

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia

RECICLAJE DE INDIO MEDIANTE LIXIVIACIÓN ÁCIDA A PARTIR DE LCD DE RAEE

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

PRESENTA

CESAR RODRIGO RUIZ CAMOU

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALEJANDRA CASTRO CARRANZA

MORELIA, MICHOACÁN

NOVIEMBRE, 2019



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA SECRETARIA GENERAL SERVICIOS ESCOLARES

MTRA, IVONNE RAMIREZ WENCE

DIRECTORA DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la sesión ordinaria 08 del H. Consejo Técnico de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENFS) Unidad Morelia celebrada el día 11 de septiembre del 2019, acordó poner a su consideración el siguiente jurado pora la presentación del Trabajo Protesianal del alumna (a) César Rodrigo Ruíz Camou de la Licencialuro en Ciencia de Materiales Sustentables, con número de cuenta 415010612, con la tosis títulada: "Reciclaje de india mediante lixiviación ácida a partir de LCD de RAEE" bajo la dirección como lutor de la Dra. Alejandra Castro Carranza.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Dra, Claudia Briones Jurado
Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Dra. Alejandra Castro Carranza
Mtro. Neftaŭ Razo Pérez
Dr. Jairo César Nalasco Montaño

Sin otro particular, quedo de usted.

> Alentamente "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU" Morelia, Michoacán a, 04 de noviembre del 2019.

> > DR. VICTOR HUGO ANAYA MUÑOZ SECRETARIO GENERAL

CAMPUS MORELIA

Apártado Postal 97-3 (Santa Ma. De Guida), 58079, Morelia, Michoacán Antigua Carretera a Páizcuaro Nº 870°, Cal. Ex Hadienda de San José do la Huorta. 58193, Morelia, Michoadan, México, Tol; (143)689.3502 y (55)56.23 73.02, Edensión Rec UNAM: 80503 www.enesmorelia.upgrmms

Agradecimientos Institucionales

- Investigación apoyada por el *Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica* (PAPIIT) de la UNAM IA104719 Caracterización de materiales sustentables para uso en sensores electrónicos de sustancias tóxicas.
- Investigación apoyada por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA104019 Fabricación y análisis teórico de celdas solares orgánicas nanoestructuradas.
- Agradezco el apoyo del Dr. Sinhué Haro y de Nancy Velazquez por dar las facilidades para utilizar los equipos del laboratorio de Física de la ENES Morelia de la UNAM, los cuales han sido útiles para el desarrollo de la investigación de este proyecto.
- Agradezco el apoyo del Mtro. Neftalí Razo Pérez por dar facilidades en la utilización de los equipos del laboratorio de Química de la ENES Morelia de la UNAM, los cuales han sido útiles para el desarrollo de la investigación de este proyecto.
- Agradezco el apoyo del Mtro. Jesús Vargas y el Dr. Gonzalo Viramontes del Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por dar facilidades en la utilización del equipo para la caracterización MP-AES, el cual ha sido útil para el desarrollo de la investigación de este proyecto.
- Agradezco el apoyo del Dr. Orlando Hernández Cristóbal del Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia por dar facilidades en la utilización del equipo para la caracterización SEM-EDS, el cual ha sido útil para el desarrollo de la investigación de este proyecto.
- Agradezco a mi jurado, conformado por: Dra. Claudia Briones Jurado (Presidente), Dr. Orlando Hernández Cristóbal (Vocal), Dra. Alejandra Castro Carranza (Secretario), Mtro. Neftalí Razo Pérez (Suplente 1), Dr. Jairo César Nolasco Montaño (Suplente 2).

Agradecimientos Personales

A mis padres: por su apoyo incondicional.

A mis hermanos: por encontrar siempre motivación en ustedes.

A Majo, mi soporte vital durante varios años de licenciatura.

Al Dr. Jairo Nolasco y la Dra. Alejandra Castro, quienes me han dejado enseñanzas imborrables. Gracias por estar en las buenas, en las malas y en las peores.

A la Dra. Yesenia Arredondo, por apoyarme en lo personal y lo profesional durante los momentos más difíciles de la carrera e incentivar mi gusto por la ciencia.

Al Dr. José Nuñez, por incentivar mi interés por la sostenibilidad y el desarrollo tecnológico.

Al Mtro. Eduardo Ríos, por incentivar mi interés por la política pública para la sostenibilidad.

A mis compañeros de laboratorio, quienes han soportado alegrías y disgustos por este proceso de investigación.

A aquellos que me han motivado cuando más lo necesitaba: Ale, Andrés, Vianey, Lalo, Ricardo, Karla y Richard.

Dedicatoria

A mi mamá, mi papá, mi abuela y mis hermanos, cuyo apoyo ha sido fundamental durante toda mi vida.

Resumen

En este trabajo se utiliza un proceso de lixiviación hidrometalúrgica como propuesta de reciclaje de indio a partir de residuos de pantallas de cristal líquido con tecnología ICT TFT-LCD. Se caracteriza la tecnología LCD del dispositivo utilizado mediante SEM-EDS y se investiga la lixiviación del sustrato de vidrio-TFT. En este proceso se separan los componentes del LCD manualmente, se tritura el sustrato de vidrio-TFT y se elimina el adhesivo remanente. La muestra es lixiviada con H_2SO_4 y se analiza mediante Espectroscopía Raman; además, se varían las condiciones tales como: temperatura, tiempo de lixiviación, ultrasonido y concentración molar para optimizar la cantidad recuperada de indio que se mide mediante MP-AES. Luego se realiza un tratamiento térmico para la obtención de In_2O_3 , el polvo se analiza mediante SEM-EDS y Difracción de Rayos X. Fue posible recuperar un máximo de 11.97 ppm In / g sustrato vidrio-TFT bajo las condiciones: 120 °C en parrilla, H_2SO_4 1.0 M, 90 min, proporción 1:25 (g de sustrato de vidrio-TFT por mL de solución), 350 rpm y 6 ciclos de ultrasonido.

Abstract

In this work, a hydrometallurgical leaching process is used as a proposal to recycle indium from end-of-life In-Cell Touch TFT-LCD smartphone displays. Using SEM-EDS, components of ICT technology are characterized and leaching of glass-TFT substrate samples without crushing are investigated. In this process the components of the LCD are separated manually, the glass-TFT substrate is crushed and the remaining adhesive is removed. The sample is leached with H_2SO_4 and analyzed by Raman spectroscopy; in addition, conditions such as temperature, leaching time, ultrasound and molar concentration are varied to optimize the amount of indium recovered and then it is measured by MP-AES. Then a heat treatment is performed to obtain In_2O_3 , the powder is analyzed by SEM-EDS and X-ray Diffraction. It was possible to recover a maximum of 11.97 ppm In / g glass-TFT substrate under the conditions: 120 °C in hot plate, 1.0 M, 90 min, mL ratio 1:25 of g of glass-TFT substrate per ml of solution, 350 rpm and 6 ultrasound cycles.

Índice

1	Intr	oducci	ión	2
2	Obj	etivos		4
	2.1	Objeti	vo general	4
	2.2	Objeti	ivos particulares	4
3	Mai	co Te	órico	5
	3.1	Mater	iales y sostenibilidad	5
		3.1.1	Materiales	5
		3.1.2	Sostenibilidad	8
		3.1.3	Materiales sostenibles	11
	3.2	Indio		13
		3.2.1	Propiedades	13
		3.2.2	Producción y economía	14
		3.2.3	Aplicaciones tecnológicas	15
	3.3	Dispos	sitivos LCD	15
		3.3.1	Estructura y funcionamiento	16
		3.3.2	Clasificación	20
		3.3.3	In Cell Touch Self-Capactive TFT LCD	21
	3.4	Recicl	aje	25
		3.4.1	Marco legal	25
		3.4.2	Estadísticas	26
		3.4.3	Proceso de lixiviación-precipitación	27

4	Me	todolo	gía	34
	4.1	Proces	sos de lixiviación \ldots	34
		4.1.1	Muestras sin triturar	35
		4.1.2	Muestras trituradas	36
	4.2	Trata	miento térmico	40
	4.3	Técnie	cas de caracterización	41
		4.3.1	Espectroscopía de emisión atómica	41
		4.3.2	Espectrometría Raman	42
		4.3.3	Microscopía electrónica de barrido	43
		4.3.4	Difracción de rayos X	45
5	Res	ultado	os y discusión	46
	5.1	Comp	oonentes LCD	46
		5.1.1	Filtro de color	46
		5.1.2	Protector transparente	48
		5.1.3	Sustrato vidrio-TFT	50
	5.2	Lixivi	ación de muestras sin triturar	54
		5.2.1	Análisis químico	54
	5.3	Lixivi	ación de muestras trituradas	56
		5.3.1	Efecto de la temperatura	58
		5.3.2	Efecto del tiempo de lixiviación	58
		5.3.3	Efecto de la concentración de H_2SO_4	59
		5.3.4	Efecto del ultrasonido	59
	5.4	Obten	nción de In_2O_3	60

6 Conclusiones

Índice de figuras

Manejo sostenible de materiales.	9	
Conceptualización del flujo de materiales a partir de tres sistemas inter-		
conectados	9	
Sistema de economía circular	11	
Producción de indio.	14	
Componentes de un TFT-LCD de matriz activa.	16	
Corrección del ángulo del haz incidente al panel LCD	17	
Estructura general de un TFT utilizado en LCD de matriz activa. \ldots .	19	
Estructura de un filtro de color pasivo utilizado en un TFT-LCD	19	
Tecnologías touch screen disponibles comercialmente. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	22	
Sección transversal de un panel ICT	23	
Arquitectura por subpíxel de un panel ICT de autocapacitancia. \ldots	23	
Panel de <i>touch</i> capacitivo en la tecnología ICT	24	
Arquitectura de ROICs en la tecnología ICT	24	
Diagrama de proceso del reciclaje de In_2O_3 a partir del sustrato de vidrio-		
TFT triturado	34	
Variación de la temperatura durante la lixiviación de las muestras no tritu-		
radas con ácido sulfúrico y ácido nítrico	35	
Desensamble manual: (a) desmantelamiento de componentes; (b) sutrato de		
vidro-TFT adherido al polarizador; (c) recuperación del sustrato de vidrio-		
TFT	36	
	Manejo sostenible de materiales.Conceptualización del flujo de materiales a partir de tres sistemas inter- conectados.Sistema de economía circular.Producción de indio.Componentes de un TFT-LCD de matriz activa.Corrección del ángulo del haz incidente al panel LCD.Corrección del ángulo del naz incidente al panel LCD.Estructura general de un TFT utilizado en LCD de matriz activa.Estructura de un filtro de color pasivo utilizado en un TFT-LCD.Tecnologías touchscreen disponibles comercialmente.Sección transversal de un panel ICT.Arquitectura por subpíxel de un panel ICT de autocapacitancia.Panel de touch capacitivo en la tecnología ICT.Arquitectura de ROICs en la tecnología ICT.Variación de la temperatura durante la lixiviación de las muestras no trituradas con ácido sulfúrico y ácido nítrico.Desensamble manual: (a) desmantelamiento de componentes; (b) sutrato de vidrio- TFT.	

4.4	Proceso de lixiviación: (a) polvo del sustrato de vidrio-TFT; (b) arreglo de	
	materiales para proceso	37
4.5	Curva de temperatura utilizada en un Horno Prendo MF-3R para la ob-	
	tención de In_2O_3	40
4.6	Diagrama de funcionamiento de la técnica MP-AES	41
4.7	Partes de un SEM con detectores para BSE, SE y EDS	44
5.1	Filtro de color de la tecnología ICT TFT-LCD observado en un microscopio	
	Motic DMWB3	46
5.2	Mape o químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 250 x y 30 $$	
	kV del filtro de color: (a) multielemental; (b) Al; (c) Br; (d) C; (e) Cl; (f) $\hfill \hfill \hfil$	
	O; (g) Si	47
5.3	Mape o químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 250 x y 30 $$	
	kV del protector transparente: (a) multielemental; (b) Ba; (c) C; (d) O; (e)	
	S; (f) Ti; (g) Mg. \ldots	49
5.4	Análisis químico lineal por EDS de micrografía SEM-BSE a 1000x y 30 kV	
	del sustrato de vidrio-TFT en posición de canto. La superficie está del lado	
	derecho	51
5.5	Micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT. \ldots .	52
5.6	Sustrato de vidrio-TFT analizado en un microscopio Motic DMWB3	52
5.7	Mapeo químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 250x y 30 $$	
	kV del sustrato de vidrio-TFT sin lixiviar: (a) multielemental; (b) In; (c)	
	Al; (d) Mo; (e) Si; (f) N; (g) Ca	53
5.8	Mapeo químico de indio por EDS de micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV	
	del sustrato de vidrio-TFT: (a) antes de la lixiviación; (b) después de lixiviar	
	con H_2SO_4 6.0 M; (c) después de lixiviar con HNO_3 concentrado	55
5.9	Micrografías SEM-BSE a 250x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT: (a) antes	
	de la lixiviación; (b) después de lixiviar con H_2SO_4 6.0 M; (c) después de	
	lixiviar con HNO_3 concentrado.	56
5.10	Espectro Raman del lixiviado obtenido mediante P3 por el que se obtiene	
	sulfato de indio	56

5.11	Efecto de diversos parámetros de lixiviación en la concentración total de ${\it In}$	
	recuperado: (a) tiempo de lixiviación; (b) concentración molar de H_2SO_4 ;	
	(c) temperatura; (d) ultrasonido. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	57
5.12	Difractograma DRX de la muestra de polvo obtenida a partir del proceso	
	de reciclaje del sustrato de vidrio TFT	60
5.13	Espectro EDS de micrografía SEM-BSE a 5000x y 20 kV de la muestra de	
	polvo obtenida a partir del proceso de reciclaje del sustrato de vidrio TFT.	61
5.14	Micrografía SEM-SE a 10000x y 20 kV de la muestra de polvo obtenida a	
	partir del proceso de reciclaje del sustrato de vidrio TFT. \ldots .	62
5.15	Mapeo químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 5000x y 20 $$	
	${\rm kV}$ de la muestra de polvo obtenida a partir del proceso de reciclaje del	
	sustrato de vidrio TFT: (a) multielemental; (b) O; (c) Al; (d) In	63

Índice de tablas

3.1	Propiedades fisicoquímicas de In	13
3.2	Desensambles manuales de LCD reportados en la literatura	30
4.1	Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT	
	variando la temperatura. El ultrasonido se aplica después del minuto 30 en	
	intervalos de 5 minutos a 50 W	38
4.2	Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT	
	variando el tiempo de lixiviación. El ultrasonido se aplica después del minuto	
	30 en intervalos de 5 minutos a 50 W	38
4.3	Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT	
	variando la concentración de la solución de H_2SO_4 . El ultrasonido se aplica	
	después del minuto 30 en intervalos de 5 minutos a 50 W	39
4.4	Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT	
	variando la aplicación de ultrasonido. El ultrasonido se aplica después del	
	minuto 30 en intervalos de 5 minutos a 50 W	39
5.1	Composición porcentual de elementos del análisis EDS de micrografía SEM-	
	BSE a 1600x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT: (a) antes de la lixiviación;	
	(b) después de lixiviar con H_2SO_4 6.0 M; (c) después de lixiviar con HNO_3	
	concentrado	55

Lista de abreviaturas

AMLCD	Active Matrix Liquid Crystal Display
BM	Black Matrix
DfE	Design for Environment
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ICT	In Cell Touch
IPS	In-Plane Switching
ITO	Indium Tin Oxide
ISO	International Standards Organization
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light Emitting Diode
LGP	Light Guide Plate
MLC	Moléculas de Cristal Líquido
MP-AES	Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy
PMLCD	Passive Matrix Liquid Crystal Display
PMMA	Polimetilmetacrilato
RAE	Real Academia Española de la Lengua
RAEE	Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos
SEM	Scanning Electron Microscope
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SMM	Sustainable Materials Management
TFT	Thin Film Transistor
TN	Twisted Nematic
VA	Bend Perpendicular

Capítulo 1

Introducción

El indio es un metal ampliamente utilizado en la industria electrónica a través del óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés), un material semiconductor altamente dopado tipo n de óxido de indio (90% peso) y óxido de estaño (10% peso) [1]; pertenece al grupo de los óxidos conductores trasparentes (TCO, por sus siglas en inglés) y es muy utilizado debido a su conductividad eléctrica y su transparencia óptica [2]. Su uso se extiende a pantallas de televisiores, monitores, teléfonos celulares, *smartphones, tablets*, *laptops* y *wearables*; el 56% del consumo mundial de indio es para estas aplicaciones [3]. Además, se usa en paneles solares [4] y circuitos electrónicos.

