funcionamiento.

En la actualidad los focos incandescentes han sido reemplazados en su mayoría por las lámparas fluorescentes compactas (CFL), su campo de aplicación de mayor popularidad se encuentra en instalaciones domésticas, donde ofrecen ahorros de energía de hasta el 75%, con un aumento de vida de 8 a 10 veces mayor que la de los focos incandescentes [Jabar, et. al., 2008; Cayless, 2011]. Sin embargo, para su producción se necesitan materiales cuya composición incorpore iones de  $TR^{3+}$  como elementos dopantes los cuales, como ya se había mencionado, son poco abundantes en la Tierra [US Geological Survey, 2014]. Los iones de  $TR^{3+}$  como el  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  junto con el itrio y el lantano, se utilizan para la generación de luz blanca a partir de radiación ultravioleta (UV) del mercurio (Hg) producida en el interior de las lámparas fluorescentes compactas por diferencia de potencial [Song and Moon-Hwan, 2013].

Los CFL están constituidos por un balastro acoplado a un tubo de vidrio cuyo interior está recubierto por una película delgada del material fluorescente. Una corriente alterna llega al balastro, que controla el flujo de electricidad, y es dirigida hacia dos filamentos metálicos que al elevar su temperatura generan una chispa con la que se enciende un arco eléctrico que ioniza el gas de Hg contenido en el interior del tubo de vidrio. El gas ionizado emite radiación ultravioleta que interacciona con el material fluorescente que recubre el vidrio, emitiéndose finalmente, luz blanca.

Cuando los CFL dejan de funcionar, normalmente son desechados como basura común, convirtiéndose en un contaminante de suelos y mantos freáticos ya que, aunque las cantidades de Hg son mínimas, si no se tienen las precauciones adecuadas, puede ser un peligro para el medio ambiente, aquí radica la importancia del reciclaje. Diversos trabajos sobre la emisión de luz blanca producida por codopamiento de iones de  $TR^{3+}$  han sido reportados [Caldíño, et.al, 2015; Martínez, et.al., 2013] y, a pesar de que las lámparas fluorescentes compactas comerciales también emiten luz blanca, la literatura no reporta

análisis detallado de la composición del material blanco que recubre el interior de los tubos y los mecanismos que la producen [Safari, et.al., 2015; Leadina, et.al., 2017; Sinh and Goldy, 2013]. En el presente trabajo se realizó un estudio microestructural, químico-elemental y cristalográfico del material fluorescente contenido en el interior de CFL, a través de microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX). A partir de los resultados será posible conocer el tipo de iones de  $TR^{3+}$  presentes en la composición del medio activador, su estado químico y cantidad, pudiendo sugerir métodos de recuperación.

## 2. Procedimiento

Primero se analizaron tres focos ahorradores (CFL) de una misma marca comercial (Osram) de diferente potencia: 15, 23 y 30W. En una segunda fase se analizaron dos CFL de diferente marca comercial (Aksi y Philips), para su comparación. El material fluorescente de cada foco se recuperó con ayuda de una espátula dentro de una campana de extracción.

El análisis microestructural y químico-elemental se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV con voltaje de 20kV, en el modo de bajo vacío; las imágenes se formaron con la señal de electrones retrodispersos. El análisis elemental se realizó con un sistema de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) marca Oxford, acoplado al microscopio. El análisis cristalográfico se realizó en un difractómetro Bruker D8 Discover con fuente de rayos-X ( $K\alpha Cu$ ), a 40KV, 40mA, con un intervalo de análisis de  $17^\circ$ - $80^\circ$  ( $2\theta$ ) y tamaño de paso de  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ).

## 3. Resultados

La Figura 1 presenta las micrografías correspondientes a las muestras obtenidas de focos de la marca comercial Osram de diferente potencia (15 W, 23 W y 30 W). Se puede observar que todas las muestras están conformadas por aglomerado de partículas. Estos aglomerados se pueden diferenciar en dos grupos, uno grupo de mayor contraste indicando partículas de mayor número atómico, y otro grupo de menor contraste o de menor número atómico.

