



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Extracción sólido – líquido de Itrio y Europio a partir del fósforo
de lámparas fluorescentes gastadas”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

JULIO CÉSAR SÁNCHEZ MANZANARES



MÉXICO, D.F.

Abril 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Jorge Ornelas Tabares**
VOCAL: **Profesor: Antonio Huerta Cerdán**
SECRETARIO: **Profesora: Rosa Elva Rivera Santillán**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Faustino Juárez Sánchez**
2º SUPLENTE: **Profesor: Juan Manuel De la Rosa Canales**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
DEPARTAMENTO DE MINAS Y METALURGIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
UNAM

ASESOR DEL TEMA: JORGE ORNELAS TABARES

SUSTENTANTE: JULIO CÉSAR SÁNCHEZ MANZANARES

Índice

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1	2
Introducción.....	2
Planteamiento del problema	2
Hipótesis	4
Objetivos	4
CAPÍTULO 2	5
Marco Teórico y Antecedentes.....	5
Lámparas fluorescentes	5
Tierras raras.....	7
Itrio	9
Europio.....	12
Extracción sólido – líquido	14
Lixiviación	14
Eficacia de las etapas.	16
Antecedentes	20
CAPÍTULO 3	22
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
Recolección de lámparas y polvo fluorescente	23
Caracterización del Polvo por Difracción de Rayos X	25
Preparación de soluciones ácidas.....	26
Equipo y material de laboratorio	28
Lixiviación de muestras	30
Análisis Químico por ICP	30
CAPÍTULO 4	32
Representaciones gráficas y discusión de resultados.....	32
Análisis granulométrico	32
Análisis por rayos X del polvo fluorescente.....	34
Resultados de análisis químico por ICP.....	36
Intensidades para la curva de calibración de Itrio.	37

Intensidades para la curva de calibración de Europio.....	38
Calculo de la concentración de Itrio y Europio en el polvo fluorescente	39
Análisis químico de la muestra inicial de polvo	40
ΔG° de formación de sulfatos	40
Gráficos de la extracción de Itrio y Europio.....	43
Conclusiones.....	49
Recomendaciones	49
Bibliografía	50
ANEXO 1.....	52
Contenido del polvo fluorescente	52
Componentes del polvo fluorescente en moles.....	53
Tabla de densidades del Ácido Sulfúrico a diferentes concentraciones y temperaturas.....	54
Tabla de viscosidad dinámica (η) del Ácido Sulfúrico a diferentes temperaturas y concentraciones.....	55

Índice de Figuras

Fig 1-1 Descripción gráfica del ciclo de vida de los artículos utilizados por el hombre, Louis Fox, “La historia de las cosas”, Diciembre 4, 2007 [http://storyofstuff.org/movies/la-historia-de-las-cosas-2/]	2
Fig 2-1 Componentes de una lámpara fluorescente y mecanismo de luminiscencia. [1]	6
Fig 2-2 Tipo: de granate de aluminio de Itrio dopado Nd (Nd YAG) Utilización: láser. Nd: YAG (neodimio-dopado con Itrio-aluminio-granate; Nd: Y3Al5O12) es un cristal que se utiliza como un medio de acción láser para láseres de estado sólido. El dopante, neodimi.....	10
Fig 2-3 Diagrama de Pourbaix de Europio en Ácido Sulfúrico a 75°C, Se muestra la estabilidad de $\text{Eu}(\text{SO})_4^+$ a un pH de 0 a 4 en las líneas de estabilidad del agua. Software HSC 5.0.....	18
Fig 2-4 Diagrama de Pourbaix de Europio en Ácido Sulfúrico a 100°C, Se muestra la estabilidad de $\text{Eu}(\text{SO})_4^+$ a un pH de 0 a 3.5 en las líneas de estabilidad del agua. Software HSC 5.0.....	18
Fig 2-5 Diagrama de Pourbaix de Itrio en Ácido Sulfúrico a 100°C, Se muestra la estabilidad de $\text{Y}(\text{SO}_4)^+$ a un pH de 0 a 7. Software HSC 5.0.....	19
Fig 2-6 Diagrama de Pourbaix de Itrio en Ácido Sulfúrico a 100°C, Se muestra la estabilidad de $\text{Y}(\text{SO}_4)^+$ a un pH de 0 a 7. Software HSC 5.0.....	19
Fig 3-1 Diagrama de flujo del trabajo realizando en esta Tesis.....	22
Fig 3-2 Imagen del polvo de fósforo colectado en una bolsa de plástico con la ayuda de una esponja.	24
Fig 3-3 Resultado del primer cribado, la mayor parte del polvo de fósforo queda en la malla 400.	25
Fig 3-4 Sistema de lixiviación acida. 3 matraces de bola de 100 ml con termopozos y columna de condensación conectada en serie.....	29
Fig 4-1 Vista gráfica del análisis granulométrico de polvo sucio proveniente de la recolección inicial del polvo.....	33
Fig 4-2 Vista gráfica del análisis granulométrico de polvo limpio proveniente de la recolección inicial del polvo.....	34

Fig 4-3 Grafico de difracción de rayos X del polvo fluorescente, análisis realizado en el Instituto de Materiales de la UNAM.	35
Fig 4-4 Curva de calibración de Itrio en matriz de ácido nítrico.....	37
Fig 4-5 Curva de calibración de Itrio en matriz de Ácido Sulfúrico.....	37
Fig 4-6 Curva de calibración de Europio en matriz de ácido Nítrico.....	38
Fig 4-7 Curva de calibración de Europio en matriz de Ácido Sulfúrico.....	38
Fig 4-8 Diagrama de estabilidad de los diferentes compuestos que reaccionan con el Ácido Sulfúrico.....	41
Fig 4-9 Extracción de Itrio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 100°C.....	43
Fig 4-10 Extracción de Itrio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 75°C.....	44
Fig 4-11 extracción de Europio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 100°C.....	45
Fig 4-12 Extracción de Europio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 75°C.....	46
Fig 4-13 Extracción de Itrio a 100°C y 75°C a una concentración 5 molar de Ácido Sulfúrico.....	47
Fig 4-14 Extracción de Itrio a 100°C y 75°C a una concentración 3 molar de Ácido Sulfúrico.....	47
Fig 4-15 Extracción de Itrio a 100°C y 75°C a una concentración 1 molar de Ácido Sulfúrico.....	48

Índice de Tablas

Tabla 2-1 Composición de diferentes sistemas de polvo fluorescente [2].....	6
Tabla 2-2 Propiedades físicas y químicas del Itrio. [4]	11
Tabla 2-3 Propiedades físicas y químicas de Europio. [5].....	13
Tabla 3-1 Inventario de lámparas fluorescentes colectadas en un mes en dependencias de Ciudad Universitaria.....	23
Tabla 3-2 Diseño experimental para la lixiviación ácida del polvo fluorescente a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de residencia y concentración.....	27
Tabla 3-3 Identificación de muestras.....	30
Tabla 4-1 Análisis granulométrico de polvo sucio proveniente de la recolección inicial del polvo.	32
Tabla 4-2 Análisis granulométrico de polvo limpio proveniente de la recolección inicial del polvo.	33
Tabla 4-3 Resultados del análisis por difracción de Rayos X del polvo fluorescente.	36
Tabla 4-4 Intensidades determinadas por el equipo Perkin para Itrio en matriz de Ácido Sulfúrico y ácido nítrico.	37
Tabla 4-5 Intensidades determinadas por el equipo Perkin para Europio en matriz de Ácido Sulfúrico y ácido nítrico.	38
Tabla 4-6 Resultados del análisis por ICP del Itrio y Europio de la muestra inicial del polvo fluorescente.	40
Tabla 4-7 Intensidad de análisis químico por ICP de la lixiviación de polvo fluorescente a 100°C.....	42
Tabla 4-8 Intensidad de análisis químico por ICP de la lixiviación de polvo fluorescente a 75°C.....	42

Resumen

Este trabajo aborda dos problemas actuales en México, en primer lugar la contaminación por residuos electrónicos como son las lámparas fluorescentes gastadas y su baja normatividad para la gestión adecuada al concluir su ciclo de vida. Por otra parte, la viabilidad de obtener tierras raras contenidas en las lámparas fluorescentes ya que en México no se tienen explotaciones minerales con contenidos de tierras raras.

Estas tierras raras están contenidas en formas de óxidos y se propone una forma para extraerlos de una mezcla compleja diseñada para dar luz visible en una combinación de mecanismos.

Para este trabajo se han estudiado las extracciones de Itrio y Europio en Ácido Sulfúrico a diferentes temperaturas, concentraciones del ácido y con agitación constante. Esta mezcla en contacto con el Ácido Sulfúrico promueve la extracción del Itrio hasta en un 70% mientras que el Europio no se solubiliza. Esto se explica por las reacciones que se dan entre los iones sulfato y los diferentes compuestos del polvo fluorescente y las propiedades físico-químicas de la solución.

Capítulo 1

Introducción

Planteamiento del problema

Actualmente, la cantidad de residuos en el planeta aumenta desmedidamente mientras que los recursos naturales son explotados para cumplir diversas necesidades del ser humano. Esto genera una continua explotación de recursos naturales para la producción de artículos que cubrirán diferentes necesidades de la población mundial, generando así, una distribución global de materias primas o productos terminados con un consumo excesivo por el hombre que al final del ciclo terminan como una gran cantidad de residuos, mientras el planeta sufre las consecuencias por ser un elemento finito. [Fig 1.1]

La explotación de recursos naturales modifica las condiciones ambientales vitales para la flora, fauna y comunidades cercanas a los yacimientos minerales susceptibles a explotación. Es por eso que tanto el reciclaje y reuso de varios residuos generados por el hombre, siempre serán un aliciente al ecosistema y las diferentes regiones geográficas habitadas, contaminadas y en deterioro ambiental.

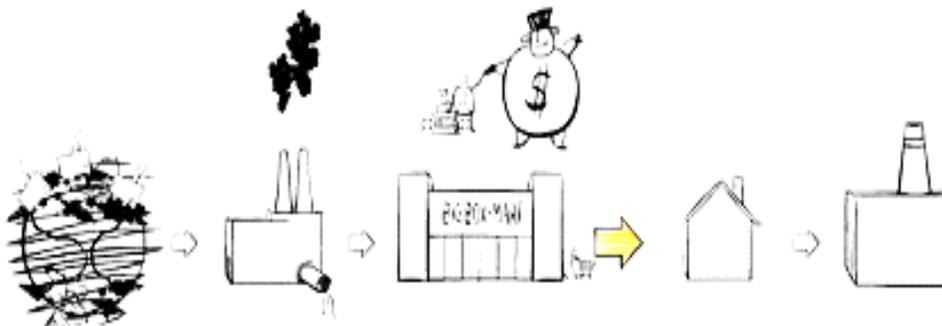


Fig 1-1 Descripción gráfica del ciclo de vida de los artículos utilizados por el hombre, Louis Fox, "La historia de las cosas", Diciembre 4, 2007 [<http://storyofstuff.org/movies/la-historia-de-las-cosas-2/>]

De la incontable cantidad de residuos, existe uno que en particular resulta ser inofensivo a simple vista pero es potencialmente un residuo peligroso y del cual existe poca normatividad para su adecuada gestión. Se trata de las lámparas fluorescentes. Alrededor de 8,700,000 lámparas se consumen anualmente en México por diferentes industrias, comercios y hogares con un tiempo de vida de 20,000 a 45,000 horas, equivalente a tres años y medio de uso. En el interior de una lámpara hay materiales clasificados como tóxicos siendo el Mercurio [Hg] uno de ellos con un contenido aproximado de 5 mg/lámpara además de otros compuestos químicos, que por lixiviación pueden contaminar los mantos acuíferos o cuerpos de agua superficiales una vez que la lámpara ha cumplido con su vida útil.

Por lo anterior, el desarrollo e implementación de técnicas y procesos utilizados en la industria minero-metalúrgica pueden atacar de forma integral éste problema que crece día a día. La generación de residuos de lámparas fluorescentes es aproximadamente de 2,610,000 lámparas anual en México e incrementa de un 4% a un 6% año tras año y al terminar su ciclo de vida son clasificados como un residuo peligroso.

Uno de los componentes presentes en las lámparas fluorescentes son los fósforos utilizados para emitir luz visible. Estas contienen óxidos, fosfatos y otros compuestos necesarios para el funcionamiento de las lámparas, incluidos algunos óxidos de tierras raras.

Las tierras raras se han convertido en los recursos estratégicos más importantes a nivel mundial. Elementos como el Itrio y Europio están presentes en estos fósforos que actualmente se utilizan en diversos campos de aplicación como, la iluminación, catalizadores, informática electrónica, maquinaria metalúrgica, industria petroquímica, defensa nacional, energía y medio ambiente, etc.

De esta forma, el desarrollo de tecnologías que permitan reducir el volumen de residuos y poder reciclar o reusar los diferentes componentes pueden contribuir a disminuir tanto la explotación de recursos naturales no renovables como la

producción de mercurio y los fósforos requeridos para la fabricación de lámparas nuevas.

Respecto a las tierras raras, China tiene una participación del 97% en el mercado y desde el año 2012 ha disminuido el suministro de estos elementos en todo el mundo. Como ya se mencionó, las tierras raras se han convertido en un recurso estratégico y una forma de incrementar su precio es limitando el suministro por parte del monopolio. La complejidad en los procesos de extracción y refinación de tierras raras dañan al medio ambiente drásticamente y la falta de regulación ambiental en China ha hecho que el suministro de estos elementos a los principales países manufactureros de diferentes productos que requieren tierras raras se vean afectados.

Hipótesis

El fósforo (polvo blanco) contenido en las lámparas fluorescentes gastadas contiene Itrio y Europio que pueden ser extraídos por un proceso de lixiviación con Ácido Sulfúrico obteniendo altos rendimientos.

Objetivos

Determinar el porcentaje de extracción de Itrio y Europio en solución ácida a diferentes condiciones de lixiviación (extracción sólido – líquido).

Establecer las condiciones óptimas de la extracción sólido – líquido de Itrio y Europio con Ácido Sulfúrico.

Capítulo 2

Marco Teórico y Antecedentes

Lámparas fluorescentes

Las lámparas fluorescentes tubulares se encuentran entre las fuentes de luz artificial más utilizadas en todo el mundo. La razón principal es la elevada rentabilidad de las lámparas; producen una gran cantidad de luz y consumen muy poca energía. La vida útil media de las lámparas puede alcanzar las 45 000 horas, convirtiéndolas en idóneas para su uso tanto en el sector industrial, como en el sector privado.

Las lámparas fluorescentes son lámparas de vapor de mercurio a baja presión (0.8 Pa). En estas condiciones, en el espectro de emisión del mercurio predominan las radiaciones ultravioletas en la banda de 253.7 nm. Para que estas radiaciones sean útiles, se recubren las paredes interiores del tubo con polvos fluorescentes que convierten los rayos ultravioleta en radiaciones visibles.

De la composición de estas sustancias dependerán la cantidad y calidad de la luz, y las cualidades cromáticas de la lámpara. En la actualidad se usan dos tipos de polvos; los que producen un espectro continuo y los trifósforos que emiten un espectro de tres bandas con los colores primarios. De la combinación estos tres colores se obtienen luz blanca que ofrece un buen rendimiento de color sin penalizar la eficiencia como ocurre en el caso del espectro continuo.