En el caso de *smartphones*, el indio se encuentra en las pantallas de cristal líquido (LCD, por sus siglas en inglés) y pantallas de diodo orgánico emisor de luz (OLED, por sus siglas en inglés) formando parte de los electrodos de ITO que controlan las moléculas de cristales líquidos [5]. Se estima que entre 2016 y 2017 se han comercializado más de 1700 millones de unidades de estas pantallas de las que alrededor de un 20% se usó para *smartphones* con tecnología *In Cell Touch* (ICT) [6].

El reciclaje de indio no rebasa el 1% del total anual disponible en Residuos de Aparatos Eléctrico-Electrónicos (RAEE) [3]; en 2014 se produjeron 41.8 millones de toneladas de RAEE y el 22% corresponde a pantallas y *Small Information Technologies (Small IT)*. A partir de estos residuos es posible recuperar materiales para su reinserción en el mercado y contribuir a la reducción de impactos ambientales. Se estima que las reservas mundiales no superan las 5,700 toneladas, por lo que se estima que el suministro primario de este metal se agote para 2031. El alto consumo de dispositivos electrónicos y el rápido avance tecnológico han provocado que, de 2015 a la fecha, la demanda de indio supere la oferta disponible [3]. Por otro lado, se ha incentivado que los *smartphones* tengan un ciclo de vida de entre 9 a 18 meses y no se gestionen adecuadamente. Sin embargo, este tipo de residuos pueden ser tratados y aprovechados con los procedimientos adecuados, añadiéndoles un valor agregado [7].

El proceso estándar para la recuperación de metales con valor económico a partir de RAEE incluye la lixiviación ácida [8]; en el caso de In y Sn también es el más utilizado [9]. En la literatura, la mayoría de los estudios de recuperación de indio se enfocan en tecnologías LCD como In Plane Switching (IPS) [10] o Color Super Twisted Nematic (CSTN) [11] los cuales no tienen un panel touchscreen integrado y consisten en circuitos electrónicos de control separados entre el LCD y el touchscreen, donde generalmente los electrodos de ITO se depositan sobre toda la superficie del circuito; lo anterior promueve una mayor interacción lixiviante/sólido y facilita el reciclaje del metal. Sin embargo, no hay estudios sobre reciclaje de In a partir de dispositivos TFT-LCD IPS In Cell Touch de RAEE, debido a que corresponde a una tecnología reciente; en este trabajo, se implementa por primera vez un método de hidrometalurgia mediante lixiviación con ácido sulfúrico como reactivo de bajo costo en esta tecnología para recuperar indio de los electrodos píxel y común.

Para este propósito se realizó la caracterización química y estructural mediante SEM-EDS de los componentes del *TFT-LCD IPS In Cell Touch* para confirmar la presencia de indio y posteriormente se prepararon muestras del sustrato de vidrio-TFT para realizar la lixiviación. Los resultados se analizaron mediante Espectroscopía Raman. Además, se variaron diversos parámetros del proceso de lixiviación y para cada uno se cuantificó la cantidad de metal recuperado mediante MP-AES. Después, se realizó un tratamiento térmico para la obtención de In_2O_3 y se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X y SEM-EDS.

Los resultados mostraron que a través de este proceso de hidrometalurgia es posible recuperar un máximo de 11.97 *ppm In/ g sustrato vidrio-TFT* bajo las condiciones: 120 °C en parrilla, 1.0 M, 90 min de tiempo de lixiviación, proporción 1:25 (g de sustrato de vidrio-TFT por ml de solución), 350 rpm y 6 ciclos de ultrasonido.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo general

Recuperar indio a partir de pantallas LCD recuperadas de RAEE mediante lixiviación hidrometalúrgica con H_2SO_4 .

2.2 Objetivos particulares

- Analizar la estructura y composición química del sustrato de vidrio-TFT, filtro de color y protector *touch* en la tecnología ICT mediante SEM-EDS.
- Seleccionar el lixiviante que recupere mayor cantidad de indio para la tecnología ICT a partir de mapeo químico mediante EDS del sustrato de vidrio-TFT lixiviado y sin triturar.
- Caracterizar la composición del lixiviado recuperado mediante Espectroscopía Raman.
- Establecer condiciones de lixiviación óptimas a través de la cuantificación del efecto de la temperatura, uso de ultrasonido, tiempo de lixiviación y concentración de la solución ácida durante el proceso mediante MP-AES.
- Caracterizar el polvo obtenido después del tratamiento térmico del lixiviado mediante SEM-EDS y Difracción de Rayos X.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Materiales y sostenibilidad

3.1.1 Materiales

A través del tiempo, el ser humano ha aprendido más y mejores maneras de diseñar, fabricar y utilizar una infinidad de productos; este desarrollo ha sido posible por el descubrimiento y aprovechamiento de distintas sustancias y compuestos. Ha potenciado la creatividad e innovación para mejorar la confortabilidad de su existencia en el planeta Tierra.

Uno de los primeros retos de la humanidad fue la explotación y transformación de los recursos naturales a conveniencia y hoy en día es su principal preocupación [12]. La disponibilidad, propiedades y características fisicoquímicas de metales como el cobre y el hierro o compuestos naturales como el algodón y la madera han permitido su aplicación en diversas herramientas y tecnologías que han modificado la forma en que viven las sociedades, que han transitado de ser nómadas a agrícolas sedentarias y después a urbanas industriales, alterando así la demanda de recursos [12].

Durante la Era de Piedra, alrededor de 2.5 millones de años atrás, se empezaron a explotar objetos naturales como rocas y árboles para fabricar herramientas, utensilios y armas que facilitaran la obtención de alimento [13]. La habilidad del ser humano de aprender y adaptarse a su entorno le permitió aumentar gradualmente la sofisticación de sus herramientas y armas hasta descubrir el fuego alrededor de 200,000 años atrás [14]. En esta Era se generó un conocimiento fundamental: cortar, moldear y pulir objetos hasta que alcancen la forma requerida para su aplicación; intuitivamente, se comenzaban a entender las propiedades mecánicas básicas de algunas sustancias y compuestos.

Con el descubrimiento del cobre se fabricaron productos más complejos, como cuchillos y martillos; como este metal era abundante en algunas zonas de Europa, había viajeros que ofrecían sus servicios como fabricantes de herramientas en territorio de lo que hoy es Polonia y Escandinavia. El cobre se utilizó porque es posible encontrarlo en su estado metálico de forma natural.

Lo que se conoce como la Era del Bronce comenzó cuando se dominó la técnica de fundición y se mezcló cobre con estaño en una relación 9:1, que resultó en una aleación con propiedades mecánicas mejoradas y permitió la creación de productos radicalmente diferentes. El uso y almacenamiento de dichos productos facilitaron el asentamiento territorial del ser humano. Esto provocó la apertura de rutas para el intercambio comercial entre las regiones.

Una vez descubierto y aprovechado el hierro, su tecnología de producción quedó establecida y esto provocó la interrupción de rutas comerciales del bronce; se abrieron nuevas rutas para este metal y poco a poco desplazó al bronce como materia prima de nuevas innovaciones tecnológicas. Lo anterior convergió en una nueva forma de vivir y trabajar para muchas civilizaciones; además su uso se potenció cuando se encontró que mezclado con bajos porcentajes de carbono forma el acero, una aleación *commodity* en la actualidad. A mediados del siglo XVIII comenzó la revolución industrial y se aprovecharon las innovaciones y conocimientos acumulados que logró la humanidad. La industria textil creció enormemente por la mecanización del trabajo; esto llevó a la sociedad a una nueva forma de organizar la producción: las fábricas [15].

Bajo este esquema, en las últimas décadas, se han desarrollado e implementado semiconductores para producir dispositivos electrónicos como computadoras y teléfonos móviles, aparatos que en la actualidad son imprescindibles en la comunicación global. Hasta la fecha, la humanidad ha seguido aprovechando sustancias y compuestos naturales e inventando otros nuevos con la finalidad de generar productos que contribuyan a su bienestar.

La tendencia histórica ha sido que conforme se va innovando en productos utilizando nuevas sustancias y compuestos, las sociedades tienen cambios dinámicos y complejos en aspectos sociales, económicos, políticos y culturales [15]. Ante este panorama, ha surgido el concepto de material y ha sido abordado desde diferentes perspectivas.

Según la RAE [16], un material es lo perteneciente o relativo a la materia; en este sentido, esta definición generaliza el término para todas las sustancias y compuestos. Sin embargo, Martínez [17] menciona que un material debe tener una utilidad intencional; además, define un material como un compuesto o mezcla de compuestos que gracias a sus propiedades físicas, químicas o biológicas satisface alguna necesidad del ser humano. No obstante, además de los compuestos, deben considerarse como materiales los elementos tales como el cobre o el hierro que se utilizan en su forma elemental para diversas aplicaciones (ver ejemplo [18]). Por otra parte, no son las propiedades de una sustancia o compuesto, sino los productos y servicios en que son implementados los que satisfacen las necesidades humanas [19].

Desde otra perspectiva, Aguilar [12] propone que los materiales son producto del ingenio del hombre. Sin embargo, de acuerdo con lo que menciona Martínez [17], considerar que un material debe tener una utilidad involucra a aquellos naturales como la madera y el algodón (que se utilizan por ejemplo, en una mesa y un textil); por lo tanto, la definición de Aguilar es limitada al considerar que los materiales son solo aquellos compuestos sintetizados por el ser humano.

Por consiguiente y considerando las propuestas anteriores, es preciso definir la palabra material atendiendo su importancia no solo en ciencia e ingeniería, sino también a partir del papel fundamental de muchas sustancias y compuestos en la composición de productos (desde los más básicos hasta los más avanzados) que han incentivado cambios en la forma de vida y de organización de las personas. Asi pues, considerando un producto como una entidad concreta que ha sido producida naturalmente o sintetizada por el ser humano para satisfacer sus necesidades, se define un material como una sustancia o compuesto que constituye parcial o totalmente un producto que es aprovechado por la humanidad en un contexto social, cultural, económico y político determinado.

Bajo un enfoque científico y tecnológico, los materiales se clasifican de acuerdo a su comportamiento en: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y compuestos. La ciencia e ingeniería de materiales estudia la relación entre estructura y propiedades de los materiales, así como el diseño de materiales con propiedades específicas [20]. Las propiedades se expresan en términos del tipo y magnitud de la respuesta del material a un estímulo específico impuesto y se clasifican en: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas [21].

3.1.2 Sostenibilidad

La lucha del ser humano para beneficiarse de los recursos naturales lo ha hecho dependiente de los mismos para procesar nuevos productos; por desgracia, la dependencia lo ha expuesto a la explotación [22]; la ignorancia para vivir por encima de los sistemas ecológicos ha contribuido a la crisis y el colapso [23]. La forma y frecuencia en que se extraen, procesan, manufacturan, usan y se desechan los productos disminuye la habilidad del planeta para brindar un soporte vital [24]. Lo anterior es resultado del crecimiento exponencial de la población humana, de un consumo excesivo de recursos y de un modelo económico que le ha restado importancia a los límites físicos de la biósfera.

Ante este panorama, ha surgido el concepto de la sostenibilidad, cuya finalidad es crear un balance entre mejorar la calidad de vida de las personas y respetar las limitaciones impuestas por la naturaleza [25]; propone que la toma de decisiones contemple las consecuencias acumulativas que no fueron consideradas en el pasado. En las últimas décadas se han firmado diversos acuerdos en los que se toman medidas internacionales en temas como gestión de residuos, mitigación y adaptación al cambio climático y ciudades sostenibles.

Para lograr la sostenibilidad en el aprovechamiento de los materiales es necesario aplicar principios y metodologías que permitan analizar y evaluar el impacto ambiental, social y económico de los productos que componen. Su finalidad es aportar datos que ayuden a la toma de decisiones en torno a la implementación o modificación de productos y servicios en un mercado específico. De acuerdo con Fiksel [26] para alcanzar la sostenibilidad se requiere desacoplar el consumo de materiales de la creación de valor económico; menciona que el problema de las sociedades industrializadas es que, aunque cada vez aumenta la eficiencia de recursos y su reciclaje, el flujo total de materiales continúa aumentando, provocando externalidades como el cambio climático y agotamiento de recursos naturales. Con estas ideas, el autor propone el marco de referencia del manejo sostenible de materiales (SMM), un enfoque integral para la gestión de los ciclos de vida de los materiales. Es posible implementar estrategias (fig. 3.1) para lograr eficiencia económica y viabilidad ambiental.



Figura 3.1: Manejo sostenible de materiales.

También propone una conceptualización del flujo de materiales a través de tres sistemas interconectados, mostrados en la figura 3.2. Esta conexión también se plantea a través de la Ecología Industrial, un campo que considera los principios de ecosistemas para diseñar y rediseñar sistemas industriales [27].



Figura 3.2: Conceptualización del flujo de materiales a partir de tres sistemas interconectados.

Allwood [28] ha propuesto otras estrategias para mejorar la eficiencia de consumo de materiales, entre las más importantes está la utilización de las mejores tecnologías disponibles, secuestro de carbono, reciclaje no destructivo, reducción de demanda y nuevos equipos para procesos industriales. Para lograr en la práctica las propuestas anteriores, se puede utilizar el principio de Diseño para el Ambiente (DfE), aplicado durante la etapa de diseño de un producto para crearlo con los menores impactos ambientales potenciales posibles, pensando en su producción, consumo y destrucción. Sin embargo, en la práctica las empresas siguen la normatividad ISO 14000 porque tiene un marco legal [29] que le otorga credibilidad técnica y cubre las necesidades industriales gestionando sistemas de manejo ambiental y aspectos ambientales en diversos estándares de productos.

Para implementar las soluciones que nos aproximan más a reducir impactos ambientales de materiales y productos, es necesaria la existencia de empresas que inviertan en innovación, desarrollo tecnológico y líneas de producción sostenibles [30]. El aprovechamiento de las innovaciones sostenibles debe enfocarse en la resolución de problemáticas asociadas a la generación y almacenamiento de energía, cadenas de valor de residuos, transporte y procesos industriales.