En la Figura 1 también se presenta el respectivo histograma indicando la distribución del tamaño de partícula. Se puede observar que el tamaño promedio de las partículas de mayor contraste es ligeramente menor, respecto de las de menor contraste (por ejemplo,  $3.29\pm 0.91$  y  $3.65\pm 1.60$   $\mu m$ , respectivamente, para el foco de 15W). También se puede observar que el tamaño promedio de ambos tipos de partícula (mayor y menor contraste) es muy similar entre los focos de diferente potencia.

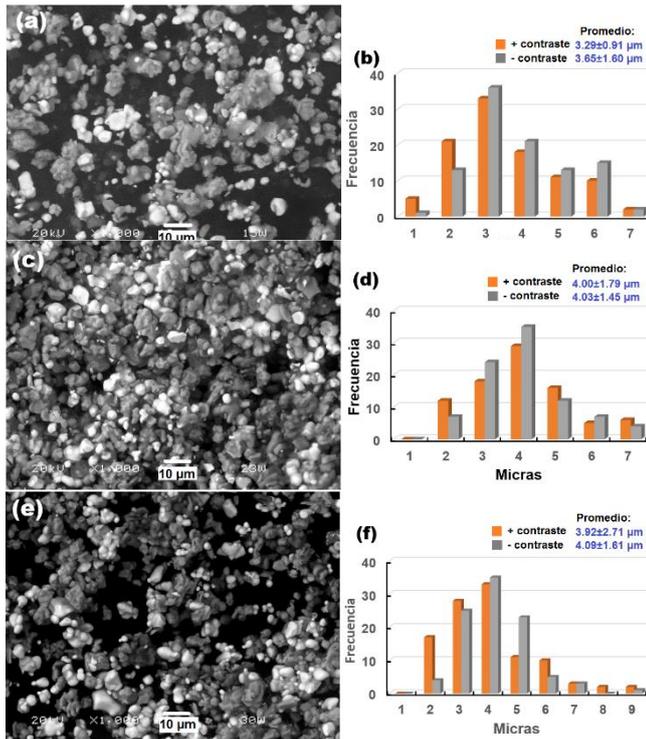


Figura 1. Micrografías en las que se observan las características microestructurales del material fluorescente en focos ahorradores de diferente potencia y misma marca (Osram) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula, (a y b)15W, (c y d)23W, (e y f)30W.

En la Tabla 1 se presenta el análisis elemental de cada una de las muestras correspondientes a las micrografías que aparecen en la Figura 1. Se puede observar la presencia de varias tierras raras: Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, además de itrio (Y), bario (Ba), aluminio (Al), magnesio (Mg) y oxígeno (O).

Tabla 1: Análisis elemental (% en peso) realizado en el material fluorescente obtenido de CFL de una misma marca (Osram), pero de diferentes potencias.

Elemento	15W	23W	30W
O	47.31±0.62	47.82±0.89	47.32±1.80
Mg	2.03±0.44	0.76±1.09	2.12±0.23
Al	20.07±1.54	19.52±1.19	18.59±1.31
Y	20.61±2.29	21.96±1.70	23.41±2.72
Ba	3.44±0.41	3.23±0.45	2.27±0.48
Ce	2.70±0.42	2.88±0.23	2.73±0.27
Eu	1.94±0.28	2.03±0.34	2.17±0.46
Tb	1.89±0.28	1.80±0.45	1.38±0.27

En un análisis puntual, se encontró que las partículas de mayor contraste son ricas en Y, mientras que las partículas de menor contraste son ricas en Al y Ba. Se debe puntualizar que no se encontró diferencia en la composición elemental del material fluorescente cuando se comparan focos de diferente potencia.