Las lámparas fluorescentes se caracterizan por carecer de ampolla exterior. Están formadas por un tubo de diámetro normalizado, y comúnmente de forma cilíndrica para una emisión de luz más eficiente, cerrado en cada extremo con un casquillo de dos contactos donde se alojan los electrodos. El tubo de descarga está relleno con vapor de mercurio a baja presión y una pequeña cantidad de un gas inerte que sirve para facilitar el encendido y controlar la descarga de electrones. [1]

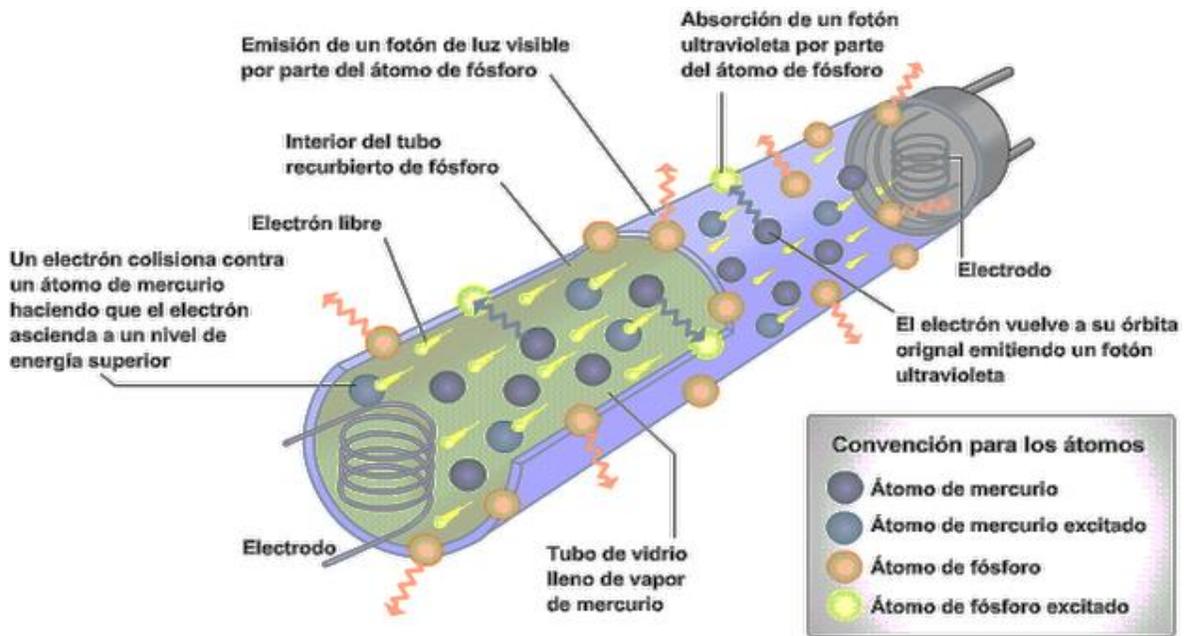


Fig 2-1 Componentes de una lámpara fluorescente y mecanismo de luminiscencia. [1]

El polvo blanco “fósforo” fluorescente es el principal caso de estudio en esta tesis debido a que contiene compuestos de tierras raras, como Itrio en su forma de óxido que da el tono rojo y Europio como un dopante. [1]

Las lámparas fluorescentes utilizan diferentes composiciones de fósforos los cuales recubren las paredes internas de las lámparas. Dichos fósforos absorben la energía UV invisible emitida por la interacción del mercurio y los electrones convirtiéndola en luz visible. Los fósforos se dividen en cuatro categorías. Estos son los sistemas de fosfato, aluminato, borato y silicato, la composición química para lámparas fluorescentes se muestra en la Tabla 1.1 y el mecanismo de funcionamiento de las lámparas fluorescentes se muestra en la Fig. 2.1

Tabla 2-1 Composición de diferentes sistemas de polvo fluorescente [2]

Fosforo	Rojo	Verde	
Fosfato	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$LaPO_4:Ce^{3+}.Tb^{3+}$	$(Ba.Sr.Ca)_5 (PO_4)_3 Cl:Eu^{2+}$
Aluminato	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$
Borato	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}.Tb^{3+}$	$Ca_2B_5O_8Cl:Eu^{2+}$
Silicato	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$Y_2SiO_3:Ce^{3+}.Tb^{3+}$	$BaZrSi_3O_9:Eu^{2+}$

El mecanismo electroluminescente del sistema aluminato se lleva a cabo por la interacción de todos los sistemas fosforados. La emisión roja en estas lámparas es generada por $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Aquí, la excitación implica una transición de transferencia de carga de iones O^{2-} a Eu^{3+} . La emisión ocurre dentro de los niveles f del ion Eu^{3+} . El $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM) es dopado con Eu^{2+} , el (BAM) es usado como el fósforo de emisión azul, en el cual los fotones son absorbidos por iones Eu^{2+} . La absorción es debida a una transición $4f-5d$. También, la emisión ocurre sobre Eu^{2+} de $5d-4f$ en su transición óptica. La emisión verde con el fósforo Tb^{3+} , típicamente el $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ depende de la absorción óptica sobre iones Ce^{3+} , seguido de la energía de transferencia de los iones Tb^{3+} .

Con componentes reciclables casi al 100%, las lámparas fluorescentes cumplen un ciclo de vida y al concluir el ciclo se vuelven un residuo peligroso por el contenido de mercurio en el interior del tubo de vidrio. [2]

Tierras raras

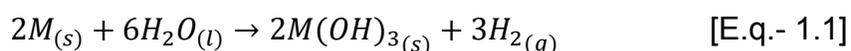
Las tierras raras han llegado a ser los recursos de mayor importancia estratégica a nivel mundial, basados en sus aplicaciones en diversas áreas como la óptica, la metalurgia física, la industria petroquímica, energía y medio ambiente hasta la industria armamentista de diferentes naciones. China es el país con la mayor parte de reservas de minerales de tierras raras en el mundo, de tal forma que las reservas de este país decrecen rápidamente por el incremento en su demanda.

El descubrimiento de los elementos lantánidos y actínidos, ha tenido un impacto importante sobre el conocimiento de la química. La existencia de una serie de elementos metálicos con masas atómicas en el intervalo de 140 a 175 g mol^{-1} preocupó mucho a los químicos a principios del siglo XX porque la tabla periódica original de Mendeleev no tenía lugar para ellos. El químico inglés Sir William Crookes resumió la situación en 1902:

“Las tierras raras desconciertan nuestras investigaciones, dan al traste con las especulaciones, y se aparecen hasta en nuestros sueños. Se extienden como un mar ignoto ante nosotros, desafiándonos, dejándonos perplejos, murmurando extrañas revelaciones y posibilidades” (Sir William Crookes, 1902).

Los elementos del Lantano al Iterbio se conocen como lantánidos, y estos elementos corresponden al llenado del conjunto de orbitales $4f$. Sin embargo, otros tres elementos a menudo se consideran como parte del mismo conjunto, los elementos del grupo III: Escandio, Itrio y Lutecio. Se usa el término "metales de tierras raras" para referirnos colectivamente a los elementos lantánidos y del grupo III. Sin embargo, el término tierra rara en sí es engañoso, porque muchos de estos elementos son relativamente comunes. Por ejemplo, el Cerio es tan abundante como el Cobre.

Los metales de tierras raras son blandos y moderadamente densos (7 g/cm^3); tienen puntos de fusión cercanos a los 1000°C y puntos de ebullición cercanos a los 3000°C . Químicamente, los metales tienen una reactividad similar a la de los elementos alcalinotérreos. Por ejemplo, todos reaccionan con agua para dar el hidróxido del metal e hidrógeno gaseoso:



La similitud de todos estos elementos se debe en parte a que los electrones $4f$ no participan en los enlaces. Así, el llenado progresivo de estos orbitales no tiene ningún efecto sobre la química de los elementos. Como ya se mencionó, el estado de oxidación común de todos los elementos es $3+$; por ejemplo, todos forman óxidos del tipo M_2O_3 , donde M es el ion metálico.

Los radios de los iones $3+$ disminuyen continuamente desde 117 pm para el lantano hasta 100 pm para el lutecio. Puesto que los orbitales f no apantallan de forma eficaz a los electrones $5s$ y $5p$ exteriores, el aumento en la carga nuclear hace que

disminuya el tamaño de los iones. Estos iones tan grandes tienen un número de coordinación alto. Por ejemplo, el ion de lantano hidratado es un nona hidrato, $[\text{La}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$.

Sólo el Cerio tiene un segundo estado de oxidación común, que es 4+ y corresponde a la configuración de Kernel de gas noble $[\text{Xe}]$. Este estado de oxidación es muy oxidante; los compuestos de cerio (IV) se pueden usar en titulaciones REDOX, a menudo en forma de Hexanitratocerato (IV) de Amonio, $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$:



Los cationes tripositivos de muchos de los lantánidos son coloridos, por lo regular verdes, rosados y amarillos. Estos colores son el resultado de transiciones electrónicas entre los orbitales *f*. A diferencia de los espectros de los iones de metales de transición, los espectros de los lantánidos no muestran variaciones importantes para los diferentes ligantes. Además, las absorciones son en longitudes de onda muy precisas, a diferencia de las anchas bandas de absorción de los iones de los metales de transición. Los óxidos mixtos de Neodimio y Praseodimio absorben una buena parte de la gama amarilla, y esta mezcla de color rosado-café a veces se usa como filtro en gafas para el sol, porque el ojo humano es más sensible a la parte amarilla del espectro.

Como ya se mencionó, es común incluir el Escandio e Itrio al hablar de los lantánidos. Ambos elementos son metales blandos y reactivos que exhiben el estado de oxidación 3+. [3]

Itrio

El nombre del Itrio proviene de Ytterby, un pueblo en Suecia cerca de Vauxholm. Ytterby es el sitio de una cantera que contiene a éste y otros elementos como el Erbio, Terbio e Iterbio, elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras. El Itrio tiene un brillo plateado metálico. Es relativamente estable en el aire. Las virutas

de Itrio se queman en el aire a temperaturas superiores a los 400 °C. Algunas de las aplicaciones y usos del Itrio son:

- Componente del fósforo usado para producir el color rojo en los tubos de rayos catódicos de las antiguas televisiones.
- En la cerámica y el vidrio. El Óxido de Itrio tiene un alto punto de fusión y añade resistencia al vidrio.
- Los granates de Itrio y Hierro se aplican para filtrar las ondas de los microondas y la transmisión y transducción de energía acústica.
- Los granates de Itrio y Aluminio, con una dureza de 8,5 Mohs, se utilizan para simular piedras preciosas similares al diamante.
- Pequeñas cantidades de Itrio pueden añadirse para reducir el tamaño de grano en cromo, molibdeno, circonio y titanio para aumentar la fuerza de aleaciones de aluminio y magnesio.
- El Itrio se añade como un desoxidante para vanadio y otros metales no ferrosos.
- Se emplea como un catalizador en la polimerización de etileno.
- El compuesto Nd^{3+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ es un cristal que se utiliza como un medio de acción láser para láseres de estado sólido.

En la Tabla 2-2 se presentan los parámetros físicos del Itrio.

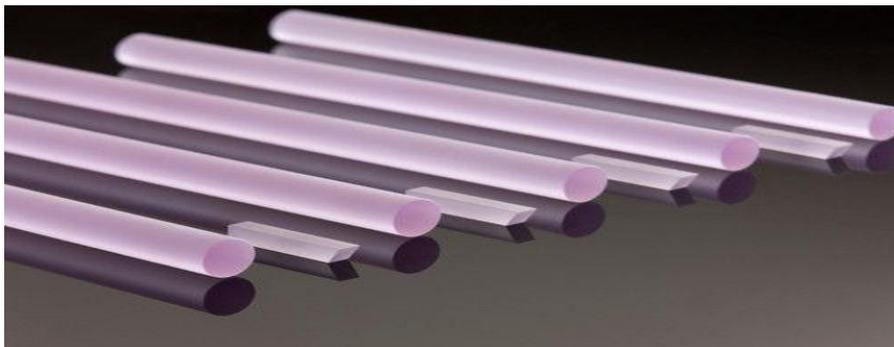
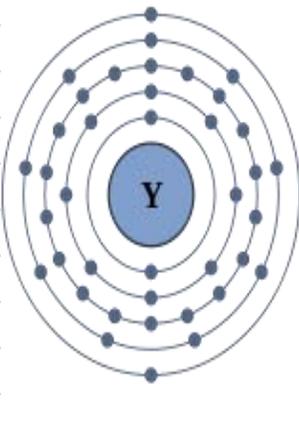


Fig 2-2 Tipo: de granate de aluminio de Itrio dopado Nd (Nd YAG) Utilización: láser. Nd: YAG (neodimio-dopado con Itrio-aluminio-granate; Nd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) es un cristal que se utiliza como un medio de acción láser para láseres de estado sólido.

Tabla 2-2 Propiedades físicas y químicas del Itrio. [4]

Itrio (Y)	Número atómico	Grupo	Período	Bloque	Número CAS
		39	3	5	d
	Propiedades del Atómicas				
	Masa atómica:	88.90585			
	Estado de Oxidación:	3+			
	Radio atómico, pm:	212			
	Radio Covalente, pm:	162			
	Configuración Electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$				
	Nombre Inglés: Yttrium	Año de descubrimiento: 1794			
Propiedades del Termodinámicas					
Punto de ebullición, °C:	3345				
Punto de fusión, °C:	1526				
Fase:	Sólido				
Calor de fusión, kJ mol^{-1} :	11.4				
Calor específico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$:	298				
Expansión térmica, K^{-1}	0.0000106				
Entalpia de vaporización, kJ mol^{-1}	380				
Propiedades del Material					
Color:	Plata				
Dureza Brinell, Mpa:	589				
Módulo de compresibilidad, GPA:	41				
Densidad, kg m^{-3} :	4472				
Densidad del líquido, kg m^{-3}	4240				
Modulo de Young: Gpa:	64				
Módulo de cizallamiento, Gpa:	26				
Relación de Poisson:	0.24				
Conductividad térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$:	17				

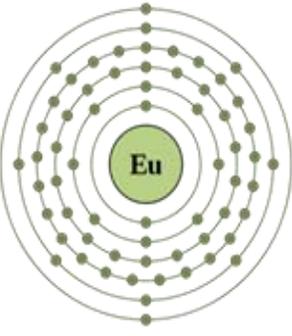
Europio

Descubierto por E. Demarcay en 1901 y confirmando su existencia G. Urbain en 1904 y en relación con la mayoría de los otros elementos, las aplicaciones comerciales para Europio son pocas y bastante especializadas. Casi invariablemente, explotan su fosforescencia, ya sea en el estado de oxidación 0. Algunas de las aplicaciones y usos del Europio son:

- Es un dopante en algunos tipos de vidrio en los láseres y otros dispositivos optoelectrónicos.
- El Óxido de Europio se utiliza ampliamente como un fósforo rojo en aparatos de televisión y lámparas fluorescentes, y como un activador para fósforos basados en Itrio.
- Las pantallas de televisión en color contienen entre 0,5 y 1g de Europio. Considerando que el Europio trivalente da fósforos rojos, la luminiscencia de Europio divalente depende de la red huésped, pero tiende a estar en el lado azul.
- Las dos clases de Europio fósforo base, junto con los fósforos de Terbio amarillo/verde dan luz "blanca", la temperatura del color se puede variar modificando la proporción o la composición específica de los fósforos individuales. Este sistema de fósforo se encuentra típicamente en las bombillas fluorescentes helicoidales.