La creciente preocupación de los consumidores por el cambio climático ha modificado los mercados e impulsado la introducción de nuevas formas de hacer negocios [31]. Las empresas que introduzcan la sostenibilidad como uno de sus ejes de desarrollo deben diseñar productos innovadores de bajo impacto ambiental, controlar sus emisiones, gestionar sus impactos sociales y económicos, aliarse con diversas organizaciones para crear redes de desarrollo y abonar a la construcción de una cultura empresarial con una visión que trabaje a favor del planeta.

En este sentido, las empresas tienen que mejorar e insertar productos sostenibles en el mercado, es decir, productos con un impacto ambiental menor durante todas sus etapas de proceso (extracción, manufactura, distribución, uso y disposición final), comparados con otros con la misma finalidad y que conlleven beneficios económicos y sociales en la localidad en que sean comercializados.

Considerando la tendencia histórica de la destrucción creativa de las tecnologías [15] en la que son desplazadas cuando se inventan otras mejores, es necesario que los productos comiencen a ser fabricados desde una visión sistémica (fig. 3.3) de la economía circular, es decir, que puedan ser reutilizados, reparados, restaurados, remanufacturados y, en última instancia, reciclados.



Figura 3.3: Sistema de economía circular.

3.1.3 Materiales sostenibles

En consecuencia a la necesidad de crear nuevos productos sostenibles, es imprescindible analizar los materiales que los componen desde una perspectiva de sostenibilidad. Resulta ser que la sostenibilidad no es una propiedad que pueda asignarse a un material. No es adecuado comparar un material con otro y a partir de sus propiedades decidir cual es más sostenible, porque depende en su totalidad de la forma en la que está siendo aprovechado.

A través de los indicadores de un material, como la producción anual mundial, energía embebida y huella de carbono en la producción primaria [22] se puede conocer cuales son aquellos que necesitan más energía o emiten mayores cantidades de CO_2 para ser producidos y sin embargo su impacto real en aspectos sociales, económicos y ambientales no puede interpretarse ni evaluarse a partir de esta información. Por ejemplo, en una aplicación determinada se podría utilizar un material que provoque emisiones muy altas de CO_2 pero del que solo se necesite muy poca cantidad en peso; y, por el contrario, se podría aplicar un material con bajas emisiones de CO_2 pero del que se requieran grandes cantidades másicas y termina siendo más perjudicial este último para el medio ambiente, a pesar de tener menores emisiones asociadas. Además, las propiedades de un material por sí solas no brindan información sobre su impacto social y económico en diversos contextos.

A partir de estas ideas, es preciso definir un material sostenible como aquel cuyo aprovechamiento es el más óptimo en términos ambientales, sociales y económicos en comparación con otros materiales capaces de cumplir con la misma función en el producto que componen; además, en mayor o menor medida, cumple con los siguientes criterios:

- Es reintegrable al ambiente (materiales renovables) o reciclable (materiales no renovables).
- El aprovechamiento de materiales renovables no provoca daños en los ecosistemas tales que estos dejen de ser resilientes.
- La extracción de materiales no renovables se dará una vez que no sea viable reciclar el *stock* disponible en el mercado y se promoverá la transición hacia la utilización de materiales renovables.
- Es viable su inserción en un proceso de transformación circular durante el ciclo de vida del producto que disminuye la entrada de nueva materia prima.
- Durante su procesamiento el gasto energético y de recursos es el más eficiente posible.
- Su disposición final es controlada y no provoca daños en los ecosistemas tales que estos dejen de ser resilientes.
- Se aprovecha prioritariamente a nivel local y/o regional.

Los productos en los que se aplique el material sostenible deberán ser aquellos que, comparados con otros que se dirijan a la misma aplicación, tengan menores impactos ambientales, promuevan una economía justa para las personas y mejoren la calidad de vida en el contexto en que se aprovechen. Algunas de las metodologías de evaluación, medición y control que pueden emplearse serán las mencionadas en la sección 2.1.2.

3.2 Indio

El indio es un metal que se utiliza sobre todo en dispositivos electrónicos, principalmente las pantallas LCD. Sus propiedades optoelectrónicas permiten su aplicación en los circuitos microelectrónicos que controlan las MLC. Es un elemento crítico porque su extracción masiva está agotando los recursos primarios disponibles a nivel mundial. Su explotación tecnológica se dió a la par del crecimiento de la industria de semiconductores [13].

3.2.1 Propiedades

Indio es un elemento químico del subgrupo III - A de la tabla periódica; es un metal suave, lustroso, maleable y dúctil. Tiene una estructura tetragonal centrada en las caras [32]. Sus propiedades fisicoquímicas se muestran en la tabla 3.1.

Propiedad	Valor
Indio	In
Número atómico	49
Peso atómico	114.82
Densidad	$7.30 \ g/cm^3$
Punto de fusión	156.6 ° C
Punto de ebullición	2080 ° C
Calor específico	$0.233 \ J/(g * K)$
Estructura electrónica	$[Kr]4d^{10}5s^25sp^1$
Valencias principales	In(III), In(I)
Electronegatividad	1.7
1er potencial de ionización	5.786 eV
Potencial estándar	0.34 V
Longitudes de onda espectral	$\lambda_{In} = 451.14nm; 410.18nm$

Tabla 3.1: Propiedades fisicoquímicas de In.

3.2.2 Producción y economía

La abundancia de In en la Tierra es de alrededor de 0.05 ppm en la corteza terrestre y de 0.072 ppm en la corteza oceánica. Se encuentra en bajas cantidades en algunos minerales como la esfarelita y es co-producto de la recuperación de otros metales, como el zinc [32].

Los mayores productores de *In* son: Bélgica, Canadá, China, Francia, Japón y Rusia; sin embargo, China tiene casi el 73% de las reservas restantes de este metal. En la figura 3.4 se muestra la producción mundial de indio de 1972 a 2015. Con base en el promedio de producción de 2005 a 2015 y, considerando 11,000 toneladas como reservas [33], no será posible extraer indio de fuentes primarias para 2031.



Figura 3.4: Producción de indio. Datos de [34].

En 2015, se cubrió alrededor del 97% de la demanda de In incluyendo fuentes primarias y secundarias, pero se estima que para 2020 solo se cubrirá cerca del 83% de la misma [33].

3.2.3 Aplicaciones tecnológicas

El indio metálico es un material que se utiliza como película delgada soportada en vidrio por su propiedad de reflexión de luz infrarroja. Las aleaciones de indio se utilizan en sistemas contra incendios por su bajo punto de fusión. Los compuestos de nitruro, fosfuro y antimoniuro de indio son semiconductores utilizados en transistores y *microchips* [35].

Sin embargo, el uso principal del In es para la producción de óxido de indio y estaño (ITO), un material clave en *touchscreens*, *displays* y paneles solares. Su uso se debe a que es un semiconductor altamente dopado (la conductividad se acerca al nivel de conducción metálica), es transparente y se adhiere fuertemente al vidrio. Se considera un óxido conductor transparente (TCO) [36].

3.3 Dispositivos LCD

Un display es un dispositivo electrónico que transfiere información a una unidad de salida, generando una representación visual de datos [37, 38]. Una de las tecnologías de *displays* más consolidadas en aparatos electrónicos en los últimos años se denomina *liquid crystal display* (LCD); se basa en los principios físicos del control de la birrefringencia de moléculas de cristal líquido (MLC), la polarización de la luz y el transistor [39].

En 1972 se comercializó el primer aparato electrónico (reloj digital) con un dispositivo LCD [40]. Durante los 70's se desarrollaron la mayoría de tecnologías LCD que se presentan en la sección 2.3.2, no obstante, la integración de estos dispositivos con la tecnología touchscreen es muy reciente. Las primeras aplicaciones se dirigieron a relojes y calculadoras digitales por el prolongado tiempo de respuesta del dispositivo para cambiar la visualización de los números; si bien esto representaba avances contundentes, la necesidad de imágenes en movimiento impulsó el uso de películas delgadas de transistores (TFTs) para reducir ese tiempo de respuesta. Con el uso de TFTs se extendió la aplicación a otros aparatos electrónicos. Sin embargo, el reto más importante que han enfrentado los LCDs ha sido la integración de sensores touch, con lo que se ha popularizado el uso de smartphones, laptops y tablets.

3.3.1 Estructura y funcionamiento

Un LCD produce información visual a partir de la operación de una matriz de pixeles. En cada entrada, incide luz en un polarizador lineal y pasa a través de moléculas de cristal líquido que se orientan con el campo eléctrico generado entre dos electrodos transparentes. Debido a su propiedad de birrefringencia, las MLC modifican el estado de polarización de la luz que posteriormente pasa por un filtro de color y películas de compensación y, en conjunto con un segundo polarizador lineal (*analyzer*), modulan la intensidad de la luz. De esta manera, en toda la matriz se visualiza una imagen [39].

Los LCD conjuntan una gama de tecnologías que se han desarrollado a través de los años, de acuerdo con la aplicación en la que han sido requeridas. En el caso específico de *smartphones*, la tecnología más utilizada comercialmente es TFT-LCD de matriz activa [41]; los componentes principales se muestran en la figura 3.5.



Figura 3.5: Componentes de un TFT-LCD de matriz activa. Adaptada de [41].

En la parte superior del arreglo se encuentra una lámina reflectora de luz (dual brightness enhancement film) que tiene la finalidad de transmitir el haz a través del LCD; Samsung Display [41] ha reportado que esta capa provee entre 40% y 60% del brillo de la pantalla. La luz blanca proviene de un arreglo de LEDs perpendiculares a los componentes del dispositivo e incide sobre una placa guía light guide plate (LGP) que comunmente está fabricada con resina de polimetilmetacrilato (PMMA) y orienta el haz con un ángulo de alrededor de 70° respecto al eje y (ver figura 3.6). La conexión entre los LEDs y la LGP debe ser precisa ya que una unión incorrecta puede provocar pérdida de luz y distorsionar la información visual.

Consecutivamente, la luz se distribuye uniformemente a través de una lámina difusora y se orienta a 40° respecto al eje y. La función principal del difusor es evitar hot spots, es decir, secciones en las que se concentre excesivamente la luz incidente. Finalmente, el haz atraviesa por láminas de prisma horizontal y vertical, respectivamente; estos componentes tienen crestas en ángulos definidos que recuperan la luz que no está paralela al eje y y la orientan, en conjunto, en un máximo de 5° respecto a este. De esta manera los componentes anteriores conforman un colimador, a saber, un sistema que dirige un haz divergente para convertirlo en uno paralelo; en este caso, la luz LED que ingresa mediante la LGP es colimada en una dirección normal a esta última.



Figura 3.6: Corrección del ángulo del haz incidente al panel LCD.

Una vez colimado, el haz incide a través de un polarizador lineal (componente 8 de la

fig. 3.5 y señalado en la fig. 3.6), por lo que solo pasa el campo eléctrico en una dirección. En conjunto con el *analyzer* (componente 2 de la fig. 3.5, perpendicular al polarizador interno) controlan la intensidad de la luz polarizada por los cristales líquidos en cada píxel y se encuentran en los extremos de la estructura que soporta la operación esencial del LCD.

Como capa intermedia, están las MLC que se controlan con la aplicación de un voltaje, generando un campo eléctrico específico que es proporcional a la orientación de éstas. Debido a su propiedad de birrefringencia, son capaces de refractar en dos componentes perpendiculares una luz linealmente polarizada. En esta tecnología tienen un arreglo en *twist*, es decir, en el sustrato inferior donde se encuentran los TFTs existen MLC ancladas en un ángulo específico, mientras que, en el sustrato superior donde están los filtros de color, se anclan en un ángulo de 90° con respecto al inferior; por lo anterior, cuando no hay voltaje aplicado la luz se bloquea y de forma contraria, pasa cuando se aplica un voltaje.

El control eléctrico de cada píxel o subpíxel (depende de la tecnología) le corresponde a la película delgada de transistores que actúan como *micro-switches* (con un capacitor asociado que controla la carga eléctrica suministrada a cada píxel o subpíxel, y por lo tanto, el control de las MCL). En el esquema de la figura 3.7, se observan dos secciones en la estructura: TFT y electrodos transparentes (emisor y colector). Es necesario agregar una matriz negra, ya que esas zonas son sensibles a la luz (ya sea de los LEDs o ambiental); en la parte inferior se protegen con los metales que conforman la línea de datos (molibdeno, aluminio, y cobre) los cuales van unidos a los electrodos transparentes de ITO que interactúan con las MLC. Por lo tanto, la luz incidente en la estructura solo pasa por la sección de electrodos transparentes y se absorbe en las otras zonas; no toda la superficie de un TFT-LCD está emitiendo luz y el ojo humano no tiene la resolución necesaria para percibirlo.



Figura 3.7: Estructura general de un TFT utilizado en LCD de matriz activa. Adaptada de [39].

En el componente 3 de la fig. 3.5 se deposita el filtro de color cuya función es crear una imagen a color en el LCD. Se compone de tres resistores de color (rojo, verde y azul) que forman un patrón en el vidrio y se denominan subpíxeles. Según la intensidad de la luz, en cada subpíxel se logran 256 tonalidades diferentes, produciendo de manera combinada una paleta de 16.8 millones de colores. Sobre cada subpíxel del filtro de color se encuentra una película delgada de ITO que se denomina electrodo común, mediante el cual se aplica voltaje a los cristales líquidos.



Figura 3.8: Estructura de un filtro de color pasivo utilizado en un TFT-LCD. Adaptada de [39].

En conjunto, los componentes del LCD crean imágenes con una resolución tal, que hace algunas décadas hubiera parecido imposible. La tecnología TFT-LCD de matriz activa es, a la fecha, la más robusta y utilizada en la industria de la electrónica de consumo [42].

3.3.2 Clasificación

La interacción del momento dipolar de las moléculas de cristal líquido con un campo eléctrico externo se estudia en una celda de Fréedericksz. Los modos de interacción más utilizados son: *In-Plane Switching* (IPS), *Bend Perpendicular* (VA) y *Twisted Nematic* (TN). Cada manera de colocar los MLC implica una estructura específica para la aplicación del campo y, por tanto, un reto tecnológico para construir displays que funcionen con este principio[39].

El modo TN se utilizó en los primeros LCD comerciales que funcionaban con una matriz pasiva (PMLCD); para iluminar un píxel en esta matriz, es necesario aplicar voltaje a toda la columna en que se encuentra y posteriormente a toda la fila. El proceso es secuencial y se repite con cada píxel que se requiera iluminar hasta completar la imagen. Cada ciclo de activación de columnas y filas se denomina *duty cycle*.

En la década de los 70's se creó el circuito eléctrico que controla cada píxel de la matriz de manera independiente mediante transistores y que hoy en día es la base de la tecnología LCD. En esta matriz (denominada activa) se conecta la línea de señal a la base del transistor que funciona como un *switch* y recibe la señal del emisor para iluminar el píxel; además, se añade un capacitor para mantener la carga y que se programen señales al mismo tiempo, creando así un LCD de matriz activa (AMLCD) con un tiempo de respuesta y una resolución muy superiores a los PMLCD y que hace posible el uso de *TFTs*. Los LCD actuales utilizan una matriz activa de píxeles con modos de interacción TN, VA e IPS (así como sus vertientes) que les permite un amplio rango de aplicaciones como *smartphones*, *laptops*, televisiones, computadoras, entre otras.

En los últimos años, la tendencia ha sido combinar los *displays* con sensores *touch* para mejorar la experiencia de los usuarios de aparatos de electrónica de consumo. Históricamente, la adición de sensores a los LCD ha implicado el ensamble de varias capas en *stack-up* que son fabricadas por diferentes industrias manufactureras. Los recientes avances tecnológicos han abierto la posibilidad de integrar los sensores de *touch* directamente en el substrato de TFTs de los LCD de matriz activa, así como la integración de los controladores de touch y display en un solo circuito integrado.