En la Figura 2 se presenta el difractograma de rayos X de cada una de las muestras de material fluorescente extraído de los focos ahorradores de una misma marca (Osram). Se puede observar que, independientemente de la potencia y geometría de los CFL, el patrón de difracción es similar para todas las muestras confirmando los resultados de microscopía

electrónica sobre la inalterabilidad en la composición. Al hacer una búsqueda en la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data®) se identificó la presencia de óxido de europio itrio (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> como fase cristalina mayoritaria, y en menos proporción se identificó Ba<sub>0.9</sub>MgEu<sub>0.1</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub> y Ce<sub>0.67</sub>Tb<sub>0.33</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>. Se sabe que el (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> emite luz roja [Adam, et.al., 2017], en tanto que en el Ba<sub>0.9</sub>MgEu<sub>0.1</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>, el ión Eu<sup>3+</sup> puede emitir luz azul [Chang-hyuck and Ki-Soo, 2019], por lo que se puede inferir que el ión de Eu<sup>3+</sup> debe estar presente como activador óptico en las fases de itrio y bario. Por otro lado, la fase Ce<sub>0.67</sub>Tb<sub>0.33</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> contiene iones de Tb<sup>3+</sup> que son emisores de luz verde [Pramanik, et.al., 2016; Jabbr and. Al-Dabbagh, 2008]. Por tanto, la composición del material contenido en los CFL integra iones ópticamente activos de TR<sup>3+</sup> que emiten en las tres frecuencias básicas para la generación de la luz blanca.

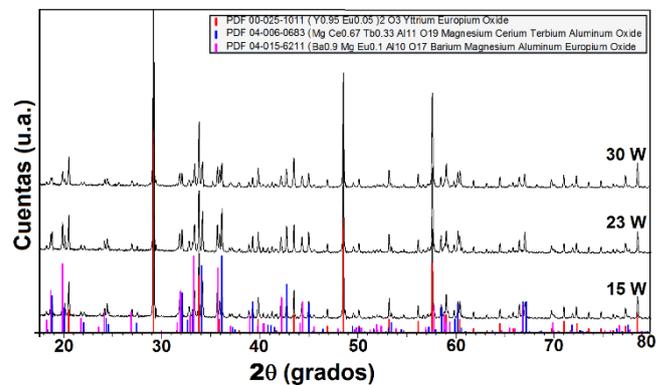


Figura 2. Difractograma de rayos X de material fluorescente obtenido de CFL de una misma marca (Osram) de tres diferentes potencias.

Para abordar el análisis comparativo, se realizó el análisis microscópico a CFL de marcas comerciales diferentes, Askii y Philips. La Figura 3 muestra las correspondientes micrografías en las cuales puede apreciarse la similitud en microestructura de los materiales fluorescentes. Análogamente a las micrografías de los CFL de marca Osram mostradas en la Figura 1, los aglomerados de partículas observados en los CFL Askii y Philips, son de mayor contraste (brillantes) y menor contraste (oscuros). En la Figura 1 también se presentan los histogramas indicando la distribución del tamaño de partícula correspondiente. También se puede observar una distribución similar a la observada en las muestras de la marca Osram.

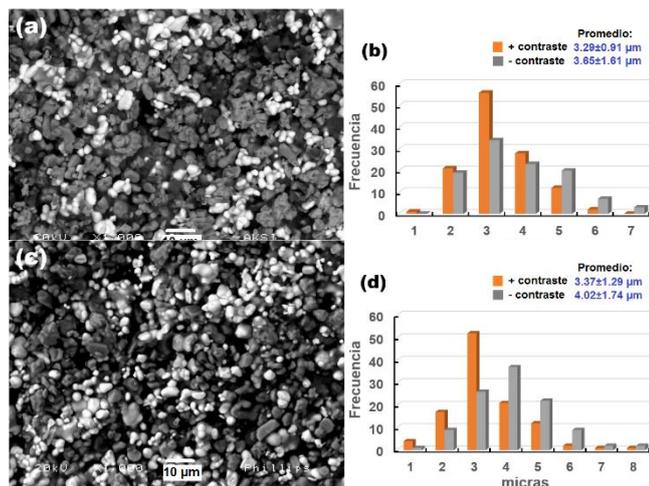


Figura 3. Micrografías en las que se observan las características microestructurales del material fluorescente en focos ahorradores (CFL) de diferente potencia y marca, y su respectivo histograma indicando la distribución del tamaño de partícula, (a y b) Osram, (c y d) Philips.