Las principales propiedades físicas del Europio se enlistan en la tabla 2.3

Tabla 2-3 Propiedades físicas y químicas de Europio. [5]

Europio (Eu)	Número atómico	Grupo	Período	Bloque	Número CAS
		63	n/d	6	f
	Propiedades del Atómicas				
	Masa atómica:	151.964			
	Estado de Oxidación:	2+, 3+			
	Radio atómico, pm:	231			
	Configuración Electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 6s^2$				
	Nombre Latín: Europium	Año de descubrimiento: 1901			
	Propiedades del Termodinámicas				
Punto de ebullición, °C:	1527				
Punto de fusión, °C:	822				
Fase:	Sólido				
Calor de fusión, kJ mol^{-1} :	9.2				
Calor específico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$:	182				
Expansión térmica, K^{-1}	0.000035				
Entalpia de vaporización, kJ mol^{-1}	175				
Propiedades del Material					
Color:	Plata				
Dureza Vickers, Mpa:	167				
Módulo de compresibilidad, GPA:	8.3				
Densidad, kg m^{-3} :	5244				
Densidad del líquido, kg m^{-3}	5130				
Modulo de Young: Gpa:	18				
Módulo de cizallamiento, Gpa:	7.9				
Relación de Poisson:	0.15				
Conductividad térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$:	14				

Dado que los puntos de fusión del Itrio y Europio 1526 y 822°C respectivamente, no es viable realizar un proceso pirometalúrgico para la reducción por presión reducida de estos dos óxidos dado que es un rango muy abierto entre ambas tierras raras por lo que se decidió llevar a cabo un proceso hidrometalúrgico.

Extracción sólido – líquido

La extracción sólido-líquido es el proceso de separación de constituyentes solubles de un material sólido usando un solvente adecuado. Por lo general, el material soluble es el producto de destino, y el residuo sólido "inerte" es sólo uno de los residuos sólidos.

En general el proceso de extracción sólido-líquido involucra cuatro etapas básicas.

1. Contacto íntimo entre el sólido y el solvente.
2. Separación de la solución o solvente del sólido gastado.
3. Separación del solvente y del producto extraído por procesos de purificación.
4. Recuperación del solvente.

La extracción sólido-líquido es también llamada "lixiviación" aunque debe usarse este término en un sentido ligeramente restringido. Esta operación es distinta a la "disolución" en el sentido de que la disolución casi todo el sólido va hacia la solución dejando muy pocos o prácticamente nada de "inertes". Pero en una extracción sólido-líquido o en una "lixiviación", una parte sustancial del sólido no se disuelve y la materia soluble se difunde hacia afuera a través del sólido durante el contacto sólido-líquido. [6]

Lixiviación

Implica la disolución de una o más sustancias de partículas sólidas acompañados por reacción química. Es común utilizar ácidos, bases o la solución de una sustancia química complejante para solubilizar los materiales. La lixiviación de minerales (óxidos, carbonatos, sulfuros, etc.) es un paso importante en la hidrometalurgia. La lixiviación de minerales de cobre con Ácido Sulfúrico o una solución amoniacal, la

lixiviación de oro a partir de sus minerales por solución de cianuro de sodio son ejemplos típicos (el uso de cianuros es menos común hoy en día, ya que es un contaminante grave). Los minerales de baja ley a veces son lixiviados en condiciones drásticas. Por ejemplo, un método recientemente desarrollado es la lixiviación del mineral de níquel de baja ley, llamado laterita de níquel, utiliza el Ácido Sulfúrico a 250 °C y 650 psi de presión para disolver el níquel. [6]

Los métodos utilizados para la lixiviación de un mineral dependen del grado de la mena y de la facilidad con la que los valores del mineral son disueltos en un reactivo particular. Los métodos más comunes de lixiviación son los siguientes:

Lixiviación *in situ* o *solution mining*

En este tipo de lixiviación se fractura la veta mineral y se lixivia en ese sitio por un periodo largo porque el costo de transportar el mineral y procesarlo no se justifica con el contenido del metal de interés.

Este proceso se utiliza para extraer sales solubles depositadas bajo tierra, por ejemplo: potasio, cloruro de sodio, sulfato de sodio y carbonato de sodio. También se usa en la lixiviación de uranio y cobre.

Lixiviación tipo Heap o Dump

Para este método se requiere deforestar un área determinada y preparar el terreno con cierta inclinación para después cubrirlo con una capa asfaltada o un plástico flexible. El mineral triturado es enviado desde la mina al terreno preparado por camiones de volteo hasta una altura de 10 a 15 metros. El lixivante es rociado desde la parte superior y recorre todo el mineral hasta la parte inferior donde es colectado en represas para ser bombeado a etapas posteriores.

Lixiviación por agitación.

La lixiviación por agitación es realizada en reactores cerrados o autoclaves en los que puede controlar la presión interior del reactor y la temperatura de reacción.[7]

Eficacia de las etapas.

En algunas operaciones de la lixiviación el sólido es totalmente impenetrable e inerte a la acción del disolvente y lleva una película de disolución concentrada sobre su superficie. En tal caso el proceso implica simplemente la igualación de concentraciones en la masa global del extracto y en la película adherida. Este tipo de proceso es rápido y cualquier tiempo razonable de contacto conduce al equilibrio.

En un proceso de extracción sólido – líquido las operaciones implicadas son:

- Cambio de fase del soluto. Esta etapa se considera prácticamente instantánea.
- Difusión del soluto a través del disolvente contenido en los poros del sólido inerte.
- Transferencia del soluto desde las inmediaciones de la superficie sólido - líquido hasta el seno de la masa principal de disolvente.

En consecuencia, los factores más importantes que influyen sobre la velocidad de extracción son:

1. Tamaño de las partículas. Evidentemente cuanto más pequeñas sean, mayor es la superficie interfacial y más corta la longitud de los poros. Por lo tanto la velocidad de transferencia es mayor. Sin embargo, tamaños excesivamente pequeños pueden formar lamas, dificultando la extracción.
2. Tipo de disolvente. El disolvente debe ser lo más selectivo posible y se recomienda de baja viscosidad.

3. Temperatura. Un aumento de la temperatura favorece la solubilidad y aumentan los coeficientes de transferencia de materia pero existen excepciones. El límite superior se fija atendiendo a criterios de calidad del producto, económicos y de seguridad con respecto al disolvente. Existen algunas excepciones respecto al aumento de solubilidad con el aumento de la temperatura.

Para el desarrollo de este trabajo se realizó una lixiviación a alta temperatura, con agitación constante pero en un sistema abierto el cual incluyó en su diseño una columna de refrigeración la cual impedía tener pérdidas por volumen de agua.

Diagramas de Pourbaix

Una herramienta utilizada en este trabajo para conocer las posibles especies en solución durante el proceso de lixiviación son los Diagramas de Pourbaix.

Estos son una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas standard (usualmente agua a 25 °C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Estos diagramas pueden ser construidos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos.

Para este trabajo se revisaron los Diagramas de Pourbaix en medio Ácido Sulfúrico para Itrio y Europio para conocer las especies en solución a las diferentes temperaturas de lixiviación con el software HSC Chemistry 5.0 de Outokumpu Research Oy.

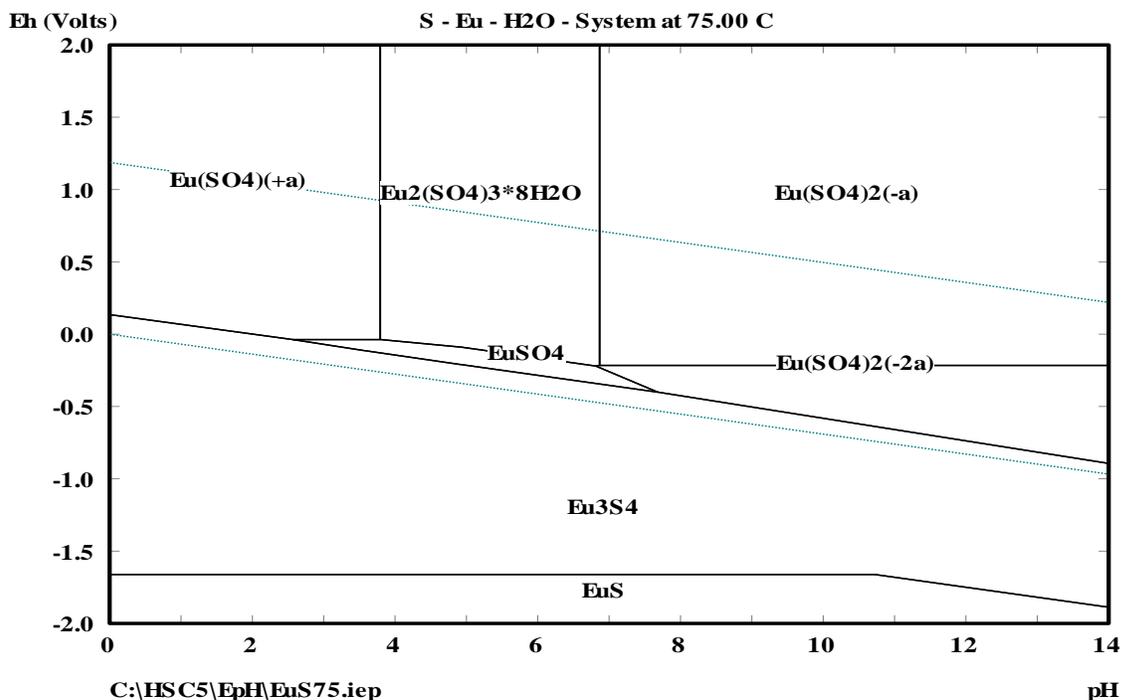


Fig 2-3 Diagrama de Pourbaix de Europio en Ácido Sulfúrico a 75°C, Se muestra la estabilidad de $\text{Eu}(\text{SO}_4)_4^+$ a un pH de 0 a 4 en las líneas de estabilidad del agua. Software HSC 5.0

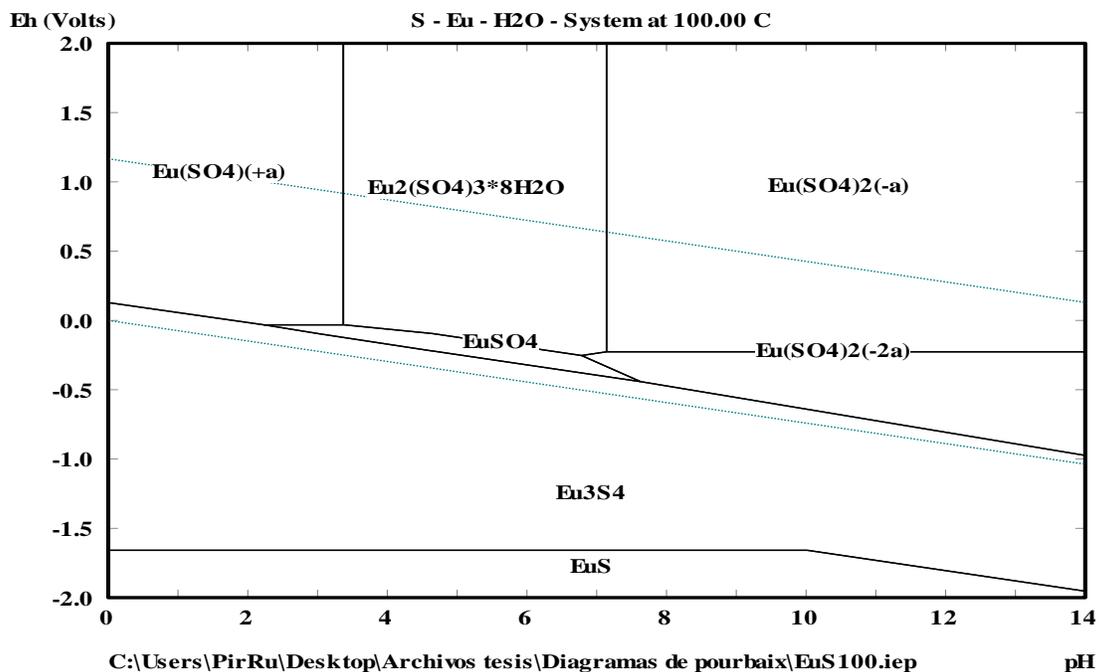


Fig 2-4 Diagrama de Pourbaix de Europio en Ácido Sulfúrico a 100°C, Se muestra la estabilidad de $\text{Eu}(\text{SO}_4)_4^+$ a un pH de 0 a 3.5 en las líneas de estabilidad del agua. Software HSC 5.0

Antecedentes

La lixiviación ácida es uno de los procesos en fase líquida más importantes en la extracción de tierras raras en residuos de polvo fluorescente proveniente de lámparas gastadas. A través de la lixiviación ácida, algunos elementos de tierras raras en los desechos se pueden transferir del sólido al líquido en forma de iones. En comparación con la lixiviación con HCl y HNO₃, una mayor eficiencia de la lixiviación de los fósforos para la disolución de tierras raras podría ser obtenida por lixiviación con Ácido Sulfúrico, que es un lixivante preferido por considerar los bajos costos del proceso y la protección del medio ambiente. La Lixiviación eficiente de tierras raras se mejora con el aumento de la temperatura en el proceso, la concentración de H₂SO₄ y la velocidad de agitación. La Lixiviación eficiente de Y, Eu, Ce y Tb llega a ser de 80,4 %, 82,2 %, 81,4 % y 80,0 %, respectivamente, en las condiciones de 100°C, 2 mol/L H₂SO₄ y 8 h de lixiviación. En un estudio anterior, la eficiencia de la lixiviación de Y, Eu, Ce y Tb está por encima de 80 %, mientras que los fósforos pertenecen al sistema de fosfato en el que las tierras raras son solubles en ácido. Por lo tanto es necesario volver más eficiente el proceso por lixiviación y seguir mejorando mediante el ajuste de los parámetros del proceso. [Li Hm, 2010]

Se han comparado sistemas diferentes de lixiviación ácida (sulfúrico y clorhídrico) en términos de estudiar la extracción de Itrio a partir de polvos de lámparas fluorescentes. Los sistemas de lixiviación HCl y H₂SO₄ han mostrado resultados similares, pero el último permite una reducción del Calcio, el plomo y la extracción de bario con ventaja posterior durante la recuperación de compuestos de Itrio (porque para obtener productos de alta pureza de Itrio, el Calcio sería uno de los principales elementos de impureza). La mayor extracción de Itrio llega a ser de 85 %, obtenido en un 20 % (w/v) de relación S/L, con una concentración 4 N de H₂SO₄ y a una temperatura de 90 °C. (Michelis I, Ferella F, Veglio F, 2011)

El polvo fluorescente rojo ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) se puede disolver en una solución de ácido inorgánico. Sin embargo, la lixiviación ácida del sistema de fosfatos no puede aplicarse al sistema de aluminato. Experimentos han demostrado que el fósforo verde y azul en el sistema aluminato apenas podía ser disuelto por el ácido inorgánico. Loudold en 2006 demostró que las partes del CAT y BAM (Tabla 1.1) podrían disolverse durante la lixiviación ácida caliente. Los resultados mostraron que, en las condiciones de reacción dadas fueron una relación de sólido a líquido de 75 g/l, temperatura de 80°C y un tiempo de reacción de 5 h, la eficiencia de la lixiviación de las tierras raras (Y, Eu, Ce, Tb) podría llegar a cerca de 34 %. Aunque sólo algunas partes de la CAT y BAM pueden disolverse durante la lixiviación ácida caliente, todavía proporcionan una nueva idea y si se proponen otros experimentos tendrán como objetivo optimar el procedimiento mediante la variación de la temperatura de precipitación, la concentración y la cantidad de ácido utilizado y el agente de precipitación. (Loudiold S, Poscher A. 2012) [2]