La demanda de los usuarios por *displays* con una interfase *touch* intuitiva y fácil de utilizar ha llevado al desarrollo de pantallas LCD con paneles más delgados, mejor transmisión de luz, diseños más simples, sensores de *touch* con alto rendimiento y menor costo de manufactura [43]. Ante este panorama, *LG Electronics* implementó en 2016 la tecnología *In Cell Touch* (ICT) en la serie k de sus *smartphones* de gama media [44], mismos que se estudian en este trabajo.

3.3.3 In Cell Touch Self-Capactive TFT LCD

El término In Cell Touch (ICT) se refiere a la integración física de sensores touch dentro del stack-up del LCD que pueden funcionar con fototransistores, micro-switches o electrodos capacitivos [45]; dichos sensores se depositan con el circuto integrado del componente 6 de la fig. 3.5, simplificando el diseño del dispositivo y disminuyendo su costo [46]. En la gráfica 3.9 se muestran las tecnologías touchscreen disponibles comercialmente; existen cuatro grandes grupos: resistivo, capacitivo (ITO), capacitivo (metal) y otras tecnologías. El resisitivo fue muy utilizado entre 2000 y 2010, pero disminuyó su aplicación por el costo que representa generar dos circuitos electrónicos separados para controlar el LCD y el touchscreen; además, el tiempo de respuesta de touch es muy prolongado en esta tecnología. Los sistemas capacitivos de metal no se aplican por el costo que representan las capas delgadas de plata, así como la modificación de todo el diseño de circuito para los LCD. Las tecnologías alternativas siguen en estudio pero aún no hay displays comerciales que las utilicen. Finalmente, los sistemas touch capacitivos de ITO son los más utilizados por las propiedades de este material. Entre sus vertientes, la más aplicada es la de sensores capacitivos de ITO provectados (mutuos) integrados en panel LCD In Cell, es decir, ICT. Las demás vertientes de sensores touch capacitivos de ITO corresponden a otros arreglos geométricos del touchscreen dentro del stack LCD.



Figura 3.9: Tecnologías touchscreen disponibles comercialmente. Datos de [42].

En el caso de los sensores capacitivos de ITO proyectados (mutuos), existen dos tipos de capacitancia [42]: autocapacitancia, que mide cambios en la capacitancia usando un electrodo por píxel; capacitancia mutua, mide cambios en la capacitancia en cada entrada de una matriz X-Y. La tecnología ICT hace uso de electrodos de capacitancia mutua [42], esta decisión radica en los retos tecnológicos de los fototransistores (son afectados por cambios en la luz ambiental) y los *micro-switches* (requieren polarizadores de mayor grosor) que se traduce en un aumento en el costo del producto [45].

En la figura 3.10 se muestra la estructura del sensor del panel ICT. El TFT consiste en: puerta, línea de datos, metal, silicio amorfo (AS), electrodo píxel y electrodo común. La capa orgánica se usa para reducir la capacitancia parásita en el circuito. La línea del sensor está hecha de metal para reducir la resistencia [46].


Figura 3.10: Sección transversal de un panel ICT. Adaptada de [46].

En la figura 3.11 se muestra el diseño de un subpíxel convencional de autocapacitancia en un panel ICT, que consiste en: TFT, línea de datos, línea de sensor, línea de escáner, electrodo píxel y electrodo común. La línea de sensor está unida al electrodo común bajo la matriz negra (BM) por encima de la línea de datos.



Figura 3.11: Arquitectura por subpíxel de un panel ICT de autocapacitancia. Adaptada de [46].

En cada píxel se encuentran tres subpíxeles. Dependiendo del fabricante, la matriz relacionada con los sensores *touch* puede agrupar un número diferente de píxeles, siendo los más comunes los arreglos de 3x3 o 4x4. Estos arreglos se conocen como unidad de *touch*,

a través de la cual se conecta el electrodo común de los píxeles a la línea del sensor, como se muestra en la figura 3.12. Cuando un conductor (por ejemplo, un dedo o un una pluma *stylus*) se aproxima al panel *touch*, la cantidad de autocapacitancia de los sensores *touch* (línea de sensor) incrementa debido a la capacitancia entre el conductor y el sensor del *touch*, y por tanto, la variación en la autocapacitancia se mide usando circuitos integrados de lectura de salida (ROIC) [47] que son justamente las líneas de escáner. La arquitectura de ROICs se muestra en la figura 3.13.



Figura 3.12: Panel de touch capacitivo en la tecnología ICT. Adaptada de [47].



Figura 3.13: Arquitectura de ROICs en la tecnología ICT. Adaptada de [47].

3.4 Reciclaje

Uno de los objetivos de desarrollo sostenible de la ONU es la producción y consumo responsable; tiene la propuesta de reciclar y reducir los residuos para usar los recursos de manera más eficiente [48]. En México, los residuos se clasifican en peligrosos, especiales y sólidos urbanos y su gestión directiva le competa a la federación, los estados y los municipios, respectivamente [49]. Entre los residuos especiales, están los productos que al transcurrir su vida útil se desechan, entre otros, los residuos tecnológicos de las industrias de la informática y fabricantes de productos electrónicos, tales como las pantallas de cristal líquido [50]. Los residuos de pantallas de cristal líquido contienen materiales como el óxido de indio que pueden ser recuperados y reinsertados al ciclo de producción de nuevos productos, con la posibilidad de ser revalorizados como materia prima.

3.4.1 Marco legal

El marco legal para la generación y gestión de residuos de LCD que se sigue México [51] es el siguiente:

I. Convenio de Basilea, que tiene como objetivo reducir al mínimo la generación de desechos peligrosos y su movimiento transfronterizo [52].

II. Convenio de Estocolmo, tiene por objeto proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes [53].

III: Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, que en su artículo 4 establece como garantía individual el derecho de toda persona a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar, y en su artículo 25 señala que corresponde al Estado la rectoría del desarrollo nacional para garantizar que éste sea integral y sustentable [54].

IV. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF) el 08/10/2003, que aplica los principios de valorización, responsabilidad compartida y manejo integral de residuos, así como el fomento a la valorización de estos y el desarrollo de subproductos bajo criterios de eficiencia ambiental, tecnológica y económica [49]. De esta Ley se desprenden:

- a) Reglamento de la LGPGIR, publicado en el DOF el 30/11/2006 [55].
- b) Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de Residuos de Manejo

Especial, mediante el cual se formula, conduce y evalúa la política nacional en materia de residuos de manejo especial [56].

c) Norma Oficial Mexicana 161 SEMARNAT 2011, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 01/02/2013, que establece los criterios para clasificar a los residuos de manejo especial y determinar cuales están sujetos a plan de manejo; entre los criterios destaca que el residuo pueda aprovecharse mediante su reutilización, reciclado o recuperación, así como su valorización o co-procesamiento a través de su venta o traslado a un tercero [50].

3.4.2 Estadísticas

Se estima que entre 2016 y 2017 se han comercializado más de 1700 millones de unidades de pantallas LCD y OLED para aplicaciónes en *smartphones*, representando alrededor del 68% del comercio de estos componentes, incluyendo aquellos utilizados en monitores, *tablets*, televisiones y *notebooks*. Del total de pantallas para *smartphones* comercializadas en 2017, 486 millones de unidades corresponden a la tecnología ICT, es decir, un 28.2%. Por lo tanto, alrededor de un 20% de la cuota de mercado de las pantallas LCD y OLED a nivel mundial para ese año contó con la tecnología ICT [6]. En perspectiva, en 2011 la tecnología ICT no se aplicaba a ningún *display* comercial [42].

Además, de 2017 a 2019 el comercio en millones de unidades de las pantallas con tecnología ICT aumentó alrededor del 40% [57]. ICT se ha preferido por integrar los sensores *touch* de capacitancia mutua en el circuito de TFTs mediante un arreglo Vcom Blocks, y así disminuir los costos del dispositivo.

El 56% del consumo mundial de indio es para su uso en pantallas electrónicas. Hasta 2010, no se tenian datos de su reciclaje al final del ciclo de vida de los productos en que se utiliza [58]; en este mismo año, tan solo se consumía el 85.5% de la oferta disponible de indio, pero a partir de 2015 la oferta superó la demanda del metal en un 2.7%. Se estima que para 2020 este porcentaje aumente a 21.1%, a pesar de que de 2010 a 2020 la oferta disponible incrementó de 1,345 a 1,775 toneladas [59]. Este metal está considerado como materia prima crítica, pues la industria electrónica depende de este para seguir desarrollándose.

En 2014 se generaron 41.8 millones de toneladas de RAEE a nivel mundial, de las cuales

alrededor del 22% corresponde a pantallas y *small IT*; en México, había una generación de 8.2 kg per cápita de RAEE y se estima un crecimiento anual de estos residuos en 6% [60]. Estos aparatos contienen materiales que pueden ser recuperados y así contribuir a disminuir impactos ambientales. Muchos de esos tienen LCDs como componentes para visualizar información. El ITO es un material esencial para esta tecnología por sus propiedades optoelectrónicas.

El reciclaje de equipos electrónicos tiene varios retos complejos [60], incluyendo: a) heterogeneidad y evolución de los productos en términos de tamaño, peso, y composición de materiales; b) desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de RAEE; c) uso de metales con reservas críticas; d) modelos viables de reciclaje que consideren las bajas concentraciones de elementos valiosos dispersos en millones de equipos a nivel mundial.

Por lo tanto, es necesario analizar los procesos de reciclaje actuales en nuevos dispositivos, con la finalidad de obtener datos que ayuden a valorizar la necesidad de realizar cambios en dichos procesos o reemplazarlos por otros más útiles. En el caso de las pantallas electrónicas, dada la gran variedad de tecnologías de visualización, es primordial optimizar los procesos de recuperación de indio y estaño para tecnologías específicas y conectarlos con otros procesos de recuperación de materiales de estos dispositivos, para convertirlo en un proceso eficiente, de bajo impacto ambiental y redituable económicamente.

3.4.3 Proceso de lixiviación-precipitación

La hidrometalurgia se basa en los principios de recuperación de metales a través de soluciones líquidas, acuosas y orgánicas [61]. La lixiviación es la remoción de una fracción soluble de una fase sólida insoluble y permeable, en forma de solución. Los agentes lixiviantes pueden contener agua, ácidos, bases y sales [62]. En las industrias de procesamiento de metales se utiliza la lixiviación para remover metales como sales solubles y se le denomina proceso hidrometalúrgico [61].

Cuando un material se disuelve del sólido al líquido, la tasa de transferencia de masa es comunmente el factor de control. El balance de masa para el transporte del soluto se escribe como:

$$\frac{N_A}{A} = k_L(c_{as} - c_a) \tag{3.1}$$

donde N_A es la tasa de transferencia de masa, k_L es el coeficiente de transferencia de masa, c_{as} es la concentración de saturación del soluto a y c_a es la concentración del soluto. A es el área superficial del sólido. N_A puede expresarse como:

$$N_A = \frac{V dc_a}{dt} \tag{3.2}$$

donde V es el volumen de líquido. Sustituyendo 3.2 en 3.1 e integrando respecto al tiempo t, con las condiciones de frontera $c_a = c_{a0}$ a t = 0 y $c_a = c_a$ a t = t, se obtiene la solución analítica 3.3 para la cinética de lixiviación:

$$\frac{c_{as} - c_a}{c_{as} - c_{a0}} = \exp^{-\frac{k_L}{V}t}$$
(3.3)

De manera general, una reacción de lixiviación de un óxido metálico se representa como en la reacción 3.4. La elección del ácido lixiviante afecta la eficiencia y la cinética del proceso, así como la posterior extracción de solvente [62].

$$MO_{v(s)} + 2vHL_{(aq)} \to ML_{2v(aq)} + vH_2O \tag{3.4}$$

En esta sección se detalla el proceso hidrometalúrgico de lixiviación-precipitación para pantallas LCD, mismo que ha podido generalizarse en varias vertientes de las tecnologías *Color Super Twisted Nematic* (CSTN) [11] y *In-Plane Switching* (IPS) [63, 10] y que sin embargo, no ha sido investigado en la tecnología ICT, la más popular en IPS, aplicada a equipos electrónicos de reciente comercialización, ya que se ha desarrollado durante la última década [64].

Desmantelamiento manual

En esta etapa se separan los componentes de un LCD manualmente para que el proceso continue únicamente con los sustratos que contienen ITO (usualmente los componentes 4 y 6 de la figura 3.5). En el caso de la tecnología *In Cell Touch*, el ITO se encuentra en los electrodos píxel y común que forman parte del circuito integrado en el sustrato de

vidrio-TFT (componente 6 de la figura 3.5); por esta razón, es pertinente considerar solo a este sustrato para las etapas subsecuentes.

Durante el desmantelamiento se retira: carcasa de protección (plástica o metálica), lámina reflectiva, lámina difusiva, lámina de prisma horizontal, lámina de prisma vertical, sustrato TFT (adherido al primer polarizador), sustrato de filtro de color (adherido al polarizer) y protector transparente.

De acuerdo con Zhang [8], el desmantelamiento manual es superior al mecánico porque en el primero se puede recuperar más del 90% de los metales en el LCD, mientras que en el segundo la recuperación es menor al 10%. En la tabla 3.2 se muestra el tipo de desmantelamiento llevado a cabo en diversas investigaciones, así como el tipo de aparato electrónico del que se recicla In y los componentes del LCD en que este elemento se encuentra disponible. En este trabajo se propone realizar un desensamble manual para recuperar la mayor cantidad de indio del *stack* LCD y se separa el sustrato de vidrio-TFT, donde se encuentran los electrodos píxel y común para la tecnología ICT.

Referencia	Desensamble	Aparato electrónico	Componentes de LCD con ITO
Souada [65]	Manual	No menciona	Sustratos TFT y filtro de color con depósito uniforme de ITO en la su- perficie
Zhang [10]	Manual	Monitor de com- putadora	Sustrato TFT con depósito uni- forme de ITO en la superficie
Yang [66]	No menciona	No menciona	Sustratos TFT y filtro de color con depósito uniforme de ITO en la su- perficie
Lee [67]	Manual	Monitor de com- putadora	Sustratos TFT y filtro de color con depósito uniforme de ITO en la su- perficie
Silveira [11]	Manual	Teléfono celular Nokia	Sustratos TFT y filtro de color con depósito uniforme de ITO en la su- perficie

Fontana [68]	Manual	Monitor de computa-	Sustratos TFT y filtro de
		dora	color con depósito uniforme
			de ITO en la superficie
Rocchetti [69]	No menciona	No menciona	Sustratos TFT y filtro de
			color con depósito uniforme
			de ITO en la superficie

Tabla 3.2: Desensambles manuales de LCD reportados en la literatura.