En la Tabla 2 se presenta el análisis elemental del material fluorescente de los focos marca Aksi y Philips donde puede verificarse idéntica composición de ambas muestras con aquella determinada para los CFL marca Osram previamente analizados (ver Tabla 1).

En la figura 4 se presenta el difractograma de rayos X del material fluorescente obtenido de los focos marca Aksi y Philips, en los que se puede apreciar el mismo patrón de difracción para ambas muestras, corroborando lo ya observado en los resultados de MEB y EDS. Al hacer una búsqueda en la base de datos de la ICDD se identificó nuevamente la presencia de óxido de europio itrio ( $Y_{0.95}Eu_{0.05}O_3$ ) como fase cristalina mayoritaria, y en menos proporción se identificó  $Ba_{0.9}MgEu_{0.1}Al_{10}O_{17}$  y  $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$ ; siendo las mismas fases cristalinas identificadas en las muestras obtenidas de los focos de diferente potencia marca Osram. Es decir, independientemente de la potencia y marca de los focos ahorradores analizados en este trabajo, la morfología y cristalografía del material fluorescente es similar.

Tabla 2. Análisis elemental (% en peso) realizado en el material fluorescente obtenido de dos CFL de diferente marca comercial.

Elemento	Aksi	Philips
O	44.21±1.3	44.16±2.14
Mg	1.87±0.44	1.22±0.76
Al	21.88±0.76	17.12±0.62
Y	21.20±0.71	28.65±1.94
Ba	3.43±0.43	1.05±0.97
Ce	2.97±0.65	3.09±0.67
Eu	2.60±0.48	2.75±0.47
Tb	1.84±0.93	1.96±0.98

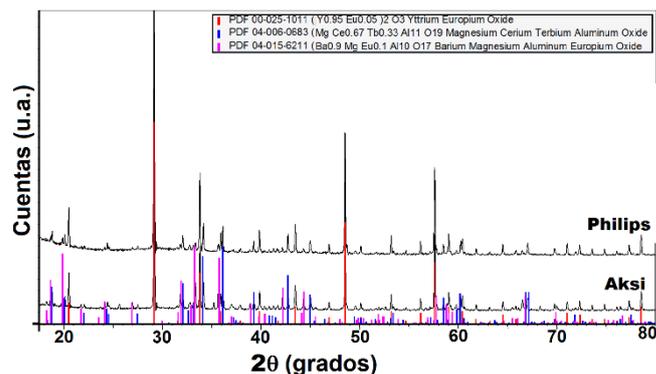


Figura 4. Difractograma de rayos X del material fluorescente obtenido de los focos marca Aksi y Philips.

#### 4. Conclusiones

Se realizó la caracterización microestructural, químico-elemental y cristalográfica del material fluorescente obtenido de focos ahorradores (CFL) de diferente marca comercial y diferente potencia, encontrándose que todas están constituidas por aglomerado de partículas micrométricas cuya composición incluye varios iones de  $TR^{3+}$ :  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Ce^{3+}$ , además de itrio (Y), bario (Ba), aluminio (Al), magnesio (Mg) y oxígeno (O). Asimismo, en todas las muestras se identificaron las fases cristalinas: óxido de europio itrio ( $Y_{0.95}Eu_{0.05}O_3$ ) como fase cristalina mayoritaria, y en menos proporción se identificaron las fases de  $Ba_{0.9}MgEu_{0.1}Al_{10}O_{17}$  y de  $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$ .