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

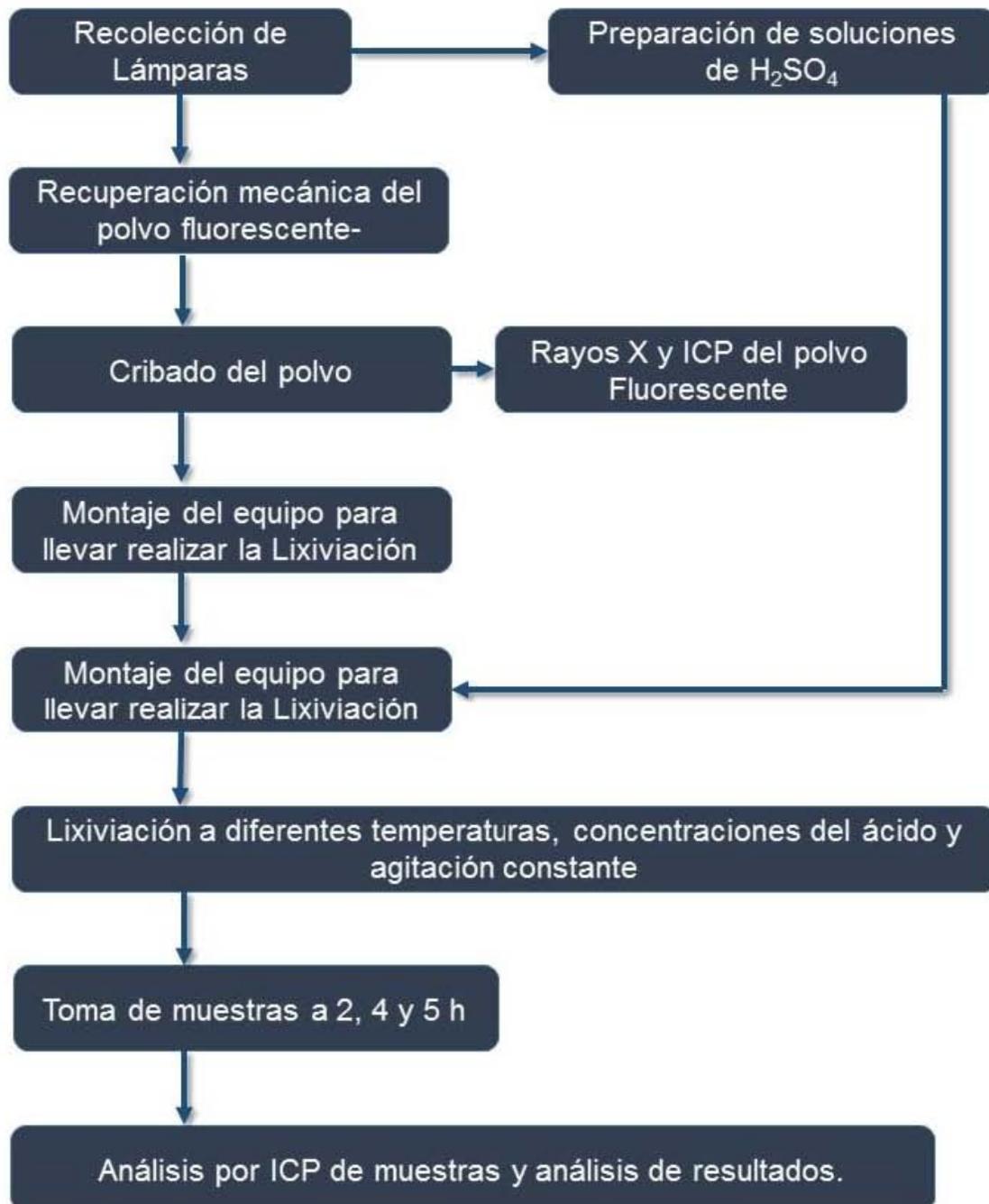


Fig. 3-1 Diagrama de flujo del trabajo realizando en esta Tesis.

Recolección de lámparas y polvo fluorescente

La recuperación de tierras raras a partir de polvo fluorescente proveniente de lámparas fluorescentes requirió de diferentes etapas. Desde la recolección de las lámparas gastadas hasta la obtención del polvo de forma mecánica.

Para la recolección de lámparas fluorescentes en desuso, se acudió a los talleres de electricidad de la Facultad de Ingeniería, Facultad de Química y al Conjunto D y E de la Facultad de Química. En un mes se colectaron las siguientes lámparas:

Tabla 3-1 Inventario de lámparas fluorescentes colectadas en un mes en dependencias de Ciudad Universitaria.

Inventario de Lámparas Fluorescentes			
Cantidad	Marca	Longitud [cm]	Cantidad de polvo aproximado [g]
8	Orsam	115	3.8
23	Orsam	120	4.0
33	Philips	115	3.8
3	Philips	115	3.8
4	Orsam	120	4.0
13	Philips	220	8.0

Se juntaron lámparas de diferentes longitudes, marcas y diseños, todos con un contenido de polvo fluorescente correspondiente al 2% en peso del total de la lámpara, distribuido homogéneamente en la superficie interior del tubo de vidrio.

Para recuperar el polvo fluorescente fue necesario fracturar uno de los extremos de la lámpara en un sistema cerrado capaz de extraer el gas contenido en el interior de la lámpara, por ser una mezcla gaseosa con un contenido desconocido de Mercurio [Hg], se realizó con medidas de seguridad tanto para el área de trabajo como para el personal involucrado en este proceso. La Environmental Protection Agency (EPA) sugiere que si existe alguna fractura de lámparas fluorescentes en una habitación, ésta debe ser desalojada por 10 minutos teniéndola en completa ventilación.

Teniendo una sección de acceso al interior de la lámpara, se utilizó un cilindro de madera con diámetro inferior al tubo de vidrio. Este cilindro tenía en un extremo una esponja que ayudo a arrastrar el polvo para poder colectarlo en el extremo cerrado del tubo para después vaciarlo en bolsas de plástico.

El contenido de polvo al final de la fractura de las lámparas fue de 230 g. Con esta cantidad se trabajaron todas las pruebas realizadas en éste trabajo.



Fig. 3-2 Imagen del polvo de fósforo colectado en una bolsa de plástico con la ayuda de una esponja.

Limpieza, cribado y clasificación

A manera de limpieza y clasificación se realizó un cribado del polvo colectado, de esta forma se determinó el tamaño de partícula del polvo fluorescente.

En la Fig 3.2 se observan las distintas cribas con el acumulado al final del cribado, observándose que en las primeras cribas hay residuos tanto de vidrio y esponja. El resto de las cribas presenta polvo con pequeños fragmentos de vidrio y la malla 400 con una apertura de 0.038 mm tiene el mayor acumulado del polvo.



Malla 20



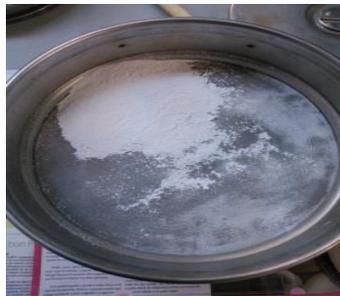
Malla 40



Malla 60



Malla 100



Malla 200



Malla 400

Fig. 3-3 Resultado del primer cribado, la mayor parte del polvo de fósforo queda en la malla 400.

Se realizó un cribado por 15 minutos a velocidad del equipo Rot-Tap estándar.

Para la segunda etapa de limpieza y clasificación del polvo, se utilizó una cribadora de control electromagnético marca RETSCH modelo AS 200. Utilizando tan solo 4 cribas (malla 270, 325, 400 y 500) y un PAN. En este equipo la numeración de las cribas difiere de las de marca Mont-Inox, sin embargo, se conoce la apertura de las mallas y para este análisis la malla 500, con menor apertura es de 25 μm .

Caracterización del Polvo por Difracción de Rayos X

Se realizó una difracción de rayos X al polvo fluorescente para conocer su composición y corroborar la presencia de tierras raras. El análisis fue realizado en

el Instituto de Materiales de la UNAM, se utilizó un equipo Difractómetro Buker D8 con detector positivo PSD: VANTEC-1, usando la base de datos ICDD PDF-2 2004 (PDF= powder diffraction file).

Preparación de soluciones ácidas.

Para llevar a cabo la lixiviación del polvo fluorescente limpio de 25 µm, se diseñó un plan experimental para lixiviar aprovechando el equipo y reactivos utilizados realizando un número de experimentos que permitiera evaluar los diferentes parámetros. La tabla 3.3 muestra la forma en cómo se realizaron los experimentos, variando condiciones de temperatura, concentración de los ácidos y tiempos de residencia.

Se optó por utilizar Ácido Sulfúrico como medio lixivante por su bajo costo, disponibilidad en el mercado y por ser un medio en el cual los Sulfatos de Itrio y Europio a pH entre 0 y 2 son estables según los Diagramas de Pourbaix de estas especies en medio ácido Figuras 3.3 y 3.4

El diseño experimental incluye diferentes concentraciones de ácidos y diferentes temperaturas de trabajo para evaluar el comportamiento de los iones de Itrio y Europio, esperando que al incrementar la temperatura, la lixiviación de estas especies sea más favorable. De tal forma que al ser una mezcla compleja de diferentes compuestos no se puede asegurar dicho comportamiento.

Las soluciones de Ácido Sulfúrico utilizadas se prepararon de acuerdo a los siguientes cálculos:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5 M} = 1000 \text{ ml} \times \frac{5 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{98.08 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{100 \text{ impuro}}{97 \text{ puro}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.8 \text{ g}} = 280.87 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 3 M} = 1000 \text{ ml} \times \frac{3 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{98.08 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{100 \text{ impuro}}{97 \text{ puro}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.8 \text{ g}} = 168.52 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M} = 1000 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{98.08 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{100 \text{ impuro}}{97 \text{ puro}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.8 \text{ g}} = 56.17 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$

Se utilizaron 3 matraces aforados de 1000 ml, cada uno se identificó con la concentración de Ácido Sulfúrico que contendrían y basado en los cálculos se colocó una cama de agua destilada, posteriormente el volumen de ácido requerido para obtener la concentración deseada y finalmente se aforaron con agua destilada.

Tabla 3-2 Diseño experimental para la lixiviación ácida del polvo fluorescente a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de residencia y concentración.

Diseño experimental para la extracción de Itrio y Europio con Ácido Sulfúrico			
Temperatura °C	75	100	
Tiempo [h]	2	4	5
Concnetración [M]	1	3	5
Total de experimentos	18		

Polvo en cada prueba	3g
Requeridos	18 g

Mililitros en cada prueba	60 ml
Requeridos	1.26 L H ₂ SO ₄ concentrado

Experimento 1				
Parrilla con 3 sistemas de Lixiviación	Tiempo [h]	Concentración [M]	Temperatura °C	Muestra
	5	1	75	Una muestra de 10 ml a las 2, 4 y 5 h
	5	3	75	
	5	5	75	

Experimento 2				
Parrilla con 3 sistemas de Lixiviación	Tiempo [h]	Concentración [M]	Temperatura °C	Muestra
	5	1	100	Una muestra de 10 ml a las 2, 4 y 5 h
	5	3	100	
	5	5	100	

Equipo y material de laboratorio

Para llevar a cabo las lixiviaciones se utilizaron 3 matraces de bola de 100 ml, una parrilla de calentamiento y agitación, termopozos, termómetros de mercurio, soporte universal y refrigerantes.

Se utilizaron los refrigerantes para evitar la evaporación del agua por la lixiviación a alta temperatura. Los tres refrigerantes fueron conectados en serie a la toma de agua para evitar el uso de múltiples conexiones que pudiesen complicar la instalación y la supervisión del proceso.

El sistema instalado completo se muestra en la figura 3.6. Parte del material de laboratorio fue prestado por el departamento de química orgánica de la facultad de química, los reactivos y la parte experimental de las lixiviaciones se realizaron en el laboratorio de metalurgia de la Facultad de Ingeniería.

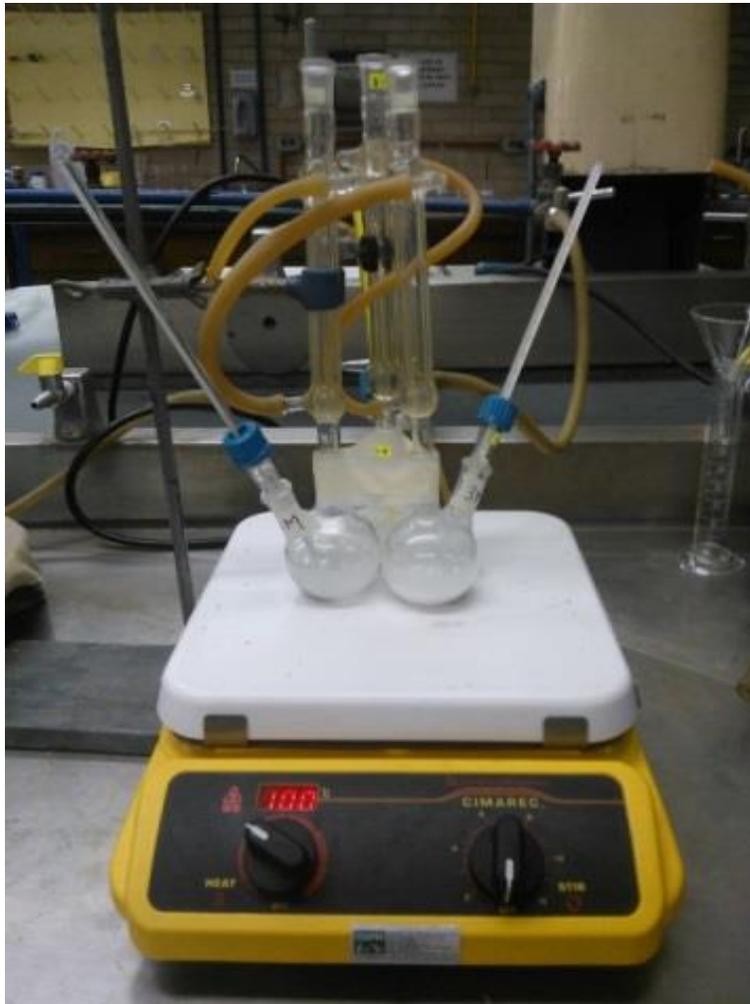


Fig. 3-4 Sistema de lixiviación ácida. 3 matraces de bola de 100 ml con termopozos y columna de condensación conectada en serie.

Lixiviación de muestras

La lixiviación se llevó a cabo en dos días. El primer día se trabajó a 100°C, el segundo día a 75°C. Para el muestreo se utilizó una pipeta volumétrica de 10 ml y una jeringa de 10 ml conectada a la pipeta.

Para realizar el muestreo, a las dos, cuatro y cinco horas se tomó una muestra de aproximadamente 15 ml del licor lixivante de cada matraz de bola, colocando la muestra en vasos de precipitados identificados y tapados con un vidrio de reloj, dejándolos enfriar a temperatura ambiente.

Después del enfriado se tomó una muestra final de 10 ml envasada en frascos ámbar e identificando cada muestra.

Tabla 3-3 Identificación de muestras.

Muestras a 100 °C	100 – 1M – 2H	100 – 1M – 4H	100 – 1M – 5H
	100 – 3M – 2H	100 – 3M – 4H	100 – 3M – 5H
	100 – 5M – 2H	100 – 5M – 4H	100 – 5M – 5H

Muestras a 75 °C	75 – 1M – 2H	75 – 1M – 4H	75 – 1M – 5H
	75 – 3M – 2H	75 – 3M – 4H	75 – 3M – 5H
	75 – 5M – 2H	75 – 5M – 4H	75 – 5M – 5H

Dónde: El primer número es la temperatura a la cual se realizó la lixiviación, la M es la concentración molar de la solución y la H el número de horas de lixiviación.

Análisis Químico por ICP

Para realizar el análisis químico cuantitativo del Itrio y Europio contenido en el polvo fluorescente se compraron reactivos estándar para trazar curvas de calibración en un equipo marca Perkin Elmer Plasma 400 para análisis químico por ICP.

Esta parte experimental se realizó en el instituto de geología de la UNAM. Adicionalmente se compró un tanque de gas Argón grado ICP el cual, al formarse un plasma en el equipo, permite la ionización de las especies de interés a analizar.