Remoción del polarizador

Este paso comprende la remoción de los dos polarizadores que cubren el panel LCD y es necesario para asegurar la eficiencia en la recuperación de In así como para facilitar la transformación en polvo a partículas con diámetros más pequeños. Silveira [11] analizó diversos solventes para eliminar los polarizadores y el adhesivo que los une al vidrio y varió la temperatura y la proporción sólido/líquido (g de panel LCD/ mL de solvente); encontró que la acetona es el mejor solvente porque es posible su recuperación, tiene baja toxicidad y bajo costo, la proporción y la temperatura no tuvieron influencia en el proceso y por conveniencia estableció una relación 1:10 a 25 °C durante 20 horas. Fontana [68] utiliza acetona con una proporción 1:3 durante 8 horas para remover el polarizador; se observa que el uso de ultrasonido durante el proceso reduce el tiempo a 4 horas. En lo que respecta a Rochetti [69] removió los polarizadores manualmente y no se utilizó ningún solvente. Zhang [10] también utilizó una remoción manual, pero después sumergió los sustratos en alcohol puro y posteriormente acetona para terminar de eliminar el adhesivo remanente. Finalmente, Souada [65] no remueve el polarizador, pero durante el proceso de lixiviación que propone este no entra en contacto con el baño ácido. En el caso de la tecnología ICT, el grosor del polarizador y del sustrato de vidrio-TFT es muy parecido, por lo que utilizar un solvente en esta etapa para su remoción implicaría un gasto alto de reactivo; en este trabajo se propone realizar una remoción mecánica del polarizador y proceder a su trituración; una vez triturado se realizarán baños en solventes con acetona y tolueno para lograr una completa remoción, debido al tipo de material adhesivo entre el polarizador y el sustrato de vidrio-TFT.

Transformación en polvo

Para esta etapa se requiere que los sustratos ya no contengan adhesivos ni restos de polarizador, y es opcional como pretratamiento de la muestra antes de la lixiviación [8]. Silveira [11] analiza tres distintas metodologías de molienda (molino de martillos, molino de cuchillos y molino de bolas) antes y después de la remoción del polarizador; encontró que el proceso se dificulta si no hay remoción primero y que la mejor transformación a polvo se logra con el molino de bolas funcionando durante 120 minutos, pues resultó en un tamaño de partícula de 0.15mm para el 41% de la muestra, mientras que las otras dos tecnologías favorecieron un mayor tamaño. Lee [67] realiza dos moliendas: en la primera parte, un molino planetario reduce el scrap de sustrato TFT hasta un promedio de 5mm por partícula; posteriormente, se tritura la muestra en un molino de bolas de alta energía (HEBM, por sus siglas en inglés) y se halló que el tiempo para el que se recuperaba la mayor cantidad de In fue de 60 segundos con un tamaño de partícula promedio de $7.5\mu m$. Rocchetti [69] utilizó un molino de cuchillos tipo Retsch y obtuvo dos fracciones con diferentes tamaños de partícula: gruesa (entre 1.25mm y 10mm) y fina (menor a 1.25mm. Encontró que un menor tamaño de partícula aumenta el contenido recuperado de In. Sin embargo, Lee [67] descubrió que para tamaños menores a 7.5 μm se dificulta porque comienzan a generarse aglomeraciones que reducen el rendimiento del proceso.

En otras investigaciones [68], [10] solo cortaron los sustratos hasta obtener muestras de 5x5cm o 4x4cm, respectivamente. Souada [65] pone en contacto el sustrato con el baño ácido del lado que tiene el depósito de ITO y no es necesaria ninguna reducción de tamaño. Por último, Swain [63] tritura el sustrato TFT pero no especifíca las características del polvo LCD obtenido por ser un proceso innovador desarrollado por el autor. Para el caso de la tecnología ICT, se propone una trituración debido a la geometría del circuito electrónico del LCD y la complejidad de los depósitos de ITO en el mismo.

Lixiviación ácida

La lixiviación es un proceso de separación de un soluto de una fase sólida; el sólido se pone en contacto con una fase líquida y el soluto o solutos se difunden desde el sólido a la fase líquida, lo que permite una separación de los componentes originales del sólido [62]. La lixiviación sólido-líquido se utiliza ampliamente en minería y reciclaje de metales a partir de RAEE. En el caso de la recuperación de In a partir de LCD, el proceso ha sido reportado por diversos autores. Swain [63] obtiene 0.07616 g In/L solución y 0.01024 gSn/L solución lixiviados con HCl 5.0 M a 75 °C por 120 min aplicando agitación a 400 rpmy con una mezcla al 10% volumen/volumen de H_2O_2 ; se utilizó una proporción de 500 g de panel LCD/L solución. Se encontró que la recuperación de In y Sn aumenta de manera significativa con el incremento de sólidos en la proporción sólido:líquido, la concentración molar y la temperatura. Por otra parte, Virolainen [70] encontró que la lixiviación con ácido nítrico tarda más en llevarse a cabo por completo y que la concentración tiene un efecto importante en la cantidad recuperada de indio y estaño. Las reacciones de los óxidos In_2O_3 y SnO_2 con HNO_3 se muestran en las ecuaciones 3.5, 3.6.

$$In_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2In(NO_3)_3 + 3H_2O$$
 (3.5)

$$SnO_2 + 4HNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_4 + 2H_2O \tag{3.6}$$

Silveira [11] obtuvo 613 mg de In/kg de panel LCD con H_2SO_4 1M a 90 °C, por 60 minutos y una proporción 1:50, encontró que la variación en el In recuperado entre 1 hora y 12 horas era de solo 1.28% y que concentraciones mayores a 1.0 M no modificaban el resultado considerablemente. De acuerdo con Souada [65] el ácido sulfúrico es la mejor opción en la lixiviación de In porque es más fuerte que el ácido nítrico y tiene baja volatilidad; en su investigación, utiliza H_2SO_4 como agente lixiviante y asiste el proceso con ultrasonido (U/S) a 320 W; cabe mencionar que no trituró la muestra para el procedimiento. Las reacciones de los óxidos con se muestran en las ecuaciones 3.7, 3.8.

$$In_2O_3 + 3H_2SO_4 \to In_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
 (3.7)

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 2H_2O \tag{3.8}$$

Zhang [10] también hace uso del U/S durante la lixiviación y encuentra que los mejores parámetros son: HCl 0.8 M a 25 °C con una proporción 1:10 durante 60 minutos con US a 300 W. Tampoco tritura la muestra y utiliza ácido clorhídrico por su bajo costo; descubrió que después de 60 minutos no aumenta la cantidad de metal recuperado y que con potencias mayores a 300 W ocurre lo mismo.

Los dos anteriores autores justifican que la trituración no es necesaria como pretratamiento a la lixiviación cuando esta última se asiste con U/S debido a que las ondas ultrasónicas provocan el fenómeno de cavitación acústica (se forman burbujas en zonas de bajo contacto líquido/sólido que crecen hasta colapsar y remover los solutos de esas zonas). Geankoplis [62] detalla este hecho, expone que la trituración debe llevarse a cabo si la materia soluble está rodeada de una matriz de materia insoluble porque el disolvente se debe difundir hacia el interior para ponerse en contacto y disolver el material soluble, y después difundirse hacia afuera. Por lo tanto, las afirmaciones sobre el efecto de cavitación en [65] y [10] son consistentes.

Por otra parte, Lee [67] investigó la relación entre el tamaño de partícula y la lixiviación, así como el tiempo óptimo del proceso; se obtuvo que con un tamaño de 7.5 μm y durante 30 min se optimiza la recuperación de indio, utilizando HCl mezclado al 50% v/v con H_2O_2 . Yang [66] observó que en concentraciones menores a 1.0 M, el H_2SO_4 es mejor como lixiviante que el HCl, encontrando 95.2 mg In/L solución y 90.5 mg In/L solución recuperados, respectivamente. Rochetti [69] tiene resultados que muestran que las mejores condiciones para el proceso son: H_2SO_4 2.0 M a 80 °C por 10 minutos; un aumento en la concentración facilita la co-extracción de otros metales. Finalmente, Fontana [68] concluye que con HCl 6.0 M a 25 °C durante 6 horas con una proporción de 3:1 mL solución/g de panel LCD se recuperan 260 mg In/kg de panel LCD.

Las variables en esta etapa son esenciales para la optimización del resultado; la trituración es opcional cuando se asiste con U/S, con H_2SO_4 como lixiviante con una concentración de 1.0 M es óptimo con proporciones sólido:líquido entre 1:20 y 1:50, además, un aumento en la temperatura contribuye a una mayor recuperación de In. En el caso de la tecnología ICT, se opta por triturar y utilizar ultrasonido con la finalidad de promover el efecto de cavitación acústica, así como experimentar con dos ácidos lixiviantes (ácido sulfúrico y ácido nítrico) para conocer su efecto en la recuperación de In. Además, por el diseño de experimento se opta por aplicar una proporción sólido/líquido de 1:25 y analizar las variables: ultrasonido, concentración molar del lixiviante, temperatura y tiempo de lixiviación para discutir cuales son las mejores condiciones.

Capítulo 4

Metodología

4.1 Procesos de lixiviación

Se realizaron procesos de lixiviación con muestras sin triturar y trituradas. En el primer caso, el objetivo fue analizar la recuperación de In con dos lixiviantes: ácido sulfúrico y ácido nítrico; estos demostraron ser los más eficientes para el reciclaje de metales a partir de pantallas LCD [11], [70]. Además, se analizó el efecto que tienen en la superficie del sustrato de vidrio-TFT. En el segundo caso, las muestras se trituraron y se lixiviaron variando diversos parámetros, con la finalidad de cuantificar su efecto en la recuperación de indio para la tecnología ICT. En la figura 4.1 se muestra el proceso para la recuperación de In_2O_3 a partir de una pantalla LCD.



Figura 4.1: Diagrama de proceso del reciclaje de In_2O_3 a partir del sustrato de vidrio-TFT triturado.

4.1.1 Muestras sin triturar

Se analizaron dos sustratos de vidrio-TFT para los procesos de lixiviación; ambos sustratos fueron inmersos por separado en un baño de cloroformo por 30 min. Después, se limpiaron con 2 ml de tolueno usando ultrasonido a 30 W por 3 min. Después de una pausa de 1 min, las muestras se limpian nuevamente por 2 min bajo las mismas condiciones.

Para la lixiviación, se utilizaron dos lixiviantes por separado (H_2SO_4 6.0 M disuelto en agua desionizada y $HNO_3 > 90\%$). Ambos ácidos son de la marca Sigma Aldrich. En el caso del ácido sulfúrico, se eligió esta concentración molar porque se prefiere para muestras no trituradas del panel LCD [10]. Ambos procesos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: 1 g:30 ml de sustrato de vidrio-TFT por solución ácida, temperatura inicial de 23 °C y un tiempo total de lixiviación de 30 min. Los procesos se hicieron alternando las muestras 6 veces por periodos de 5 min en ultrasonido a 50 W y 5 min en agitación a 50 rpm, respectivamente. El baño de ultrasonido se utiliza porque favorece la recuperación de indio, aumentando el área de interacción entre la superficie con ITO y el ácido.

En la figura 4.2 se reporta la variación en la temperatura durante los procesos de lixiviación con los dos ácidos, misma que se asocia con la placa cerámica que tiene el equipo de ultrasonido.



Figura 4.2: Variación de la temperatura durante la lixiviación de las muestras no trituradas con ácido sulfúrico y ácido nítrico.

4.1.2 Muestras trituradas

Desensamble y trituración

Se recibió una donación de 250 pantallas LCD de RAEE de la empresa Te Lo Encontramos S.A. de C.V. con sede en Guadalajara, Jalisco, México. Todas las muestras corresponden a pantallas de *smartphones* de la serie K de la empresa LG Electronics; se optó por experimentar con 80 dispositivos. El fabricante reporta que la pantalla cuenta con la tecnología ICT [71].

La pantalla fue desensamblada manualmente y se retiraron uno a uno sus componentes. El primer polarizador se encontraba fuertemente adherido al sustrato de vidrio-TFT y debido a su remoción, el sustrato se recuperó en fragmentos más pequeños. Posteriormente se trituraron los fragmentos en lotes de 10 g durante 8 minutos en mortero de 125 ml de capacidad. Se obtuvieron alrededor de 174 g de polvo del sustrato de vidrio-TFT. En la figura 4.3 se muestran las partes más relevantes del desensamble manual.



Figura 4.3: Desensamble manual: (a) desmantelamiento de componentes; (b) sutrato de vidro-TFT adherido al polarizador; (c) recuperación del sustrato de vidrio-TFT.

Baño en solvente

Con la finalidad de remover todo el adhesivo restante del sustrato de vidrio-TFT y que no interaccione con el ácido durante la lixiviación, se realizó un baño en solvente bajo las siguientes condiciones: en lotes de 30 g de polvo de sustrato de vidrio-TFT, se añaden 120 ml de acetona durante 60 min a temperatura ambiente con agitación magnética a 250 rpm; posteriormente se filtra la muestra y se añaden 120 ml de tolueno durante 30 min; después, se filtra y la muestra se calienta a 100 °C durante 15 min.

Condiciones de proceso de lixiviación

A continuación se presentan los parámetros establecidos para cada proceso de lixiviación; se varió la temperatura, el tiempo de lixiviación, la concentración de H_2SO_4 y el uso de ultrasonido. Se ha reportado que estos parámetros afectan directamente la cantidad recuperada de indio [11], por lo que el análisis de su variación en el caso de la tecnología ICT es primordial. Una vez terminados los procesos, todas las muestras se filtraron con papel filtro y un panel de fibra de vidrio de 2 cm de grosor, después, las soluciones fueron almacenadas a 6 °C para su posterior caracterización mediante MP-AES. En la figura 4.4 se observa el polvo que se lixivia así como el proceso de lixiviación.



Figura 4.4: Proceso de lixiviación: (a) polvo del sustrato de vidrio-TFT; (b) arreglo de materiales para proceso.

Variación de la temperatura

Parámetros	Proceso P1	Proceso P2	Proceso P3
Temperatura en parrilla (°C)	25	90	120
Molaridad (M)	1.0	1.0	1.0
Tiempo de lixiviación (min)	90	90	90
Proporción (g sustrato vidrio-TFT/ mL solución)	1:25	1:25	1:25
Agitación (rpm)	350	350	350
Ultrasonido	6 ciclos	6 ciclos	6 ciclos

Tabla 4.1: Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT variando la temper-atura. El ultrasonido se aplica después del minuto 30 en intervalos de 5 minutos a 50 W.

Variación del tiempo de lixiviación

Parámetros	Proceso P4	Proceso P5	Proceso P6
Tiempo de lixiviación (min)	60	90	120
Molaridad (M)	1.0	1.0	1.0
Temperatura (°C)	25	25	25
Proporción (g sustrato vidrio-TFT/ mL solución)	1:25	1:25	1:25
Agitación (rpm)	350	350	350
Ultrasonido	6 ciclos	6 ciclos	6 ciclos

Tabla 4.2: Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT variando el tiempode lixiviación. El ultrasonido se aplica después del minuto 30 en intervalos de 5 minutos a 50 W.

Parámetros	Proceso P7	Proceso P8	Proceso P9
Molaridad (M)	0.5	2.0	3.0
Tiempo de lixiviación)	90	90	90
Temperatura (°C)	25	25	25
Proporción (g sustrato vidrio-TFT/ mL solución)	1:25	1:25	1:25
Agitación (rpm)	350	350	350
Ultrasonido	6 ciclos	6 ciclos	6 ciclos

Variación de la concentración de H₂SO₄

Tabla 4.3: Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT variando la concentración de la solución de H_2SO_4 . El ultrasonido se aplica después del minuto 30 en intervalos de 5 minutos a 50 W.

Variación del ultrasonido

Parámetros	Proceso P10	Proceso P11	Proceso 12
Ultrasonido	Sin ciclos	2 ciclos	4 ciclos
Tiempo de lixiviación)	90	90	90
Temperatura (°C)	25	25	25
Proporción (g sustrato vidrio-TFT/ mL solución)	1:25	1:25	1:25
Agitación (rpm)	350	350	350
Molaridad (M)	1.0	1.0	1.0

Tabla 4.4: Condiciones de proceso de lixiviación de polvo de sustrato de vidrio-TFT variando la aplicaciónde ultrasonido. El ultrasonido se aplica después del minuto 30 en intervalos de 5 minutos a 50 W.

