

RECUPERACIÓN DEL VIDRIO DE PANTALLAS PLANAS DE TELEVISIÓN MEDIANTE LAVADOS CORROSIVOS

Gustavo Enrique CAMARGO-NEGRETE, César DÍAZ y Heriberto ESPINOZA-GÓMEZ

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Calzada Universidad No. 14418, Mesa de Otay, C. P. 22390, Tijuana, Baja California, México. Tel. +52-664-9797500. e-mail hespinoza@uabc.edu.mx

(Recibido abril 2010, aceptado junio 2011)

Palabras clave: vidrio, PDP, recuperación, reciclado, residuos peligrosos, sustentabilidad

RESUMEN

Se investigó la recuperación del vidrio de pantallas de plasma (plasma display panel, PDP) para contribuir al desarrollo sustentable de la utilización de residuos, al remover las capas de los recubrimientos del vidrio y minimizar los residuos peligrosos generados. Se propone un nuevo método para el proceso a nivel laboratorio de la recuperación del vidrio PDP residual. Se investigó sobre el procedimiento químico de recuperación del vidrio PDP residual, eliminando las capas de recubrimientos que contiene el vidrio mediante lavados corrosivos con baño ultrasónico. Se realizó un estudio previo sobre el porcentaje de remoción de las capas mediante el tratamiento con cinco ácidos o dos bases. Se determinó que el agua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, 1:3) e hidróxido de sodio (NaOH) son los mejores agentes removedores de capas vítreas. Los parámetros evaluados para determinar las mejores condiciones de remoción son el cambio de concentración del ácido y de la base, la temperatura, el volumen de disolución y el tiempo de lavado. Se establecieron dos etapas de lavado: primer tratamiento con agua regia y segundo tratamiento con hidróxido de sodio; mediante el procedimiento utilizado se removieron nueve de doce capas, el cual corresponde al 97 % en peso de los recubrimientos. El porcentaje de vidrio recuperado tiene la calidad suficiente para su aprovechamiento en la manufactura de materiales vítreos. El proceso de remoción, el tratamiento de 261 muestras de vidrio PDP y los resultados, son discutidos en el presente artículo.

Key words: glass, PDP, recovery, recycling, hazardous waste, sustainability

ABSTRACT

Waste glass from plasma display panel, PDP, is usually disposed of in a landfill, without recycling. The recovery of the PDP glass was investigated to contribute to the sustainable development use of this waste, once the coatings were removed from the glass in order to minimize the generation of hazardous waste. The process was designed on a laboratory level for the recovery of PDP waste glass. The chemical procedure of recovering residual glass was investigated to eliminate the coatings from the glass using corrosive wet scrubbing. A previous study was performed about the percent of removal of the coatings by treatment with five acids and two bases. It was determined that the aqua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, 1:3) and sodium hydroxide (NaOH) are the best removal agents of the coatings in combination with ultrasonic treatment. The parameters that were evaluated to determine

the optimum condition of removal are the concentration of the acid and the base, the temperature, the volume of the dissolution and the time of the wash. Two washing stages were established: first the treatment with aqua regia, and second the treatment with sodium hydroxide; the used procedure removed nine of twelve layers, which corresponds to 97% of the coatings weight. The recovered glass has sufficient quality to be used in other production process. The processes of removal, the treatment of 261 samples of PDP glass and the results, are discussed in the following article.

INTRODUCCIÓN

La ciudad de Tijuana, Baja California, se encuentra en una región industrial, integrada en su mayoría por empresas manufactureras, de fabricación y de servicio, que generan grandes cantidades de residuos sólidos municipales y residuos industriales peligrosos.

Con el creciente avance tecnológico se generan nuevos y diversos residuos peligrosos y no peligrosos; la forma más sencilla y económica es la disposición final confinando los residuos en sitios especiales alejados de las zona habitacionales e industriales. Los sitios de disposición son acondicionados para que degraden los residuos a través del tiempo y para que pierdan sus propiedades químicas peligrosas y disminuyan su impacto al ambiente y a las diferentes formas de vida.

Las tecnologías de reciclado o recuperación, a diferencia de las tecnologías de producción, no avanzan tan rápidamente para atender y solucionar los problemas presentados, sobre todo por el creciente impacto ambiental y la generación ascendente que tiene hoy en día los residuos peligrosos producidos por nuevas tecnologías de manufactura en electrónicos (Davis 2005).

En la industria electrónica de producción de pantallas de televisión (en inglés: displays screen), CRT (cathode ray tube), LCD (liquid color display) y PDP (plasma display panel), se genera una cantidad considerable de residuos peligrosos y no peligrosos (Lee *et al.* 2005).