La preparación de la curva de calibración requirió de la dilución del estándar que de origen venía a una concentración de 1000 ppm base ácido nítrico a concentraciones de 0.5, 1.5, 3, 6, 12 y 100 ppm, tomando alícuotas con pipetas volumétricas graduadas y aforando con agua desionizada al aforo.

Al estar en base ácido nítrico los estándares y base Ácido Sulfúrico las lixiviaciones realizadas, el blanco para cada curva de calibración fue el Ácido Sulfúrico utilizado para realizar las diferentes soluciones a molaridad conocida.

Como parte del trabajo es conocer la relación de extracción de Itrio y Europio a partir del polvo fluorescente, se realizó la digestión de una muestra de este polvo para determinar el contenido de estas dos especies por esta técnica para confirmar y comparar el análisis por rayos X y poder realizar un balance de la extracción que se realizó en la lixiviación.

Esta digestión se realizó tomando 3 g del polvo fluorescente, se adiciono ácido fluorhídrico, se tomó una alícuota de 1 ml y se aforo a 100 ml con agua destilada, de esta forma, el equipo determino la cantidad de Itrio y Europio contenidos en el polvo fluorescente.

Para realizar el análisis químico se leyó cada muestra por triplicado y se obtuvo un promedio de la intensidad para que a partir de la curva de calibración se determinara la concentración en ppm y hacer conversiones a gramos de alguna de las especies por litro de solución como resultado de la lixiviación.

Capítulo 4

Representaciones gráficas y discusión de resultados

Análisis granulométrico

Este trabajo ha tenido la finalidad de estudiar el comportamiento del Itrio y Europio al ser lixiviados con Ácido Sulfúrico en diferentes condiciones y como la primer parte de un posible proceso de obtención de estas dos tierras raras. Estos dos elementos están presentes en las lámparas fluorescentes que el país consume y el poder recuperarlos a partir de residuos podría impactar en la reducción de los costos de fabricación de diferentes productos y en otro tipo de aplicaciones.

El trabajo comenzó con la recolección de las lámparas, se juntaron 230 (Tabla 3-1) en un mes en los talleres de electricidad de la Facultad de Ingeniería y el conjunto D y E de la Facultad de Química de la UNAM. Lo que indica que este producto se desecha día a día en edificios de gran tamaño.

Tabla 4-1 Análisis granulométrico de polvo sucio proveniente de la recolección inicial del polvo.

Análisis granulométrico del polvo sucio					
Malla	Diametro [μm]	masa (g)	% Retenido	Ac(+)	Ac(-)
20	800	33.4654	14.12%	85.88%	14.12%
40	400	2.9429	1.24%	84.64%	15.36%
60	250	1.8427	0.78%	83.86%	16.14%
80	177	2.0823	0.88%	82.99%	17.01%
100	149	47.4254	20.01%	62.98%	37.02%
200	74	27.0813	11.42%	51.56%	48.44%
400	38	120.0441	50.64%	0.92%	99.08%
PAN	---	2.1697	0.92%	0.00%	100.00%
	Total	237.0538	gramos		

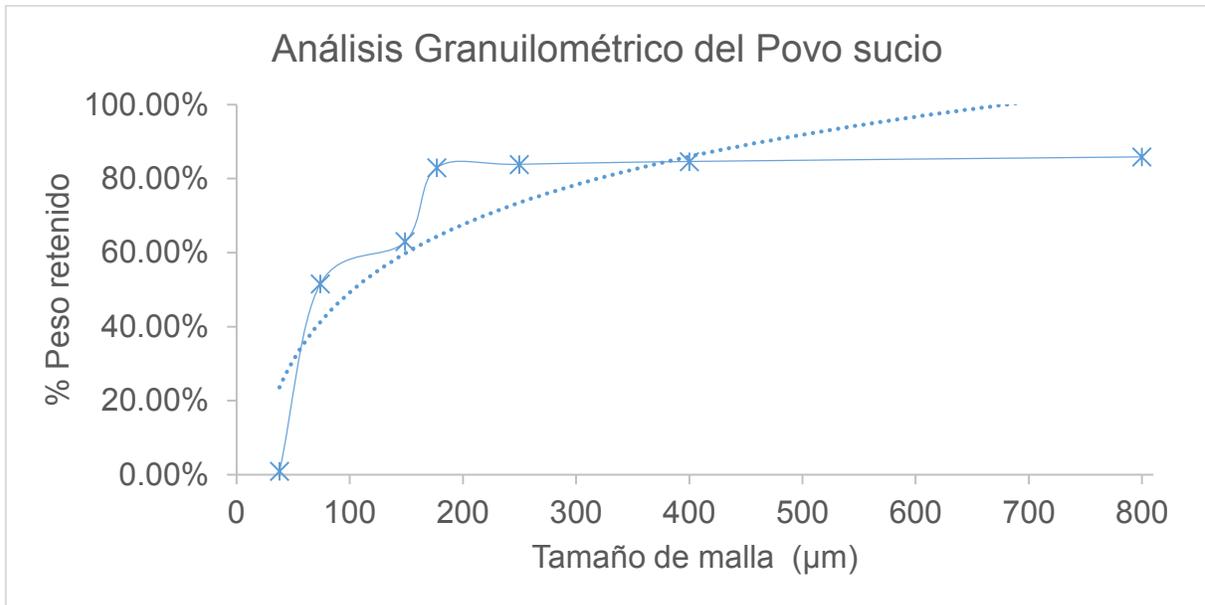


Fig. 4-1 Vista gráfica del análisis granulométrico de polvo sucio proveniente de la recolección inicial del polvo.

En este gráfico se observa la distribución en tamaños tanto del polvo fluorescente como de los residuos arrastrados de vidrio y esponja, poco más del 80% tiene un tamaño menor a 190 µm que corresponde al polvo fluorescente mientras que el resto de los residuos tiene un tamaño entre 200 y 800 µm como se observa en la fig. 3-3.

La granulometría del polvo fluorescente se observa de la siguiente manera.

Tabla 4-2 Análisis granulométrico de polvo limpio proveniente de la recolección inicial del polvo.

Análisis granulométrico del polvo fluorescente					
Malla	Diametro [µm]	masa (g)	% Retenido	Ac(+)	Ac(-)
270	53	1.10	0.94%	99.06%	0.94%
325	45	11.42	9.71%	89.35%	10.65%
400	38	12.32	10.48%	78.87%	21.13%
500	25	90.55	77.02%	1.85%	98.15%
PAN	---	2.17	1.85%	0.00%	100.00%
Total		117.56 g			

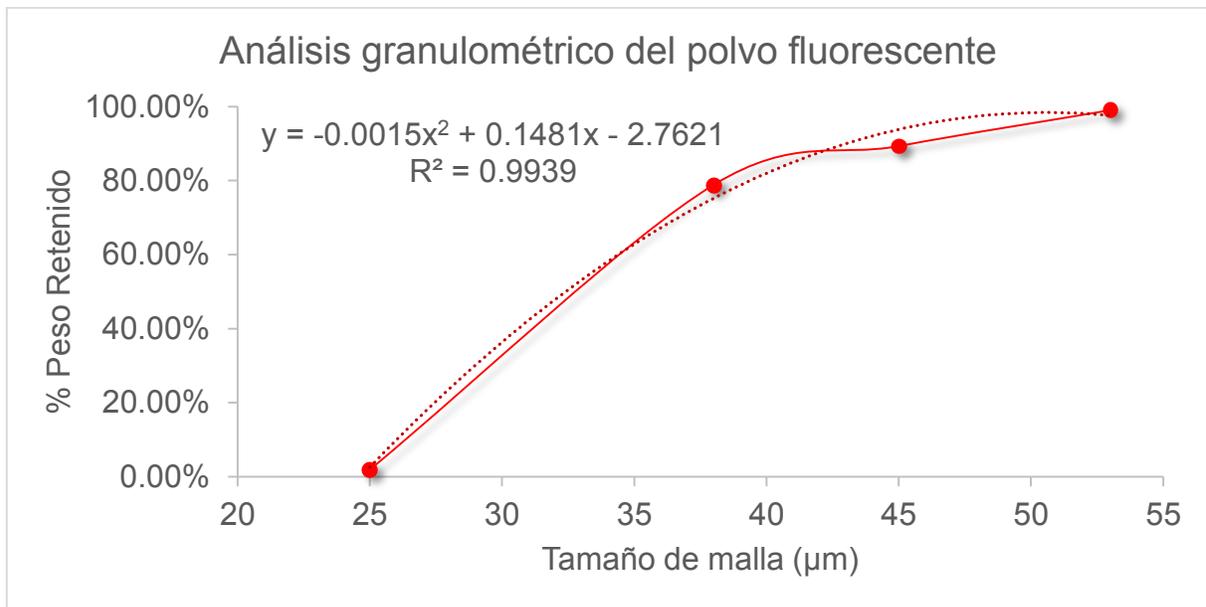


Fig. 4-2 Vista gráfica del análisis granulométrico de polvo limpio proveniente de la recolección inicial del polvo.

Al tener el polvo fluorescente libre de residuos de vidrio se realizó un análisis granulométrico sólo para este material. En este gráfico fig. 4-2 se observa que el 80% del polvo fluorescente tiene un tamaño de partícula entre 35 y 40 µm siendo este un tamaño óptimo para realizar la lixiviación por la superficie de contacto disponible.

Análisis por rayos X del polvo fluorescente

Este análisis se realizó con la finalidad de conocer la composición de la mezcla de polvos fluorescente y corroborar la presencia de las dos tierras raras, Itrio y Europio, de diferentes marcas producidas en México.

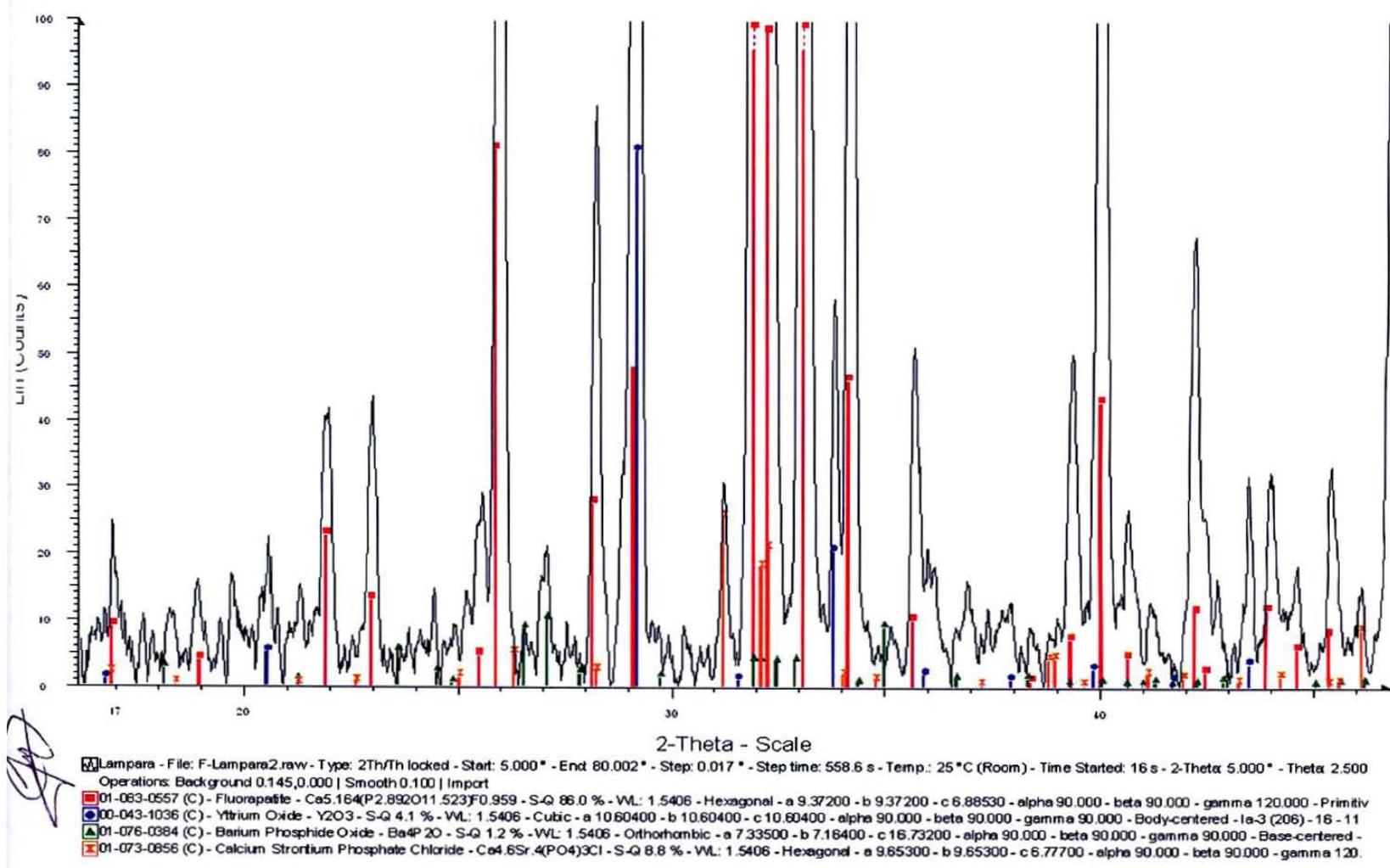


Fig. 4-3 Gráfico de difracción de rayos X del polvo fluorescente, análisis realizado en el Instituto de Materiales de la UNAM.

Tabla 4-3 Resultados del análisis por difracción de Rayos X del polvo fluorescente.

CLAVE PDF	NOMBRE	FORMULA	SEMICUANTITATIVO (%)
01-083-0557	Fluorapatita	$\text{Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959}$	91.5
00-043-1036	Oxido de Ytrio	Y_2O_3	4.9
01-076-0384	Oxifosfuro de Bario	$\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$	0.4
01-073-0856	Cloruro Fosfato de Calcio Estroncio	$\text{Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	3.1

Con esta determinación se confirma la presencia del Oxido de Itrio siendo el fósforo encargado del tono rojo, el Cloruro fosfato de Calcio y cloruro fosfato de estroncio encargados de la tonalidad azul y la Fluorapatita encargada de la tonalidad blanca y en mayor cantidad. Sin embargo, este análisis no identifica a las especies activadoras incluidas como átomos sustitutos en la red cristalina de los diferentes polvos. En una muestra de 100 g se llega a tener 1 mol de Calcio aportado por la Fluorapatita y el Cloruro Fosfato de Calcio y Estroncio. También se tiene un contenido de Itrio del 3.85% en donde puede estar incluido el Europio y que no se ha determinado por esta técnica debido a la similitud entre estos elementos.

Resultados de análisis químico por ICP

Los resultados de las curvas de calibración de Itrio y Europio se determinaron para dos matrices ácidas, nítrica y sulfúrica, por la naturaleza de los estándares y de las lixiviaciones realizadas, esto con el fin de reducir el ruido generado por la diferencia de los reactivos que pueden inducir a resultados (intensidades) erróneas y dar una mala interpretación de los resultados.

Como se observa en los siguientes resultados, por esta técnica ha sido posible determinar la cantidad de Itrio y Europio, la suma de los porcentajes obtenidos es del 4.11%, la cual podría considerarse muy similar a lo obtenido por Rayos X.

Intensidades para la curva de calibración de Itrio.

Tabla 4-4 Intensidades determinadas por el equipo Perkin para Itrio en matriz de Ácido Sulfúrico y ácido nítrico.