4.2 Tratamiento térmico

Se realizó una lixiviación con los siguientes parámetros de proceso: 90 min, 260 rpm, proporción mL de solución / g de sustrato de vidrio TFT de 1:20, 300 °C en parrilla y 6 ciclos de ultrasonido altenados a 50 W después del minuto 30 de la lixiviación. Una vez filtrado, se aumentó la temperatura del lixiviado 10 °C cada 2 minutos hasta los 350 °C y se quedó constante durante 30 minutos en la parrilla. Se dejó reposar por 1 hora y posteriormente entró a un segundo tratamiento térmico para la obtención del óxido de indio.

En la figura 4.5 se muestra la temperatura a la que estuvo la muestra durante todo el tratamiento térmico para su posterior caracterización en Difracción de Rayos X y SEM.



Figura 4.5: Curva de temperatura utilizada en un Horno Prendo MF-3R para la obtención de In₂O₃.

La lixiviación se repitió bajo las mismas condiciones y se almacenó para su posterior caracterización mediante Espectroscopía Raman.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1 Espectroscopía de emisión atómica

La espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES) es una técnica analítica que permite realizar un análisis cuantitativo multielemental que utiliza un arreglo para la excitación de microondas para crear un campo magnético axial concentrado alrededor de una antorcha convencional. Lo anterior enfoca y contiene la energía de microondas donde se necesita para producir un plasma toroidal con un canal central más frío que resulta adecuado para la introducción estable de muestras líquidas. La intensidad de emisión de distintos elementos depende del flujo de gas, la tasa de flujo de la muestra y la potencia de las microondas. La intensidad de cada línea de emisión es directamente proporcional a la concentración de un elemento en particular [72]. En la figura 4.6 se muestran los principios de operación de esta técnica.



Figura 4.6: Diagrama de funcionamiento de la técnica MP-AES. Adaptada de [72]

Mediante la espectroscopía de emisión atómica se cuantificó el indio elemental presente en los procesos de lixiviación P1-P12. El equipo utilizado es un Espectrómetro 4100 MP- AES de *Agilent Technologies* del Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

4.3.2 Espectrometría Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que brinda información sobre estructuras químicas y formas físicas para la identificación de sustancias analizando sus patrones espectrales específicos.

En esta técnica se usa una sola frecuencia de radiación para irradiar la muestra de análisis y se detecta la radiación dispersada por la molécula. Si durante el proceso de dispersión se induce el movimiento de los núcleos de los átomos, se transferirá energía del fotón incidente a la molécula, o de la molécula al fotón dispersado. En este caso el proceso es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente a la del incidente por una unidad vibracional; a este proceso se le denomina dispersión Raman y solo ocurre en 1 de cada $10^6 - 10^8$ fotones dispersados [73].

El espectro Raman puede observarse en niveles altos (dispersión anti-Stokes) y bajos (dispersión Stokes) de energía. Generalmente, las muestras son analizadas a temperaturas bajas (para disminuir el nivel de ruido) y las líneas Stokes son más intensas y por tanto, las observadas durante el análisis.

Mediante la Espectroscopía Raman, se analizó la presencia de complejos metálicos de indio, aluminio y calcio en una solución acuosa que contiene complejos entre sulfatos y iones metálicos. En el caso del indio, existe evidencia de la asociación entre In^{3+} y SO_4^{2+} en solución. Esta interacción causa primordialmente una banda en 1045 cm^{-1} , consistente con las reacciones 4.1 y 4.2. Generalmente, esta banda es la más intensa en el espectro [74].

$$In^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons InSO_4^+ \tag{4.1}$$

$$In^{3+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons In(SO_4)_2^{-} \tag{4.2}$$

El ion de indio trivalente es el único ion metálico que se puede analizar mediante Raman porque da como resultado 5 líneas características en el espectro (255 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} y 1125 cm^{-1}), mientras que iones como Al^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} y Na^+ en complejos con sulfatos no brindan resultados cuantificables. También es posible encontrar una banda entre 350-550 cm^{-1} que está relacionada con un modo vibracional de extensión simétrico de In - O [75].

El equipo utilizado es un Espectrómetro Raman DXR de *Thermo Scientific*. La muestra es excitada con un láser de estado sólido de 532 nm emitido con un diodo a 0.3 mW; con un objetivo de microscopio de 10x y una resolución de 0.96 cm^{-1} . El espectrómetro pertenece al Laboratorio de Microanálisis del Instituto de Geofísica Unidad Michoacán.

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido

Con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es posible caracterizar la microestructura, morfología y composición química de los materiales; utiliza un haz de electrones enfocado para barrer sistemáticamente la superficie de un espécimen, produciendo señales que se convierten a información visual.

La interacción de los electrones con la muestra puede ser elástica o inelástica. La dispersión elástica resulta de la deflexión de un electrón incidente por los núcleos atómicos del espécimen o los electrones de la capa exterior con energía similar. Los electrones incidentes que se dispersan elásticamente a través de un ángulo de más de 90 °se denominan electrones retrodispersados (BSE) y escapan de la superficie del espécimen con una energía mayor a 50 eV. Los BSE proporcionan información de la morfología y composición química del espécimen.

Otra de las señales producidas por la interacción del haz primario de electrones con el espécimen es la de los electrones secundarios (SE), dado que se ionizan los átomos en la superficie para emitir los electrones débilmente unidos, es decir, los SE. Como su energía es baja (3-5 eV), los SE escapan solo de una región de unos pocos nanómetros desde la superficie, por lo que se usan principalmente para visualizar la textura y aspereza superficial del espécimen.

Los componentes principales de un SEM se muestran en la figura 4.7. La fuente de emisión termoiónica de electrones consta de tres partes: cátodo, ánodo y cilindro de Wehnelt. La emisión de electrones incrementa con la corriente del filamento que varía entre $0.1 ext{ y 30 } kV$. El haz de electrones es focalizado por un campo magnético. La trayectoria se ajusta mediante la corriente aplicada a los electroimanes que generan el campo. En SEM se utilizan lentes electrónicos para demagnificar la imagen, como lentes condensadores y lentes objetivo. Una vez que el haz interactúa con la muestra, dos detectores miden BSE y SE. Para analizar la composición química se utiliza un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X [76].



Figura 4.7: Partes de un SEM con detectores para BSE, SE y EDS.

A través del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), mediante las técnicas de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), Electrones Retrodispersados (BSE) y Electrones Secundarios (SE) se caracterizaron estructural y químicamente el protector *touch*, filtro de color y sustrato de vidrio-TFT. Mediante BSE y EDS se analizó el efecto de los ácidos nítrico y sulfúrico en el proceso de lixiviación en las muestras no trituradas. Para las muestras trituradas, el polvo obtenido después del proceso P3 y tratamiento térmico se analizó mediante BSE y EDS. Para estas caracterizaciones se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-IT300 del Laboratorio de Microscopía de la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia.

4.3.4 Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X es una técnica analítica utilizada para la identificación de la estructura cristalina de los materiales [77]. Consiste en incidir un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia estudiada. Dicho haz se difracta en varias direcciones debido a la simetría del conjunto de átomos y genera un patrón de intensidades que se interpreta según la ubicación de átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg [1].

A través de esta técnica, se caracterizó el polvo obtenido mediante el proceso P3 después del tratamiento térmico para confirmar la presencia de In_2O_3 . El equipo utilizado es un Difractómetro DRX D2 PHASER de *Bruker* del Laboratorio de Microanálisis del Instituto de Geofísica Unidad Michoacán.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1 Componentes LCD

5.1.1 Filtro de color

En la figura 5.1 se observa el filtro de color aplicado en la tecnología ICT, que tiene los tres colores primarios: verde, azul, rojo (RGB, por sus siglas en inglés). La orientación de cada subpíxel es inequívoca, pues corresponde al arreglo de subpíxeles del sustrato de vidrio-TFT y al uso de cristales líquidos en el modo IPS. Entre cada grupo de tres subpíxeles se observa una matriz de líneas divisoras que corresponden al material de la BM, que protege las capas delgadas de los materiales que conforman el circuito electrónico del TFT-LCD ICT. Estos filtros de color están absorbiendo solo radiación que después emitirán. En conjunto con el haz de luz polarizado y con una intensidad específica por subpíxel, dan forma a las imágenes que se muestran en el dispositivo.



Figura 5.1: Filtro de color de la tecnología ICT TFT-LCD observado en un microscopio Motic DMWB3.



100µm

(a)



Figura 5.2: Mapeo químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV del filtro de color: (a) multielemental; (b) Al; (c) Br; (d) C; (e) Cl; (f) O; (g) Si.

En la figura 5.2 se muestra un mapeo químico elemental realizado mediante EDS al filtro de color. Se observa que Al, Br y Cl están en cada uno de los subpíxeles asociados al sustrato de vidrio-TFT, lo que sugiere que forman parte de los compuestos que dan cada uno de los colores primarios. Los altos niveles de C y O se asocian al depósito de BM que protege este componente de la luz ambiente que incide en el *display*. En el filtro de color no se encontró ningún depósito de ITO, debido a que los dos electrodos están en el sustrato de vidrio-TFT; tampoco se observaron circuitos integrados o conexiones eléctricas, lo que sugiere la aplicación de un filtro de color pasivo, correspondiente a la tecnología ICT. Se observa que el aluminio, bromo y cloro se distribuyen por subpíxel, lo que indica que forman parte de los compuestos que dan los colores primarios al filtro de color. Los puntos que se observan en la imagen corresponden a depósitos de óxidos metálicos que ayudan a separar las líneas entre píxeles y lograr el mismo grosor en todos los puntos del depósito del filtro de color, con la finalidad de no desalinear las MLC, además, para no modificar los valores de capacitancia detectados por los sensores *touch*.

5.1.2 Protector transparente

En la figura 5.3 se muestra el mapeo químico elemental mediante EDS realizado al protector touch. Se observa la presencia de Ti y Ba, elementos que brindan resistencia mecánica a este componente. El S se concentra en los refuerzos del material compuesto. No se detectó la presencia de In, ya que como está en la tecnología ICT, no es necesario agregar electrodos en el touch pues ya se encuentra integrado en el sustrato de vidrio-TFT y la función principal de este componente es la protección de todos los circuitos internos. No hay ningún circuito electrónico y solo se adhiere al dispositivo con un adhesivo fuerte que cubre el stack del LCD. El refuerzo que se observa contribuye a disminuir el desprendimiento de material de la superficie experior y también que se apliquen presiones indebidas en el smartphone. El Ti es parte del protector transparente debido a que se requiere para generar una capacitancia estable que permita la correcta lectura de touch por parte de los electrodos de ITO además del soporte estructural.







Figura 5.3: Mapeo químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV del protector transparente: (a) multielemental; (b) Ba; (c) C; (d) O; (e) S; (f) Ti; (g) Mg.

5.1.3 Sustrato vidrio-TFT

En la figura 5.4 se muestra un análisis químico lineal realizado mediante EDS al sustrato de vidrio-TFT en posición de canto. El mayor conteo de In se presenta cercano a la superficie y podría asociarse al electrodo común. El conteo de C disminuye a medida que se aproxima a la superficie, mientras que en el conteo de O se observa poca variación y se mantiene en promedio en los 650 en todo el análisis lineal, lo que sugiere la presencia de óxidos en el arreglo. El resultado indica que solo el C muestra una cuantificación variable a lo largo del análisis, lo que podría asociarse al cambio entre los materiales aislantes de los píxeles y el circuito integrado del arreglo.

En la figura 5.5 se observa el arreglo general del circuito integrado del TFT-LCD ICT. Son visibles las líneas de sensor entre cada columna de píxeles, lo que indica que los ROIC se presentan entre cada renglón. Esto indica una alta sensibilidad del *touch* y más precisión durante la interacción dispositivo-usuario. Entre cada línea de sensor, se observan arreglos de tres subpíxeles con tres líneas de ITO cada uno; dichas líneas de ITO corresponden al electrodo común, mientras que el electrodo píxel no se observa porque hay otros materiales más cercanos a la superficie del circuito. Lo anterior justifica la trituración como un método eficiente en la tecnología ICT, pues no se lograría lixiviar el electrodo píxel. En cada subpíxel es posible observar el depósito TFT, es decir, aquel circuito que controla el movimiento de las MLC en conjunto con un capacitor.

En la figura 5.6 se muestra el mismo sustrato de vidrio-TFT visto desde un microscopio óptico, con luz frontal incidente. Lo anterior se realiza para observar las zonas en donde está presente la BM para no dejar pasar luz, así como el arreglo de TFTs que se protege de la luz, pues se depositan mediante fotolitografía y son sensibles a la luz ultravioleta. Sólo se notan las líneas de datos, escáner y sensor.







Figura 5.4: Análisis químico lineal por EDS de micrografía SEM-BSE a 1000x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT en posición de canto. La superficie está del lado derecho.



Figura 5.5: Micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT.



Figura 5.6: Sustrato de vidrio-TFT analizado en un microscopio Motic DMWB3.



Figura 5.7: Mapeo químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT sin lixiviar: (a) multielemental; (b) In; (c) Al; (d) Mo; (e) Si; (f) N; (g) Ca.

5.2 Lixiviación de muestras sin triturar

5.2.1 Análisis químico

La figura 5.7 muestra el mapeo químico elemental por EDS del sustrato de vidrio-TFT sin lixiviar. Se encontró Mg, Ca y Al que pueden reaccionar al entrar en contacto con los ácidos sulfúrico y nítrico. Los altos porcentajes de O y N sugieren la presencia de compuestos como óxidos, nitratos y nitruros. La presencia de Si se debe a materiales aislantes de los TFTs y el sustrato de vidrio. El Al y el Mo son dos metales que tienen un rol importante en las líneas de escáner y de datos. Sus propiedades los convierten en materiales que pueden aplicarse en circuitos de microelectrónica en pantallas LCD y no dañarse por radiación solar, por ejemplo. La distribución de ITO se centra en aquellas zonas donde está el electrodo común, siendo el principal componente que utiliza dicho material.

La figura 5.8 muestra el mapeo químico de indio por EDS del sustrato de vidrio-TFT. En las dos muestras lixiviadas (b) y (c) se observa que existen modificaciones en el área con altos conteos de indio. Esto indica que los dos ácidos lixiviaron el electrodo común así como otros componentes del LCD; sin embargo, las condiciones del proceso y del arreglo del circuito electrónico del dispositivo no permite que el ácido interactúe directamente con el electrodo píxel sin antes lixiviar otros metales. Con la finalidad de recuperar más indio, es posible incluir un proceso de molienda para generar una mayor área de superficie y analizar el efecto de parámetros como el tiempo de lixiviacion, concentración de ácido temperatura y aplicación de ultrasonido para promover un efecto de cavitación acústica; este proceso se utiliza en las lixiviaciones de muestras trituradas.