Debido a la posibilidad de reciclar a los iones de  $TR^{3+}$  presentes en los CFL, se propone realizar un programa de recolección de focos ahorradores en desuso para recuperar estos iones ópticamente activos proporcionándole un valor agregado a este material fluorescente, al mismo tiempo que minimizamos la contaminación del medio ambiente.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de Microscopia electrónica y difracción de rayos X del ININ y al proyecto de Infraestructura INFR-2015-251767 de Conacyt.

#### Referencias

- Adam, J., Metzger, W., Koch, M., Rogin, P., Coenen, T., Atchison, J. S., & König, P. (2017). Light Emission Intensities of Luminescent  $Y_2O_3:Eu$  and  $Gd_2O_3:Eu$  Particles of Various Sizes. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 7(2), 26. doi:10.3390/nano7020026.
- Caldiño U., A.Lira A.N. Meza-Rocha, E.Pasquini, S.Pelli, A.Speghini, M.Bettinelli, G.C.Righini (2015). White light generation in  $Dy^{3+}$ - and  $Ce^{3+}/Dy^{3+}$  doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence*, 167, 327-332.
- Cayless M.A.. (2011). Lamps and lighting. USA: Routledge, Edited by J R Coaton, A. M. Marsden, 4th Edition.
- Chang-hyuck Bae and Ki-Soo Lim (2019). Enhanced visible emission in  $Eu^{3+}$  doped glass containing Ag-clusters, Ag nanoparticles, and ZnO nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 410-417.
- Charalampides G., Konstantinos I. Vatalis, Baklavariadis Apostoplos, Benetis Ploutarch-Nikolas (2015). Rare Earth Elements: Industrial Applications

- and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24, 126–135.
- El-Mallawany R., M. Dirar Abdalla and I. Abbas Ahmed. (2008). New tellurite glass: Optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 109, 291–296.
- Francisco-Rodríguez H.I., A. Lira, O. Soriano-Romero, A.N. Meza-Rocha, S. Bordignon, A. Speghini, R. Lozada-Morales, U. Caldiño. (2018). Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Optical Materials*, 79, 358–365.
- Jabbar R.A., M. Al-Dabbagh ; Azah Muhammad ; R. H. Khawaja, M. Akmal, M. Rehan Arif (2008). Impact of Compact Fluorescent Lamp on Power Quality. *Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC'08)*.
- Leadina S.B., M. G. Lucena Mogollón, C. Vásquez Stanescu (2017). Mercury emissions by use of compact fluorescent lamps and by generation of electrical energy based on fossil fuels. *Revista Científica Ecociencia*, 4(5), ISSN: 1390-9320.
- Lee B.. (2003). Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*, 9(2), 57-79.
- Martinez R.M., E.Yescas, E. Alvarez (2013). White light generation in rare-earth-doped amorphous films produced by ultrasonic pyrolysis. *Advances in Science and Technology Vol.82*, 19-24.
- Pramanik S., M.K. Sinha, A. Kumari, M.K. Jha, S.K. Sahu (2016). Recovery of Rare Earth Oxide from Phosphor Powder of Spent Fluorescent Lamp. *Hydrometallurgy Conference: Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals Cape Town*, 1–3 August 2016.
- Safari S., Sina Eshraghi Dehkordy, Meghdad Kazemi, Habibollah Dehghan, and Behzad Mahaki (2015). Ultraviolet Radiation Emissions and Illuminance in Different Brands of Compact Fluorescent Lamps. *International Journal of Photoenergy* Volume 2015, Article ID 504674, 6 pages.
- Singh L.P., Goldy Katel (2013). A Comparative Study on Design and Operation of Fluorescent Lamps, CFLs and Leds, *Journal of Engineering Research and Applications* 3(5), 401-407.
- Song Xin, Moon-Hwan Chang and Michel Pecht (2013). Rare Earth Elements in Lighting and Optical Applications and Their Recycling. *JOM*, 65(10). DOI: 10.1007/s11837-013-0737-6.
- US Geological Survey (2014). USA. The Rare-Earth Elements – Vital to Modern Technologies and Lifestyles, USGS Mineral Resources Program.