Base nítrico	intensidad
0.0	2254
0.5	3812
1.5	6462
3.0	10484
6.0	18731
12.0	145246
100.0	393524

Base Sulfúrico	intensidad
0.0	3595
0.5	4064
1.5	6259
3.0	11510
6.0	18769
12.0	33705
100.0	242892

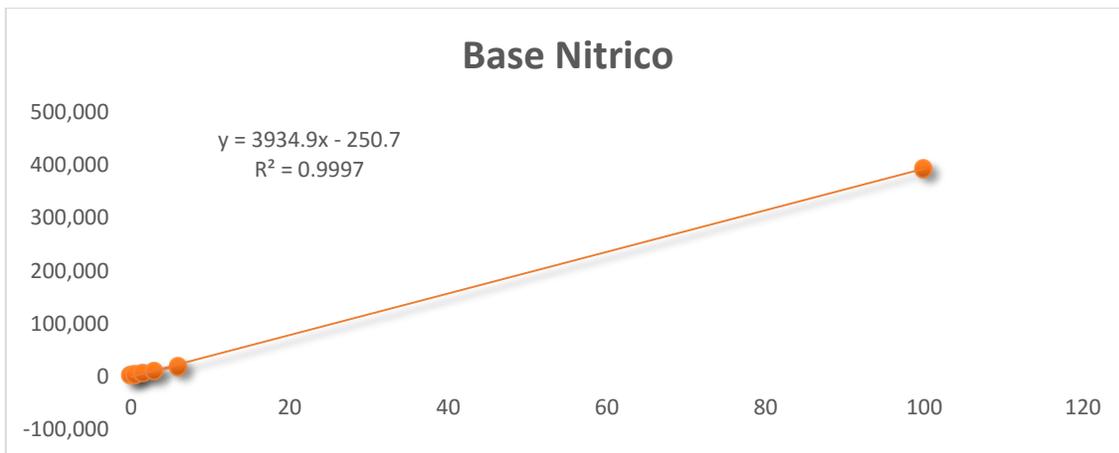


Fig. 4-4 Curva de calibración de Itrio en matriz de ácido nítrico.

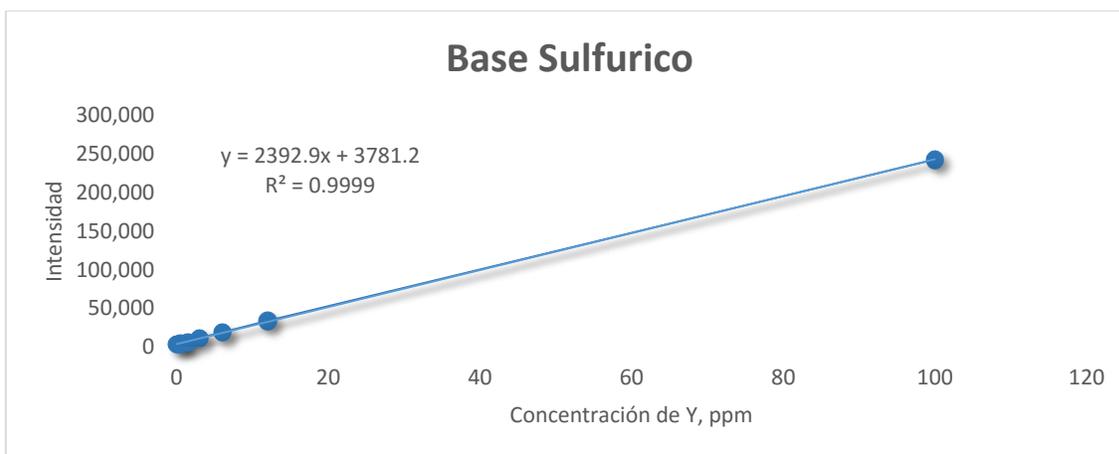


Fig. 4-5 Curva de calibración de Itrio en matriz de Ácido Sulfúrico.

Intensidades para la curva de calibración de Europio.

Tabla 4-5 Intensidades determinadas por el equipo Perkin para Europio en matriz de Ácido Sulfúrico y ácido nítrico.

Base Nítrico	Intensidad
0.0	1899
0.5	2406
1.5	3492
3.0	4381
6.0	6946
12.0	12344
100.0	71957

Base Sulfúrico	Intensidad
0.0	2015
0.5	2548
1.5	3922
3.0	5377
6.0	8903
12.0	14408
100.0	32208

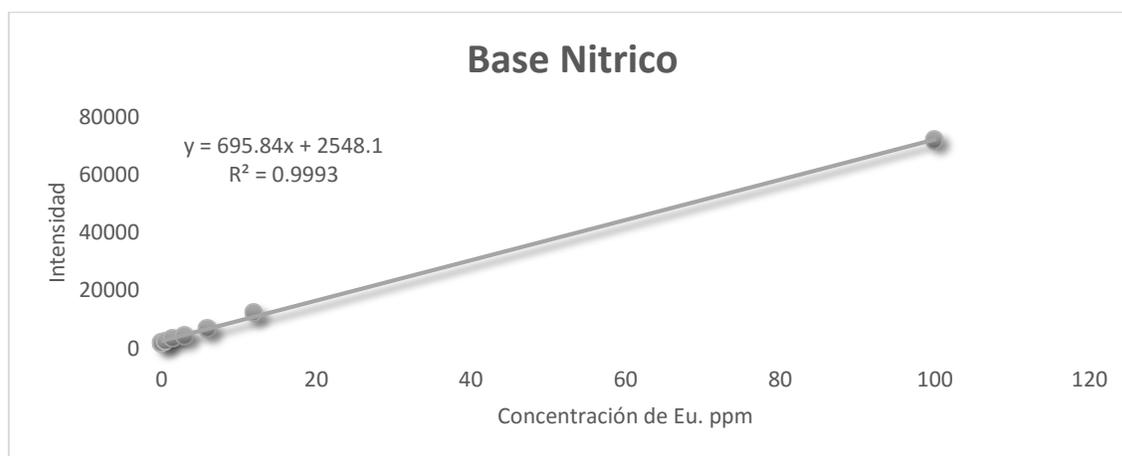


Fig. 4-6 Curva de calibración de Europio en matriz de ácido Nítrico.

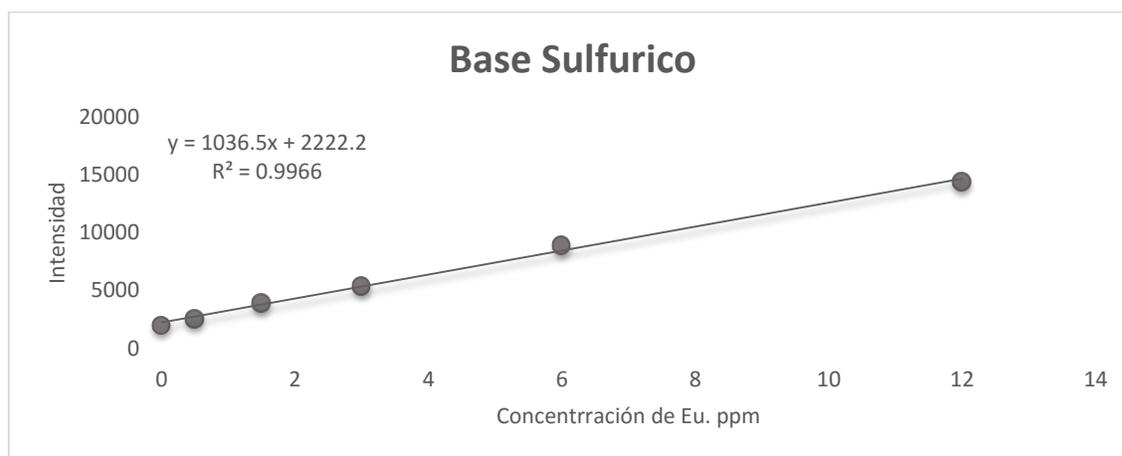


Fig. 4-7 Curva de calibración de Europio en matriz de Ácido Sulfúrico.

Las figuras 4-4 a 4-7 son la representación gráfica de las curvas de calibración utilizadas para calcular la concentración de Itrio y Europio en la muestra inicial, antes de la lixiviación y los muestreos realizados a diferentes tiempos de lixiviación.

Para obtener la concentración de ambas tierras raras se consideró la digestión de 0.210 g de la muestra sin tratamiento en 10 ml de una mezcla de ácidos (HF y HNO₃).

Los cálculos realizados para la obtención de las concentraciones son los siguientes.

10 ml de [HNO₃ – HF] a una muestra de 210 mg, donde:

$$\frac{210 \text{ mg}}{0.01 \text{ L}} = 21\,000 \text{ ppm de polvo fluorescente}$$

Se tomó una alícuota de la digestión de 3 ml y se Aforo a 100ml.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2, \quad 3 \text{ ml} \times 21\,000 \text{ ppm} = 100 \text{ ml} \times C_2$$

Concentración del polvo fluorescente para análisis por ICP = 630 ppm

Calculo de la concentración de Itrio y Europio en el polvo fluorescente

Con base en la ecuación de la figura 4.3 se despejo la concentración en ppm y se sustituyó la intensidad obtenida por ICP para Itrio.

$$\text{ppm de Itrio} = \frac{44\,911 + 250.7}{3934.9} = 11 \text{ ppm de Itrio}$$

Para el caso del Europio se utilizó la fórmula de la figura 4.5 y se sustituyó una intensidad de 14088 como se muestra a continuación.

$$\text{ppm de Europio} = \frac{14088 - 2548.1}{695.48} = 16 \text{ ppm de Europio}$$

$$\% \text{ de Itrio} = \frac{11 \text{ ppm de Itrio}}{630 \text{ ppm de Polvo fluorescente}} = 1.74 \%$$

$$\% \text{ de Europio} = \frac{16 \text{ ppm de Europio}}{630 \text{ ppm de Polvo fluorescente}} = 2.37 \%$$

Análisis químico de la muestra inicial de polvo

Tabla 4-6 Resultados del análisis por ICP del Itrio y Europio de la muestra inicial del polvo fluorescente.

ITRIO [Y]	intensidad	ppm	total
Muestra inicial polvo	44,911	11	1.64%
Europio [Y]	intensidad	ppm	total
Muestra inicial polvo	14088	16.593	2.37%

Con base en estos resultados es posible determinar el porcentaje de extracción de estas dos especies en la lixiviación ácida a diferentes condiciones.

A la muestra de polvo original se le realizó un análisis de Rayos X en el Instituto de Materiales de la UNAM y un análisis por ICP en el Instituto de Geología de la UNAM. Ambos análisis determinaron contenidos de Itrio pero solo el análisis por ICP determinó contenidos de Europio. Esto puede explicarse por la similitud de la reactividad del Itrio y Europio. El contenido de Europio es fundamental para el funcionamiento de las lámparas fluorescentes por lo que los valores tomados como referencia para los cálculos de las extracciones son los del análisis por ICP. (Tabla 4-6). La información de mayor utilidad del análisis por Rayos X es el tipo de compuestos adicionales y con ellos, el contenido de Calcio, Bario y Estroncio. Estos tres elementos, al igual que el Europio forman sulfatos que alcanzan el producto de solubilidad y tienen una energía libre de formación muy similar (Fig. 4-8).

ΔG° de formación de sulfatos

Se utilizó el software HSC 5.0 para determinar la energía libre de formación de los diferentes sulfatos formados en la lixiviación con Ácido Sulfúrico. La energía libre de formación indica que tan espontánea es una reacción de otra. Para este trabajo ha sido de utilidad en el entendimiento de la extracción del Itrio y Europio.

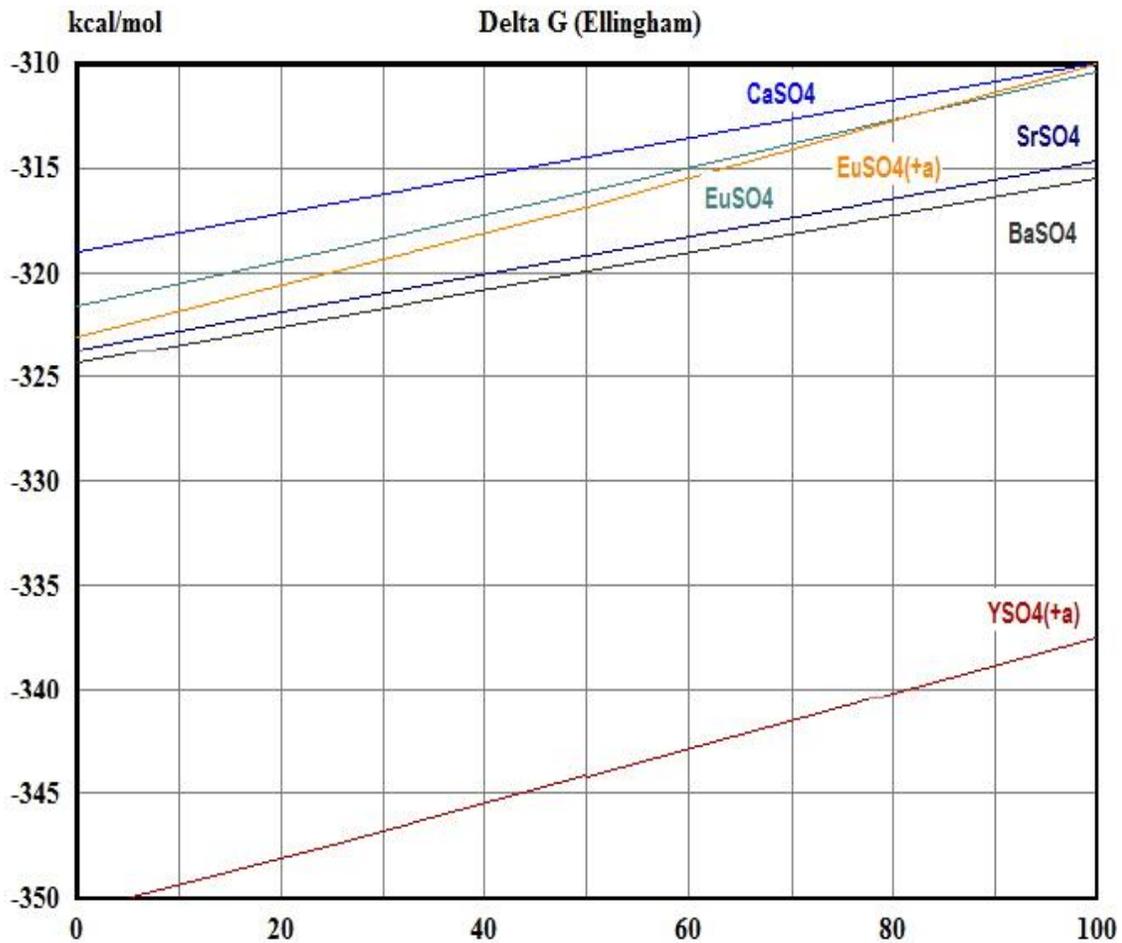


Fig. 4-8 Diagrama de estabilidad de los diferentes compuestos que reaccionan con el Ácido Sulfúrico. HSC 5.0

En la fig. 4-8 se muestra que la energía de formación del Sulfato de Itrio es mucho mayor (más negativa o más espontánea) que los otros compuestos a cualquiera de las temperaturas de trabajo, por lo que se forma primero. En cuanto al Sulfato de Europio y Calcio, estos dos compuestos tienen una energía libre de formación muy similar y se forman simultáneamente en el intervalo de temperatura de trabajo. Al tener un contenido del 40% de Calcio (1 mol en el polvo de las lámparas), que al reaccionar con el Ácido Sulfúrico (1, 3 y 5 M) se produce el Sulfato de Calcio preferentemente y este compuesto alcanza el producto de solubilidad arrastrando posiblemente al Sulfato de Europio como co-precipitado.

Las siguientes tablas muestran las intensidades resultantes del análisis por ICP, las ppm obtenidas a partir de las curvas de calibración base Ácido Sulfúrico (Fig. 4.4 y 4.6) y el porcentaje de extracción de ambas especies.