La tabla 5.1 muestra el procentaje en peso de In, Sn, Ca y Al de un mapeo químico elemental por EDS en un subpíxel, en donde se observa una disminución en el conteo de indio más significativa. Los datos indican que el ácido sulfúrico es más efectivo que el ácido nítrico en la recuperacion, a pesar de estar en una solución 6.0 M. El total de porcentaje en peso del indio presente en un sustrato de vidrio-TFT sin lixiviar es de 6.43%. Al considerar este valor como el 100%, después de la lixiviación, alrededore del 60% y el 64% de indio queda en los sustratos lixiviados con ácido sulfúrico y ácido nítrico, respectivamente. De acuerdo con lo anterior, el ácido sulfúrico remueve alrededor de 4% más In que el ácido



Figura 5.8: Mapeo químico de indio por EDS de micrografía SEM-BSE a 250x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT: (a) antes de la lixiviación; (b) después de lixiviar con H_2SO_4 6.0 M; (c) después de lixiviar con HNO₃ concentrado.

nítrico bajo las mismas condiciones de lixiviación. A pesar de que el efecto de los ácidos nítrico y sulfúrico es muy similar, este último resulta ser mejor opción por su bajo costo para el proceso en ICT.

Elemento	а	b	с
In (wt%)	6.43	3.88	4.13
Sn (wt%)	0.60	0.48	0.40
Ca (wt%)	1.98	2.18	2.38
Al (wt%)	3.54	3.95	4.10

Tabla 5.1: Composición porcentual de elementos del análisis EDS de micrografía SEM-BSE a 1600x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT: (a) antes de la lixiviación; (b) después de lixiviar con H₂SO₄ 6.0 M; (c) después de lixiviar con HNO₃ concentrado.

El incremento en porcentaje en peso de Ca y Al observado en la tabla 5.1 se atribuye a la exposición del contacto interno del arreglo de TFTs del panel ICT una vez que el electrodo común (que está en la superficie) ha sido lixiviado. El indio lixiviado permanece en la solución ácida formando sulfato de indio o nitrato de indio, dependiendo del proceso.

Como las condiciones del proceso y la geometría del circuito electrónico no permite que el ácido interactúe completamente con el electrodo píxel (interno), con la finalidad de recuperar una mayor cantidad de indio, es favorable incluir un proceso de trituración para generar una mayor área de contacto.



Figura 5.9: Micrografías SEM-BSE a 250x y 30 kV del sustrato de vidrio-TFT: (a) antes de la lixiviación; (b) después de lixiviar con H₂SO₄ 6.0 M; (c) después de lixiviar con HNO₃ concentrado.

5.3 Lixiviación de muestras trituradas

En la figura 5.10 se muestra el espectro Raman del lixiviado obtenido mediante las condiciones descritas en P3. El resultado indica la presencia del ion In^{3+} y el $In_2(SO_4)_2$ en la solución; la banda más intensa está en 1045 cm^{-1} , lo que concuerda con [74]. La banda entre 350-550 cm^{-1} alcanza un máximo en 430 cm^{-1} que se asocia a la interacción In - O. Se observan máximos alrededor de 600 cm^{-1} y 700 cm^{-1} que podrían asociarse al vidrio utilizado como recipiente de la muestra líquida durante el análisis [78]. Además, se observa que no hay otras bandas visibles en el espectro que pueda asociarse a interacciones de otros iones metálicos.



Figura 5.10: Espectro Raman del lixiviado obtenido mediante P3 por el que se obtiene sulfato de indio.



Figura 5.11: Efecto de diversos parámetros de lixiviación en la concentración total de In recuperado: (a) tiempo de lixiviación; (b) concentración molar de H_2SO_4 ; (c) temperatura; (d) ultrasonido.

5.3.1 Efecto de la temperatura

Se realizaron experimentos con temperaturas en parrilla a 25 °C, 90 °C y 120 °C, lo que resultó en una recuperación de In de 17.97 ppm, 23.20 ppm y 23.94 ppm, respectivamente (ver fig. 5.11 c). Los resultados indican que a mayor temperatura se favorece la recuperación de indio; esto puede asociarse a que se proporciona más energía al sistema y aumenta la tasa de disociación del agente lixiviante y permite mayor interacción con el sólido (In_2O_3) , además, puede existir una descomposición en los compuestos cercanos al óxido de indio que permiten el ataque del lixiviante en más zonas. Sin embargo, entre los 60 °C y 90 °C sólo existe un aumento de alrededor de 3 % en la recuperación de In, por lo que una temperatura óptima para reducir el gasto energético sería de 60 °C.

5.3.2 Efecto del tiempo de lixiviación

Bajo las mismas condiciones, se realizon lixiviaciones de 30 min, 60 min, 90 min y 120 min con las que fue posible recuperar 12.42 ppm, 15.36 ppm, 17.97 ppm y 19.31 ppm de In, respectivamente (ver fig. 5.11 a). Como en el sustrato de vidrio-TFT están depositadas varias capas con diferentes materiales, ciertas capas se disuelven en cierta secuencia. Por lo tanto, el tiempo es fundamental para asegurar que la lixiviación del indio sea la reacción mayoritaria. Para tecnología IPS con una sola capa de electrodo de ITO en el sustrato de vidrio-TFT, como en muchos monitores de computadoras, es posible que la concentración de In disminuya después de cierto tiempo, porque la capa de ITO se disuelve y comienza a aumentar la concentración de otros metales como Al [10].

En nuestro caso, la tecnología ICT involucra dos capas de electrodos de ITO (común y píxel) y como se observa en la fig. 5.11 a, conforme aumenta el tiempo del proceso también la cantidad recuperada de In. Lo anterior se debe a que una vez lixiviado el electrodo común, el lixiviante continua atacando otras capas del circuito entre las que encuentra el electrodo píxel, por lo que aumenta la concentración de indio. Si el proceso se detiene a los 30 min, solo se recupera alrededor del 66.7 % de lo que se recupera con 90 min de lixiviación. La diferencia entre un proceso de 90 min y otro de 120 min es de alrededor del 7 %, por lo que el tiempo óptimo en este análisis es de 90 min.
5.3.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4

Se evaluaron diferentes concentraciones de ácido sulfúrico como agente lixiviante del proceso. A 0.5 M, 1.0 M, 2.0 M y 3.0 M se obtuvieron 15.24 ppm, 17.97 ppm, 19.09 ppm y 19.64 ppm de In, respectivamente. Virolainen [70] y Siveira *et. al.* [11] reportaron que la mejor concentración de H_2SO_4 es de 1.0 M para el proceso de reciclaje. En nuestro caso, la diferencia entre 1.0 M y 3.0 M es de alrededor de 9.3 %, por lo que por cuestiones de costos y bajo impacto ambiental, se prefiere usar la solución 1.0 M también. Se observa que conforme aumenta la concentración molar de lixiviante, también la cantidad recuperada de In.

Los resultados muestran que conforme aumenta la concentración molar de H_2SO_4 , hay una tasa de recuperación menor, lo que sugiere que se está llegando a un punto de saturación donde ya no es posible recuperar más metal.

5.3.4 Efecto del ultrasonido

Se analizaron diversos procesos de lixiviación con la aplicación de distintos ciclos de ultrasonido; para 0, 2, 4 y 6 ciclos se obtuvieron 16.27 ppm, 17.92 ppm, 18.58 ppm y 17.97 ppm. En este caso se observa que se obtiene una mayor cantidad de indio cuando se aplican 4 ciclos de ultrasonido a 50 W; para la aplicación de 2 y 6 ciclos, se obtienen valores muy cercanos de concentración. Los resultados sugieren que la aplicación de 6 ciclos contribuye a que disminuya la concentración de In, probablemente porque el efecto de cavitación acústica que producen las ondas ultrasónicas en la superficie del sólido contribuye a que se comiencen a disolver otras capas delgadas de distintos materiales, sobre todo Al.

Zhang [10] encontró que conforme aumenta la aplicación de ultrasonido durante la lixiviación, también la concentración de los metales recuperados. Para el indio, después de 300 W no hay un aumento significativo. En el caso de la tecnología ICT, al existir más capas delgadas, es más probable que la proporción de metales recuperados cambie, sobretodo con el ultrasonido.



Figura 5.12: Difractograma DRX de la muestra de polvo obtenida a partir del proceso de reciclaje del sustrato de vidrio TFT.

En la figura 5.12 se muestra el difractograma de rayos X del polvo obtenido mediante las condiciones de lixiviación descritas en la sección 2.2. Se obtuvieron dos compuestos mayoritarios: sulfato de aluminio y óxido de indio (III). Por la intensidad y poco ensanchamiento de los máximos, se sugiere alta cristalinidad. Los ángulos de difracción experimentales se compararon con las entradas 96-154-5123 y 96-101-0342 de la *Crystallography Open Database* de compuestos inorgánicos mediante el programa *Match!*. El In_2O_3 presenta un máximo en 20.92° con un plano (211) y el $Al_2(SO_4)_3$ en 20.95° con un plano (104); experimentalmente se encuentra un máximo en 20.94°, lo que sugiere un traslape entre los dos compuestos. Para el In_2O_3 , en 30.57° se encuentra el plano (222) (el máximo con mayor

intensidad), en 34.84° no se encontró la difracción del plano (400), en 43.78° se encuentra el plano (422) y en 50.09° se encuentra el plano (521). Experimentalmente se encuentra una difracción en 51.78°; el In_2O_3 presenta un máximo en 51.09° con un plano (440) y el $Al_2(SO_4)_3$ en 52.21° con un plano (226), lo que sugiere nuevamente un traslape entre los máximos de estos compuestos. Finalmente, en 60.04° se encuentra el plano (622) para el In_2O_3 .

El análisis muestra otros máximos con menor intensidad que pueden relacionarse con compuestos que contengan metales como Na, Mg, Fe, $Ca ext{ y } Cu$, que se encontraron en menores cantidades en el análisis EDS mostrado en la figura 5.13. En dicho análisis se cuantifica una alta cantidad de azufre que se asocia al sulfato de aluminio, pues el tratamiento térmico no alcanzó la temperatura suficiente (700 °C) para la obtención de óxido de aluminio.



Figura 5.13: Espectro EDS de micrografía SEM-BSE a 5000x y 20 kV de la muestra de polvo obtenida a partir del proceso de reciclaje del sustrato de vidrio TFT.



Figura 5.14: Micrografía SEM-SE a 10000x y 20 kV de la muestra de polvo obtenida a partir del proceso de reciclaje del sustrato de vidrio TFT.

A través de una micrografía SEM-SE (ver fig. 5.14) se observó la topografía de la muestra en polvo; se forman cubos que van desde los 5 micrómetros hasta decenas de nanómetros, por lo que hay una variación considerable en el tamaño. Este crecimiento en forma cúbica puede asociarse a los máximos observados mediante la caracterización DRX para el sulfato de aluminio. Esto se confirma mediante un mapeo químico elemental por EDS de la muestra (véase fig. 5.15), en donde se observa que las zonas con más presencia de $Al \neq O$ corresponden a aquellas donde se forman los cubos. Por otra parte, el In se distribuye por toda la superficie de la imagen, sin concentracion en algún sitio específico; por lo tanto, podría estar formando las trazas de material que se observa en la imagen 5.14. Se cuantificó una cantidad baja de Si en el análisis EDS, lo que indica una buena filtración del lixiviado, evitando que el polvo de sustrato de vidrio-TFT contamine la muestra.





Figura 5.15: Mapeo químico elemental por EDS de micrografía SEM-BSE a 5000x y 20 kV de la muestra de polvo obtenida a partir del proceso de reciclaje del sustrato de vidrio TFT: (a) multielemental; (b) O; (c) Al; (d) In.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se investigó el reciclaje de indio a partir de LCD de RAEE, para lo cual se caracterizó la tecnología ICT y se separaron sus componentes hasta obtener solamente el sustrato de vidrio-TFT que tiene depositados los electrodos de ITO; posteriormente se lixivió con H_2SO_4 y se variaron diversos parámetros como temperatura, tiempo de lixiviación, ultrasonido y concentración molar de lixiviante para optimizar el proceso. El análisis estructural y químico de los componentes del dispositivo ICT TFT-LCD se realizó mediante SEM y EDS. Esto se hace con la finalidad de identificar aquellos componentes que contengan In y Sn, y que están sujetos a lixviación. Los resultados confirmaron las características de la tecnología ICT, pues no se encontró ITO en el depósito del filtro de color pasivo ni en la estructura del protector transparente y sí en el sustrato de vidrio-TFT. Este último componente se trituró hasta obtener un polvo y se lavó con acetona y cloroformo para remover los adhesivos remanentes.

Para seleccionar el lixiviante más conveniente, se analizó el uso de ácido nítrico y ácido sulfúrico en la lixiviación de muestras de sustrato de vidrio-TFT sin triturar. Se analizaron antes y después de la lixiviación mediante un mapeo químico por EDS. El ácido sulfúrico mostró que remueve alrededor de 4% más indio que el ácido nítrico bajo las mismas condiciones de lixiviación.

Se realizó un proceso de lixiviación con la finalidad de caracterizar el lixiviado en espectroscopía Raman; el resultado mostró la presencia de la asociación entre In^{3+} y SO_4^{2+} en solución, lo que se evidenció con un máximo en 1045 cm^{-1} . También se realizaron procesos de lixiviación con variación de parámetros y se caracterizaron mediante MP-AES para obtener las concentraciones de In en cada muestra. Se encontró que un aumento de temperatura favorece una mayor recuperación de indio debido a que aumenta la tasa de disociación del lixiviante; la mejor opción en términos de ahorro energético es una temperatura de 60 °C. Para la tecnología ICT se encontró que hasta 120 minutos la concentración de In sigue aumentando debido a que el agente lixiviante después de determinado tiempo entra en contacto primero con el electrodo común y después con el electrodo píxel. No es conveniente realizar procesos de lixiviación de periodos de tiempo cortos (30 min) porque se reduce hasta un 33% la recuperación del indio; la opción más conveniente es aplicar un tiempo de 60 min. Para la concentración molar que debe aplicarse se observó que conforme aumenta la concentración molar del lixiviante también la concentración de indio. Sin embargo, por cuestión de costos económicos e impacto ambiental se elige utilizar una solución 1.0 M, pues la eficiencia de recuperación no aumenta más allá del 10 % en soluciones 3.0 M. Por otra parte, se encontró que el uso óptimo del ultrasonido fue de 4 ciclos, considerando que el efecto de cavitación acústica puede facilitar la disolución de otros metales como Al y Ca. El mejor proceso logró obtener 29.92 ppm por pantalla de smartphone reciclada, es decir, por cada 2.5 g de sustrato de vidrio-TFT. Finalmente, las mejores condiciones de lixiviación para recuperar In de la tecnología ICT son: 60 °C, 60 min, 1.0 M, 4 ciclos de ultrasonido, proporción de mL de solución/ g de sustrato de vidrio-TFT de 1:25.

Se realizó otra lixiviación para someterla a tratamiento térmico y obtener In_2O_3 ; mediante un análisis DRX se encontraron dos compuestos principales: sulfato de aluminio y óxido de indio. A través de la caracterización SEM se identificó que el sulfato de aluminio formó estructuras cúbicas de tamaños micro y nanométricos posiblemente por el tratamiento térmico al que se sometió; la formación asociada al compuesto de aluminio se confirmó con un análisis EDS que muestra la concentración del alumnio en las estructuras.

Referencias

- J. C. Nolasco Montaño, "Estructuras con Materiales Orgánicos para Aplicaciones Fotovoltaicas," Ph.D. dissertation, Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- M. Tsujiguchi, "Indium Recovery and Recycling from an LCD Panel," in *Design for Innovative Value Towards a Sustainable Society*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 743–746. [Online]. Available: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-007-3010-6{_}150
- [3] M. Lokanc, "The availability of indium: the present, medium term, and long term," National Renewable Energy Laboratory, Denver, Tech. Rep., 2015.
- [4] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.-L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, M.-A. Meneses-Nava, and J. C. Nolasco, "Stability study in organic solar cells based on PTB7:PC71BM and the scaling effect of the active layer," *Solar Energy*, vol. 163, pp. 510–518, mar 2018. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X18301117
- J. Souk, S. Morozumi, F.-C. Luo, and I. Bita, Eds., *Flat Panel Display Manufacturing*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, aug 2018. [Online]. Available: http://doi.wiley.com/10.1002/9781119161387
- [6] S. Liu, "Global LCD and OLED panel shipments by application from 3rd quarter 2016 to 2nd 2017 (in million units)," Statista, Tech. Rep., 2019. [Online]. Available: https: //www.statista.com/statistics/755420/lcd-and-oled-panel-unit-shipments-worldwide-by-application/
- [7] G. Huppes and M. Ishikawa, Quantified eco-efficiency : an introduction with applications. Springer, 2007.
- [8] K. Zhang, Y. Wu, W. Wang, B. Li, Y. Zhang, and T. Zuo, "Recycling indium from waste LCDs: A review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 104, pp. 276–290, nov 2015. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344915300483
- [9] A. Yoshimura, I. Daigo, and Y. Matsuno, "Global Substance Flow Analysis of Indium," MATERIALS TRANSACTIONS, vol. 54, no. 1, pp. 102–109, jan 2013. [Online]. Available: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/54/1/54{_}M2012279/{_}article
- [10] K. Zhang, B. Li, Y. Wu, W. Wang, R. Li, Y.-N. Zhang, and T. Zuo, "Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic

wave," Waste Management, vol. 64, pp. 236–243, jun 2017. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17301770

- [11] A. Silveira, M. Fuchs, D. Pinheiro, E. Tanabe, and D. Bertuol, "Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones," *Waste Management*, vol. 45, pp. 334–342, nov 2015. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15002792
- [12] G. Aguilar Sahagún, El hombre y los materiales, 3rd ed. México: Fondo de Cultura Económica, 2002.
- [13] R. E. Hummel, Understanding materials science : history, properties, applications. Springer, 2004.
- [14] M. M. Woolfson, Materials, matter and particles: a brief history. Imperial College Press, 2010.
- [15] D. Acemoglu and J. A. Robinson, Por qué fracasan los países: Los orígenes del poder, la prosperidad y la pobreza. Deusto, 2012.
- [16] R. A. Española, "Diccionario de la Lengua Española," 2019. [Online]. Available: https://dle.rae.es/?w=diccionario
- [17] A. Martínez Vázquez, Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales, 1st ed., P. Guadarrama Acosta, J. Hernandez Cordero, E. Lima Muñoz, E. Sansores Cuevas, and G. Torres Villaseñor, Eds. México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [18] C. Pérez, "Cobre," 2016. [Online]. Available: http://www.dint.unam.mx/blog/index.php/item/ 3105-cobre
- [19] L. Razeto, El debate sobre las necesidades, y la cuestión de la "naturaleza humana". Polis revista de la Universidad Bolivariana., aug 2009, no. 23. [Online]. Available: https://journals.openedition.org/polis/1822
- [20] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, Materials science and engineering : an introduction. John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- [21] D. R. Askeland, F. Pradeep P., and W. J. Wright, The Science and Engineering of Materials. Cengage Learning, 2011.
- [22] M. F. Ashby, Materials and the Environment: Eco-informed Material Choice. Elsevier Science, 2012.
- [23] K. Bosselmann, The principle of sustainability : transforming law and governance, 2016.
- [24] A. B. Lovins, L. Hunter Lovins, and P. Hawken, "A Road Map for Natural Capitalism," p. 16, 1999. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/12910791{_}A{_}Road{_} Map{_}for{_}Natural{_}Capitalism
- [25] T. Kuhlman and J. Farrington, "What is Sustainability?" Sustainability, vol. 2, no. 11, pp. 3436–3448, nov 2010. [Online]. Available: http://www.mdpi.com/2071-1050/2/11/3436
- [26] J. Fiksel, "A framework for sustainable materials management," JOM, vol. 58, no. 8, pp. 15–22, aug 2006. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1007/s11837-006-0047-3

- [27] X. Li, "Industrial Ecology and Industrial Symbiosis Definitions and Development Histories," in Industrial Ecology and Industry Symbiosis for Environmental Sustainability. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 9–38. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1007/ 978-3-319-67501-5{_}2
- [28] J. Allwood, Sustainable Materials With Both Eyes Open, 1st ed. Cambridge Institute for Sustainability Leadership, 2012.
- [29] International Standards Organization, "ISO 14000 Family Environmental Management," 2019.
 [Online]. Available: https://www.iso.org/iso-14001-environmental-management.html
- [30] D. S. Ginley and D. Cahen, Eds., Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. [Online]. Available: http: //ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511718786
- [31] D. C. Esty and A. S. Winston, Green to gold : how smart companies use environmental strategy to innovate, create value, and build competitive advantage. Yale University Press, 2006. [Online]. Available: https://books.google.com.mx/books/about/Green{_}to{_}Gold.html?id=HxSV{_}2WTJFcC{&}redir{_}esc=y
- [32] U. Schwarz-Schampera and P. M. Herzig, *Indium: Geology, Mineralogy, and Economics*. New York: Springer, 2002.
- [33] H. Kara, J. Kooroshy, P. Willis, E. Tzimas, R. L. Moss, Oakdene Hollins Ltd., European Commission. Joint Research Centre. Institute for Energy and Transport., and The Hague Centre for Strategic Studies., Critical metals in strategic energy technologies assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. Publications Office, 2011.
- [34] U. G. Survey, "Indium," U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Tech. Rep., 2019.
 [Online]. Available: https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/ s3fs-public/atoms/files/mcs-2019-indiu.pdf
- [35] Royal Society of Chemistry, "Indium Element information, properties and uses Periodic Table,"
 2019. [Online]. Available: http://www.rsc.org/periodic-table/element/49/indium
- [36] J. Du, X.-I. Chen, C.-c. Liu, J. Ni, G.-f. Hou, Y. Zhao, and X.-d. Zhang, "Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by reactive thermal evaporation at low temperature," *Applied Physics A*, vol. 117, no. 2, pp. 815–822, nov 2014. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1007/s00339-014-8436-x
- [37] J. Chen, W. Cranton, and M. Fihn, Handbook of visual display technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. [Online]. Available: https://www.springer.com/us/book/9783540795674
- [38] B. D. Guenther and D. G. Steel, Encyclopedia of Modern Optics, 2nd ed. Academic Press, 2018. [Online]. Available: https://www.elsevier.com/books/encyclopedia-of-modern-optics/guenther/ 978-0-12-809283-5

- [39] R. H. Chen, Liquid crystal displays : fundamental physics and technology. Wiley, 2011.
- [40] J. A. Castellano, "The History of LCD Development," Flat Panel Displays International, Tech. Rep., 2005. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/282650374{_}The{_}History{_} of{_}LCD{_}Development
- [41] S. Display, "Understanding Today's LCD Screen Technology," 2017. [Online]. Available: https://pid.samsungdisplay.com/en/learning-center/blog/lcd-structure
- [42] J. Hwang and B. Oh, "Display: Winds of change in the touchscreen industry," KDB Daewoo Securities, Tech. Rep., 2013. [Online]. Available: http://www.touchpanelpro.com/en/templates/ index/img/packeg/20130603{_}KDB.pdf
- [43] J.-H. Jun, B.-J. Kim, S.-K. Shin, K. Jang, J.-S. Baek, and C. Kim, "In-Cell Self-Capacitive-Type Mobile Touch System and Embedded Readout Circuit in Display Driver IC," *Journal of Display Technology*, vol. 12, no. 12, pp. 1613–1622, dec 2016. [Online]. Available: http://ieeexplore.ieee.org/document/7731217/
- [44] J. Garzon, "El LG K10 introduce una nueva serie de celulares LG con estilo," 2016. [Online]. Available: https://www.cnet.com/es/analisis/lg-k10-2016-primer-vistazo/
- [45] G. Walker and M. Fihn, "LCD In-Cell Touch," Information Display, vol. 26, no. 3, pp. 8–14, mar 2010. [Online]. Available: http://doi.wiley.com/10.1002/j.2637-496X.2010.tb00228.x
- [46] W.-J. Cheu, Y.-H. Tai, C.-H. Lin, and P.-H. Hsiao, "49-3: In-Cell Active Touch Circuit Using a-Si TFT for Large Size Panel," SID Symposium Digest of Technical Papers, vol. 48, no. 1, pp. 738–741, may 2017. [Online]. Available: http://doi.wiley.com/10.1002/sdtp.11753
- [47] S.-H. Lee, J.-S. An, S.-K. Hong, and O.-K. Kwon, "In-cell capacitive touch panel structures and their readout circuits," in 2016 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD). IEEE, jul 2016, pp. 258–261. [Online]. Available: http: //ieeexplore.ieee.org/document/7543685/
- [48] O. de las Naciones Unidas, "Objetivos y metas de desarrollo sostenible Desarrollo Sostenible," 2019. [Online]. Available: https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/ objetivos-de-desarrollo-sostenible/
- [49] "Ley General para la Prevención у Gestión Integral de los Residuos," 2018.[Online]. Available: https://www.gob.mx/profepa/documentos/ ley-general-para-la-prevencion-y-gestion-integral-de-los-residuos-62914
- [50] C. C. N. De and N. d. M. A. y. R. Naturales, "NOM-161-SEMARNAT-2011," 2011. [Online]. Available: https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/6633/1/nom-161-semarnat-2011.pdf
- [51] I. N. d. E. y. C. Climático, "Guía para la Elaboración de Planes de Manejo de Residuos Electrónicos," Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Tech. Rep.
- [52] PNUMA, "Convenio de Basilea," 1992. [Online]. Available: https://www.gob.mx/semarnat/ acciones-y-programas/convenio-de-basilea

- [53] Stockholm Convention, "Convenio de Estocolmo," 2004. [Online]. Available: https://www.gob.mx/ semarnat/acciones-y-programas/convenio-de-estocolmo
- [54] Diario Oficial de la Federación, "Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos," p. 313, 1917. [Online]. Available: http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/1{_}060619.pdf
- [55] "Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos," p. 63, 2006.
 [Online]. Available: http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/regley/Reg{_}LGPGIR{_}311014.
 pdf
- [56] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, "Programa para la Prevención y Gestión Integral de Residuos," 2019. [Online]. Available: https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/ programa-para-la-prevencion-y-gestion-integral-de-residuos
- [57] C. "Led Hsieh, by emerging technology, in-cell touch solutions topped on-cell inmobile phone touch panel market in 2017," IHS Markit, Tech. Rep., 2018. [Online]. Available: https://technology.ihs.com/599446/ led-by-emerging-technology-in-cell-touch-solutions-topped-on-cell-in-mobile-phone-touch-panel-market-in-2017
- [58] E. Commission, "Annexes to the report on critical raw materials for the EU," European Commission, Tech. Rep., 2014. [Online]. Available: file:///C:/Users/CesarCamou/Desktop/crm-annexes{_}en.pdf
- [59] R. Moss, E. Tzimas, H. Kara, P. Willis, and J. Kooroshy, "Critical Metals in Strategic Energy Technologies," JRC Scientific and Technical Reports, Tech. Rep., 2011. [Online]. Available: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC65592/reqno{_}jrc65592{_} criticalmetalsinstrategicenergytechnologies{%}28online{%}29.pdf
- [60] F. Magalini, R. Kuehr, and C. P. Balde, "eWaste in Latin America: Statistical analysis and policy recommendations," Institute for the Advanced Study of Sustainability, Tech. Rep., 2015. [Online]. Available: http://collections.unu.edu/view/UNU:3315
- [61] Ministerio de Minería, "Hidrometalurgia," 2019. [Online]. Available: http://www.minmineria.gob.cl/ glosario-minero-h/hidrometalurgia/
- [62] C. J. Geankoplis, Procesos de Transporte y Principios de Procesos de Separación, 4th ed., G. P. Cultural, Ed., México, 2006.
- [63] B. Swain, C. Mishra, H. S. Hong, and S.-S. Cho, "Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy," *Waste Management*, vol. 57, pp. 207–214, nov 2016. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16300678
- [64] C. Kim, D. S. Lee, J. H. Kim, H. B. Kim, S. R. Shin, J. H. Jung, I. H. Song, C. S. Jang, K. S. Kwon, S. H. Kim, G. T. Kim, J. H. Yoon, B.-Y. Lee, B. K. Kim, and I.-B. Kang, "60.2: Invited Paper : Advanced In-cell Touch Technology for Large Sized Liquid Crystal Displays," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 46, no. 1, pp. 895–898, jun 2015. [Online]. Available: http://doi.wiley.com/10.1002/sdtp.10388

- [65] M. Souada, C. Louage, J.-Y. Doisy, L. Meunier, A. Benderrag, B. Ouddane, S. Bellayer, N. Nuns, M. Traisnel, and U. Maschke, "Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 40, pp. 929–936, jan 2018. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417717303978
- [66] J. Yang, T. Retegan, and C. Ekberg, "Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction," *Hydrometallurgy*, vol. 137, pp. 68–77, may 2013. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13000996
- [67] C. H. Lee, M. K. Jeong, M. Fatih Kilicaslan, J. H. Lee, H. S. Hong, and S. J. Hong, "Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM," *Waste Management*, vol. 33, no. 3, pp. 730–734, mar 2013. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X12004643
- [68] D. Fontana, F. Forte, R. De Carolis, and M. Grosso, "Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium," *Waste Management*, vol. 45, pp. 325–333, nov 2015. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15300593
- [69] L. Rocchetti, A. Amato, V. Fonti, S. Ubaldini, I. De Michelis, B. Kopacek, F. Vegliò, and F. Beolchini, "Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels," *Waste Management*, vol. 42, pp. 180–187, aug 2015. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0956053X1500330X
- [70] S. Virolainen, D. Ibana, and E. Paatero, "Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction," *Hydrometallurgy*, vol. 107, no. 1-2, pp. 56–61, apr 2011. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11000090
- [71] LG Display, "LG-K410g," 2019. [Online]. Available: https://www.lg.com/mx/celulares/lg-K410g
- [72] M. Balaram, D. Vummiti, and P. Roy, "Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES): a new analytical tool for geochemical studies," *Atomic Spectroscopy*, vol. 35, no. 2, 2014. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/303170053{_}Microwave{_}plasma{_}atomic{_} emission{_}spectrometry{_}MP-AES{_}a{_}new{_}analytical{_}tool{_}for{_}geochemical{_}studies
- [73] E. Smith and G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, 1st ed. John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [74] B. McCarroll and M. H. Lietzke, "Indium Sulfate: Raman Spectra and Incomplete Dissociation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 4, pp. 1277–1277, apr 1960. [Online]. Available: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1730902
- [75] R. E. Hester, R. A. Plane, and G. E. Walrafen, "Raman Spectra of Aqueous Solutions of Indium Sulfate, Nitrate, and Perchlorate," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 1, pp. 249–250, jan 1963. [Online]. Available: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1733470

- [76] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)," in Scanning Microscopy for Nanotechnology. New York, NY: Springer New York, 2006, pp. 1–40. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-39620-0{_}1
- [77] B. L. Dutrow and C. M. Clarck, "X-ray Powder Diffraction (XRD)," 2019. [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research{_}education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [78] D. Tuschel, "Why are the Raman spectra of crystalline and amorphous solids different?" vol. 32, pp. 26–33, 2017.