Tabla 4-7 Intensidad de análisis químico por ICP de la lixiviación de polvo fluorescente a 100°C.

Muestras	Itrio			Europio		
	Intensidad	ppm	%	intensidad	ppm	%
100_5_5	474,093	197	23.97%	15,404	6	0.55%
100_5_4	551,943	229	27.94%	14,550	6	0.51%
100_5_2	1,424,365	594	72.40%	12,356	5	0.43%
100_3_5	597,722	248	30.27%	26,810	12	0.98%
100_3_4	557,256	231	28.21%	30,538	13	1.12%
100_3_2	567,652	236	28.74%	28,241	12	1.03%
100_1_5	862,324	359	43.75%	50,292	22	1.87%
100_1_4	912,579	380	46.32%	48,916	22	1.82%
100_1_2	772,386	321	39.17%	50,615	22	1.88%

Tabla 4-8 Intensidad de análisis químico por ICP de la lixiviación de polvo fluorescente a 75°C.

Muestras	Itrio			Europio		
	Intensidad	ppm	%	intensidad	ppm	%
75_5_5	457,773	190	23.14%	13,857	6	0.49%
75_5_4	508,545	211	25.72%	14,471	6	0.51%
750_5_2	589,043	245	29.83%	21,291	9	0.77%
75_3_5	644,836	268	32.67%	42,599	19	1.58%
75_3_4	629,639	262	31.90%	40,920	18	1.51%
75_3_2	679,559	282	34.44%	42,654	19	1.58%
75_1_5	833,089	347	42.26%	44,853	20	1.66%
75_1_4	687,312	286	34.84%	42,740	19	1.58%
75_1_2	810,820	337	41.13%	43,800	19	1.62%

A continuación se muestran los gráficos obtenidos a partir de las extracciones del polvo fluorescente en Ácido Sulfúrico. Estos gráficos no inician al tiempo 0 donde la extracción corresponde al 0% para poder visualizar su comportamiento.

Gráficos de la extracción de Itrio y Europio

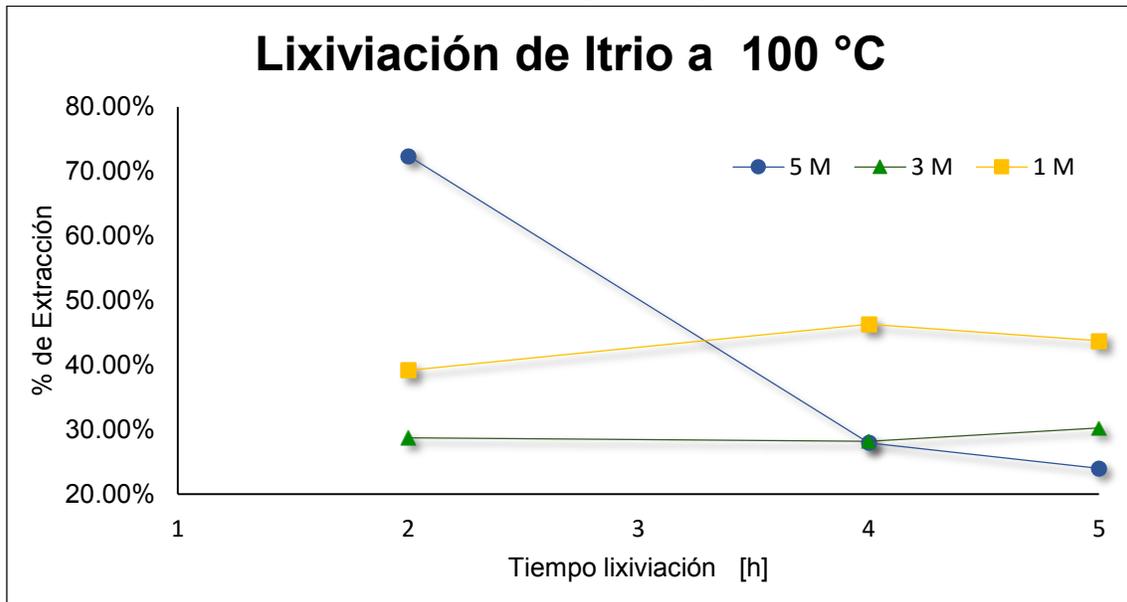


Fig. 4-9 Extracción de Itrio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 100°C.

En este gráfico se muestra la lixiviación del Itrio a 100°C a las diferentes concentraciones del Ácido Sulfúrico donde se observa que la extracción con una concentración 5 molar y dos horas de lixiviación es del 73% mientras que a la concentración 1 y 3 molar es del 40% y el 29% respectivamente. Este primer comportamiento puede explicarse por la convección y la agitación en la solución promovida por la temperatura, lo que facilita el transporte del Itrio a la solución. Sin embargo al transcurrir el tiempo, los iones sulfato compiten por el Itrio y el Calcio. Como se observó en la fig. 4-8 el Sulfato de Itrio tiene una mayor energía de formación que los del Calcio, Europio, Estroncio y Bario este diagrama no muestra una variación con el tiempo. Se observa que después de 2 horas los iones Calcio reaccionan con el sulfato y co-precipitan al Sulfato de Itrio.

La extracción con Ácido Sulfúrico a una concentración 1 molar resulta ser más eficiente que con una solución 3 molar debido a que con 1 molar se tiene poca cantidad del ion sulfato que pueden reaccionar con el Calcio, mientras que para 3 molar se ofrece mayor cantidad de iones sulfato al Calcio el cual posiblemente co-precipita y disminuyen los iones Itrio en solución.

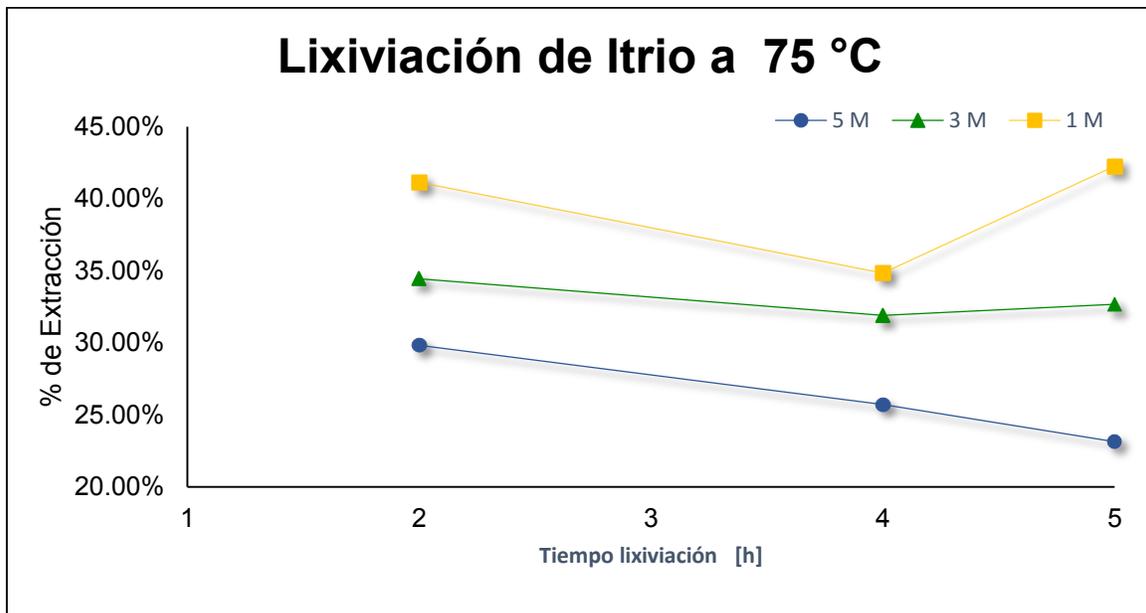


Fig. 4-10 Extracción de Itrio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 75°C.

A 75 °C de temperatura la lixiviación de Itrio tiene tendencias definidas, a menor concentración de Ácido Sulfúrico la extracción es más eficiente. A las dos horas de lixiviación con una solución 1 molar de Ácido Sulfúrico se extrae hasta un 41%. A la concentración 3 molar, la extracción es prácticamente constante, extrayéndose un 35% de Itrio.

Finalmente, a una concentración 5 molar la extracción de Itrio llega a ser del 30% a las dos horas, llegando a 23% a las 5 horas. Esto confirma lo sucedido a 100°C, a una mayor concentración de ácido, todos los compuestos reaccionan, forman sulfatos insolubles y el rendimiento de extracción baja e incluso se puede pensar en un co-precipitado de Itrio en la formación del Sulfato de Calcio por su alta concentración.

A la temperatura de 75°C la tendencia a tener una menor extracción al aumentar la concentración de la solución se puede explicar por el aumento de la viscosidad y la densidad en la solución lo cual dificulta el transporte de masa del Itrio.

En comparación con la lixiviación a 100°C, a una menor temperatura el transporte de masa del Itrio es más lento debido a que la viscosidad y densidad de la solución es mayor a 75°C. [13]

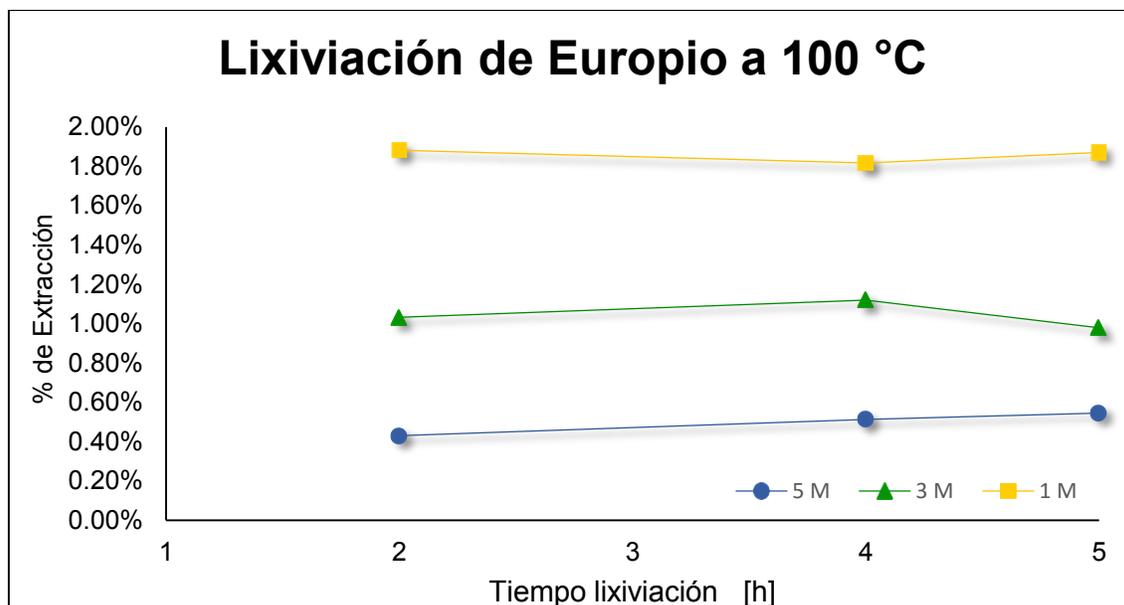


Fig. 4-11 Extracción de Europio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 100°C.

En este gráfico (fig. 4-11) se muestran las extracciones de Europio a 100°C donde puede considerarse constante en cada solución de Ácido Sulfúrico. Sin embargo el porcentaje de extracción no supera el 2%.

A una concentración de Ácido Sulfúrico 1 molar la extracción permanece en 1.9%, en la solución 3 molar la extracción alcanza el 1% y a una concentración 5 molar apenas se extrae un 0.40% del Europio presente en el polvo fluorescente, lo anterior en todo el intervalo de tiempo de lixiviación.

Estos resultados muestran que el Europio prácticamente no se lixivia a 100°C con Ácido Sulfúrico y con el comportamiento de la energía libre de formación (fig. 4-8) es posible explicar que tanto el Sulfato de Europio como el Sulfato de Calcio casi la misma espontaneidad de formación, precipitando y quedando encapsulado el Sulfato de Europio impidiendo el contacto con la solución ácida.

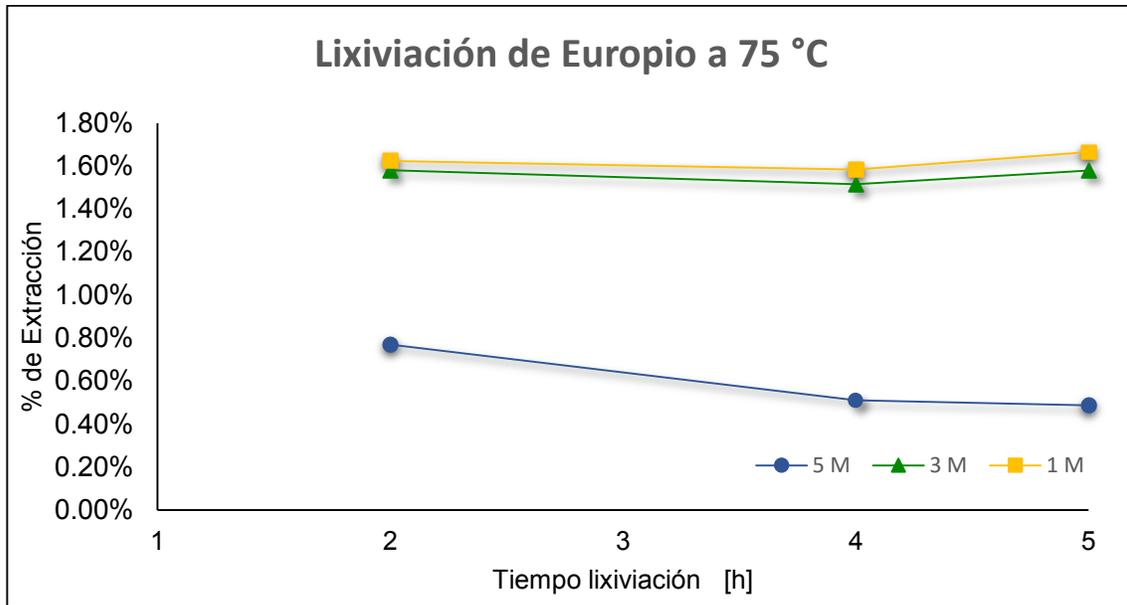


Fig. 4-12 Extracción de Europio a diferentes concentraciones de ácido a una temperatura de 75°C.

Para el caso de la lixiviación del Europio a 75°C se llega a extraer entre el 1.5% y el 1.7% con una solución 1 molar y 3 molar respectivamente en el intervalo de tiempo de lixiviación. Por otro lado, en la solución 5 molar, se alcanza un máximo a las dos horas de lixiviación del 0.7% y a las 4 y 5 horas de lixiviación la concentración permanece constante en 0.5%.

Con la tendencia en la lixiviación del Europio con Ácido Sulfúrico se entiende que el proceso no es conveniente ya que no hay una extracción significativa del Europio y este comportamiento se da por el alto contenido de Calcio en el polvo fluorescente.

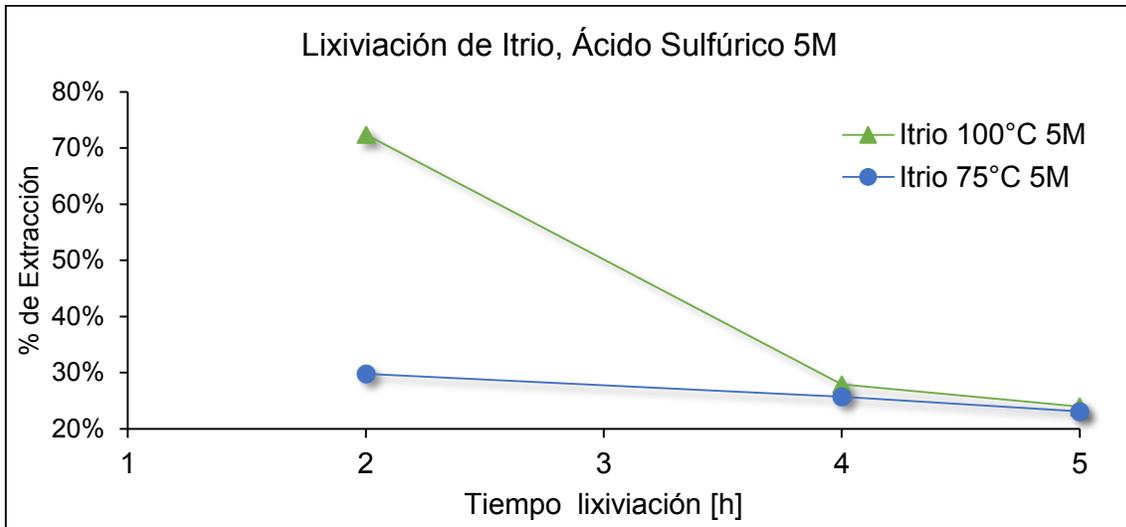


Fig. 4-13 Extracción de Itrio a 100°C y 75°C a una concentración 5 molar de Ácido Sulfúrico.

Comparando la extracción del Itrio a 100°C y 75°C en una solución 5 molar de Ácido Sulfúrico, se observa que sólo a 100°C y dos horas de lixiviación hay una mayor extracción, esto se explica porque a mayor temperatura la viscosidad y densidad de la solución disminuye y facilita el transporte de masa del Itrio.

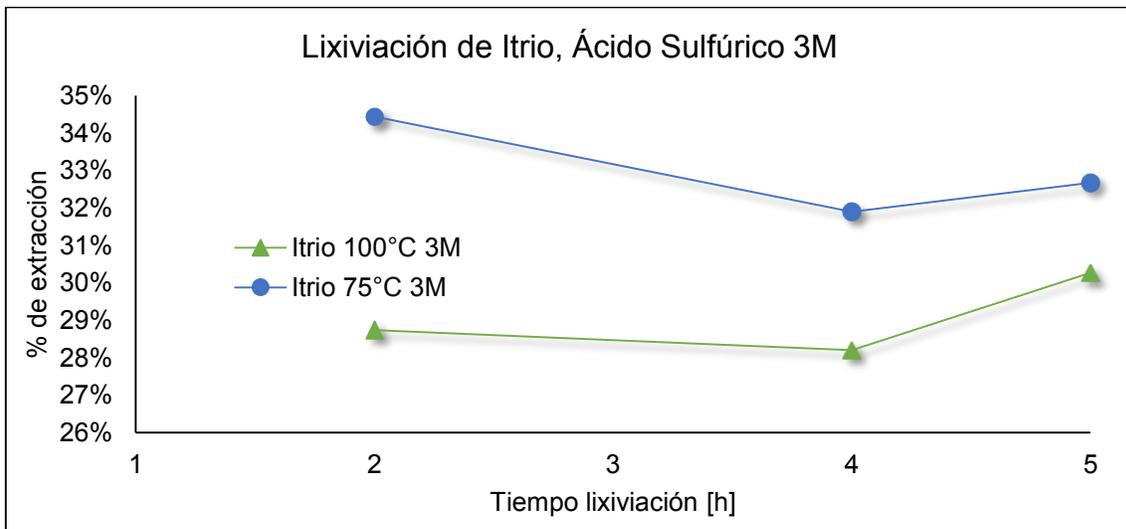


Fig. 4-14 Extracción de Itrio a 100°C y 75°C a una concentración 3 molar de Ácido Sulfúrico.

A pesar de que la concentración del Ácido Sulfúrico baja de 3 a 5M y la viscosidad y densidad son menores favoreciendo el transporte de masa, no se logra una

extracción significativa debido a la competencia de los iones sulfato por el Calcio y el Itrio en donde el primero se encuentra en una excesiva proporción.

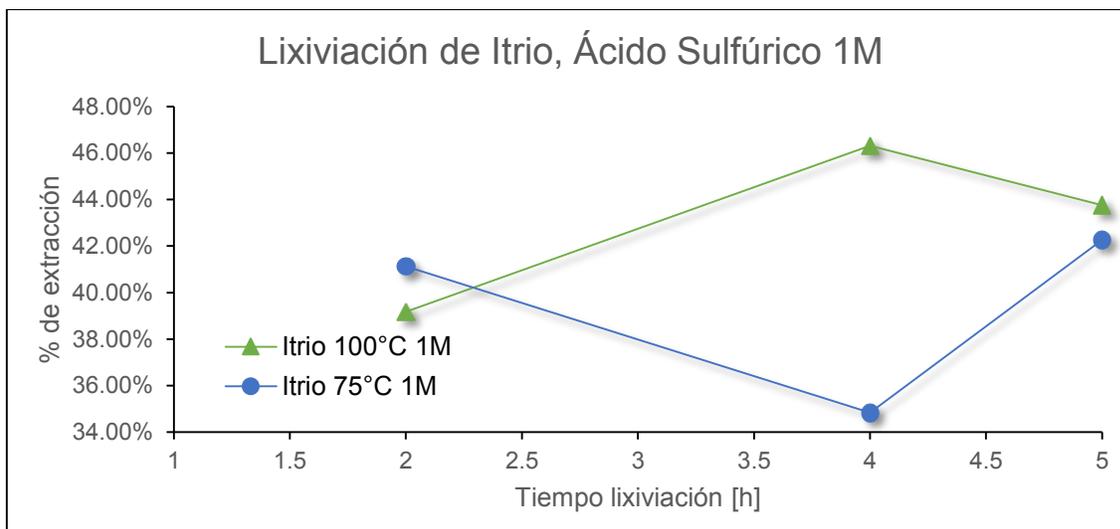


Fig. 4-15 Extracción de Itrio a 100°C y 75°C a una concentración 1 molar de Ácido Sulfúrico.

A una concentración constante 1 M y a 75°C y 100°C se observa que a 75°C la recuperación inicia alrededor de 40% y termina casi en 34% debido a la viscosidad y densidad de la solución que no permiten un transporte de masa en comparación con una lixiviación a 100°C en donde disminuye tanto la viscosidad como la densidad de la solución facilitando el transporte de masa del Itrio.

En general, no se tienen extracciones significativas de Europio al usar Ácido Sulfúrico como agente lixivante. Sin embargo, para el caso del Itrio si se logran extracciones en diferentes niveles como ya se mencionó lo que indica que la lixiviación con Ácido Sulfúrico es selectiva para Itrio lo que permite facilitar la concentración y tratamiento posterior de este elemento.

Conclusiones

- Es posible extraer tierras raras a partir del polvo fluorescente de lámparas gastadas con un agente lixivante como el Ácido Sulfúrico alcanzando hasta un 73% de extracción para el Itrio.
- La lixiviación con Ácido Sulfúrico es selectiva para Itrio
- Dada la similitud en la energía libre de formación del Sulfato de Calcio y Europio a 75°C y 100°C no es posible extraer al Europio debido a la formación del Sulfato de Calcio que co-precipita al Sulfato de Europio.
- A nivel industrial, esta primera etapa de extracción debe ser llevada a cabo a 75°C de temperatura con una solución 1 molar de Ácido Sulfúrico y dos horas de lixiviación ya que la extracción es más eficiente para el Itrio.

Recomendaciones

La composición actual de las lámparas fluorescentes tiene grandes cantidades de Calcio como matriz del polvo fluorescente lo que resulta ser un contaminante no deseable pero imposible de evitar por lo que pensar en un tratamiento previo para separar y reducir en nivel de Calcio puede mejorar la extracción de Itrio pero tendría que evaluarse el comportamiento del Europio

De no poder retirar el Calcio del polvo fluorescente se puede llevar a cabo una lixiviación con HNO_3 del residuo de la lixiviación con H_2SO_4 para poder oxidar al Europio y tenerlo en solución.

Bibliografía

1. Secretaría del Medio Ambiente. (2002). Residuos de Lámparas Fluorescentes. Dirección de proyectos de agua, suelo y residuos. México
2. Yufeng Wu, Xiaofei Yin, Qijun Zhang*, Wei Wang, Xianzhong Mu. (2014). The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resources, Conservation and Recycling* 88 (2014) 21–31
3. Rayner-Canham G. (2000), *Química Inorgánica Descriptiva, Las tierras raras y elementos actinoides* (pp 518-524). 2da Edición, Pearson Educación, México.
4. Elementos De La Tabla Periódica Y Sus Propiedades (Disponible En <http://elementos.org.es/ltrio>. Consultado El 12 De Junio Del 2015)
5. Elementos De La Tabla Periódica Y Sus Propiedades (Disponible En <Http://Elementos.Org.Es/Europio>. Consultado El 12 De Junio Del 2015)
6. Dutta K. (2009). *Principles of Mass transfer and separation process. Solid-liquid extraction* (pp 477 - 480). 3ra edición, Malaysia.
7. Habashi F.(1999). *Hydrometallyrgy, Leaching process* (pp 65-200), 2° ed., Quebec City, Canada.
8. Gupta C.K., Krishnamurthy N.(2004), *Rare earth metals--Metallurgy*, Boca Raton, Florida
9. K. Binnemans, P.T. Jones. (2013). Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 32, No. 3, Mar. 2014, P. 195

10. Tunsu C., Ekberg C., Retegan T. (2014). Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy* 144–145 (2014) 91–98
11. S.S. Baral, K. Raja Shekar, Megha Sharma, P.V. Ra. (2014). Optimization of leaching parameters for the extraction of rare earth metal using decision making method. *Hydrometallurgy* 143 (2014) 60–67
12. Rabah M. (2007). Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps, *Waste Management* 28 (2008) 318–325
13. D'ans Lax (1967), *Taschenbuch fur chemiker und physiker*, 3ra edición, Springer-Verlag, pag 1-1419

Anexo 1

Contenido del polvo fluorescente

$$91.5 \% \text{ Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959} \frac{5.164 \text{ de Ca} \quad 40 \text{ g/mol}}{499 \text{ g/mol de Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959}} 37.88 \% \text{ de Ca}$$

$$3.1 \% \text{ Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \frac{4.6 \text{ de Ca} \quad 40 \text{ g/mol}}{540 \text{ g/mol Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}} 1.06 \% \text{ de Ca}$$

38.93 % de Ca

$$91.5 \% \text{ Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959} \frac{2.892 \text{ de P} \quad 30.97 \text{ g/mol}}{499 \text{ g/mol de Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959}} 16.42 \% \text{ de P}$$

$$3.1 \% \text{ Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \frac{3 \text{ de P} \quad 30.97 \text{ g/mol}}{540 \text{ g/mol Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}} 0.53 \% \text{ de P}$$

$$0.4 \text{ Ba}_4\text{P}_2\text{O} \frac{2 \text{ de P} \quad 30.97 \text{ g/mol}}{627 \text{ g/mol Ba}_4\text{P}_2\text{O}} 0.04 \% \text{ de P}$$

17.00 % de P

$$91.5 \% \text{ Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959} \frac{0.959 \text{ de F} \quad 18.99 \text{ g/mol}}{499 \text{ g/mol de Ca}_{5.164}(\text{P}_{2.892}\text{O}_{11.523})\text{F}_{0.959}} 3.34 \% \text{ de F}$$

$$0.4 \text{ Ba}_4\text{P}_2\text{O} \frac{4 \text{ de Ba} \quad 137.32 \text{ g/mol}}{627 \text{ g/mol Ba}_4\text{P}_2\text{O}} 0.35 \% \text{ de Ba}$$

$$3.1 \% \text{ Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \frac{0.4 \text{ de Sr} \quad 87.62 \text{ g/mol}}{540 \text{ g/mol Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}} 0.20 \% \text{ de Sr}$$

$$3.1 \% \text{ Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \frac{1 \text{ de Cl} \quad 35.45 \text{ g/mol}}{540 \text{ g/mol Ca}_{4.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}} 0.20 \% \text{ de Cl}$$

$$4.9 \% \text{ de Y}_2\text{O}_3 \frac{2 \text{ de Y} \quad 88.9 \text{ g/mol}}{226 \text{ g/mol Y}_2\text{O}_3} 3.85 \% \text{ de Y}$$

Componentes del polvo fluorescente en moles

Elementos del polvo fluorescente	Peso molecular [g/mol]	En 3 gramos de Polvo [g]	Moles
Calcio	40.07	1.1679	2.91E-02
Fósforo	30.97	0.51	1.65E-02
Flúor	18.99	0.1002	5.28E-03
Itrio	88.9	0.1155	1.30E-03
Bario	137.32	0.0105	7.65E-05
Estroncio	87.62	0.006	6.85E-05
Cloro	35.45	0.006	1.69E-04
Moles totales			5.25E-02

Tabla de densidades del Ácido Sulfúrico a diferentes concentraciones y temperaturas

Densidad (g/ml) de ácido sulfúrico											
Concentración molar M de H ₂ SO ₄	0 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
1.1	1.0735	1.0700	1.0681	1.0661	1.0640	1.0617	1.0570	1.0517	1.0460	1.0338	1.0204
2.6	1.1510	1.1453	1.1424	1.1394	1.1365	1.1335	1.1275	1.1215	1.1153	1.1021	1.0885
4.4	1.2326	1.2255	1.2220	1.2185	1.2150	1.2115	1.2046	1.1977	1.1909	1.1771	1.1630
6.8	1.3179	1.3103	1.3065	1.3028	1.2991	1.2953	1.2880	1.2806	1.2732	1.2589	1.2446
10.2	1.4110	1.4029	1.3990	1.3951	1.3911	1.3872	1.3795	1.3719	1.3644	1.3494	1.3348
15.3	1.5154	1.5067	1.5024	1.4983	1.4940	1.4898	1.4816	1.4735	1.4656	1.4497	1.4344
23.8	1.6293	1.6198	1.6151	1.6105	1.6059	1.6014	1.5925	1.5838	1.5753	1.5582	1.5417
29	1.6768	1.6670	1.6622	1.6574	1.6526	1.6480	1.6387	1.6297	1.6209	1.6031	1.5857
32.3	1.7008	1.6908	1.6858	1.6810	1.6761	1.6713	1.6619	1.6526	1.6435	1.6252	1.6074
40.8	1.7482	1.7376	1.7323	1.7272	1.7221	1.7170	1.7069	1.6971	1.6873	1.6680	1.6493
91.8	1.8361	1.8252	1.8198	1.8144	1.8091	1.8038	1.7933	1.7829	1.7729	1.7525	1.7331

Tabla de viscosidad dinámica (η) del Ácido Sulfúrico a diferentes temperaturas y concentraciones.

Viscosidad dinámica (mPa.s) de ácido sulfúrico									
Concentración molar M de H ₂ SO ₄	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
1.1	1.62	1.26	1.00	0.82	0.69	0.59	0.51	0.45	0.41
2.6	2.03	1.58	1.24	1.00	0.83	0.71	0.62	0.56	0.51
4.4	2.71	2.12	1.68	1.36	1.13	0.96	0.83	0.73	0.66
6.8	3.51	2.79	2.27	1.88	1.58	1.35	1.16	1.01	0.89
10.2	4.96	3.94	3.22	2.68	2.28	1.96	1.70	1.50	1.33
15.3	7.67	6.00	4.84	3.99	3.36	2.87	2.49	2.18	1.92
23.8	13.97	10.33	7.95	3.61	5.13	4.25	3.59	3.07	2.65
40.8	30.65	20.90	14.62	10.66	8.09	6.36	5.15	4.27	3.62
91.8	31.18	21.52	15.57	11.71	9.09	7.24	5.90	4.89	4.11