Los residuos peligrosos provocan un gasto de disposición indirecto en la producción de las pantallas. El costo de la disposición depende de los constituyentes tóxicos que contienen. Los residuos peligrosos comunes generados en esta industria son aceite gastado, solventes residuales, soluciones corrosivas, óxidos metálicos, silicón y vidrio residual (KCSWD 2008).

El vidrio considerado como material residual tiene una especial importancia para la industria que fabrica pantallas de televisión. En la matriz vítrea de este material se hayan impurezas de bario y plomo

para absorber radiaciones de alta energía producidas durante el proceso de generación de la imagen. En el proceso de fabricación del tubo de imágenes Chuangwa (CPT), Chuangwa Picture Tubes, y PDP se desperdician pantallas por problemas de calidad o de producción.

Para una empresa es conveniente minimizar y luego disponer de sus residuos con los costos mínimos posibles o tener un ingreso extra por su aprovechamiento al reutilizarse, reciclarse o venderse. Durante el proceso de revisión bibliográfica, no se encontró evidencia de la existencia de la tecnología para la recuperación del vidrio de televisiones de plasma, por lo cual en el presente trabajo se plantea una alternativa novedosa para los métodos de recuperación química del vidrio.

Una pantalla PDP, es un dispositivo electrónico que funciona mediante el fenómeno de liberación de rayos UV de gases nobles cuando se les aplica voltaje, los cuales al interactuar con fósforos, producen los rayos visibles. Una pantalla de PDP esta integrada por millones de celdas que poseen fósforos rojos, verdes y azules y están ubicadas entre 2 placas de vidrio selladas al vacío que contienen gases nobles (xenón, neón, argón y helio), por las cuales atraviesan un par de electrodos horizontales y un electrodo vertical. La televisión de plasma está formada por los circuitos electrónicos y la pantalla PDP. En el **cuadro I** se indica la composición de una televisión PDP y el peso de cada componente (cabina, circuitos, base de pantalla y la pantalla de vidrio).

CUADRO I. COMPOSICIÓN DE UNA TELEVISIÓN PDP

	Peso (kg)	% en peso
Cabina y circuitos	30.4	73.4
Base de la pantalla	4.0	9.7
Pantalla de vidrio	7.0	16.9
Peso Total	41.4	100

Dos placas de vidrio, en la parte frontal y parte posterior son presentadas en las **Figs. 1** y **2** respectivamente, con sus electrodos dispuestos en una

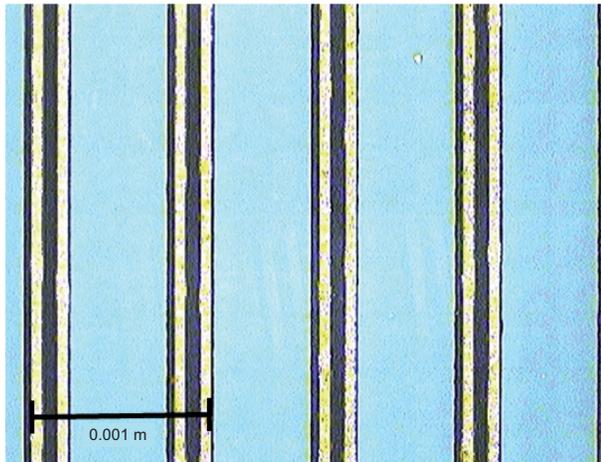


Fig. 1. Fotomicrografía de capas de vidrio PDP vista por la cara frontal

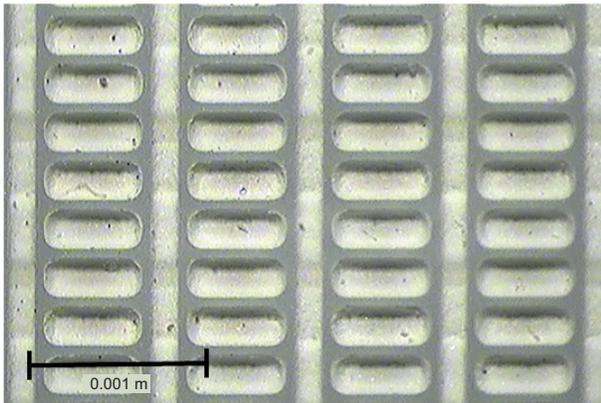


Fig. 2. Fotomicrografía de capas de vidrio PDP vista por la cara posterior

configuración hueca y numerosas barreras divisoras pequeñas y un espacio entre ellas para contener el gas de descarga y que la estructura selle bajo

presión. Después de cargar la PDP con el gas en el espacio entre las placas superior e inferior, los rayos ultravioleta son generados a través de una descarga eléctrica y son inducidos a la capa de fósforos para producir la luz visible.

La pantalla de PDP está constituida por dos placas de vidrio que contienen capas de óxidos metálicos (**Cuadros II y III**). El porcentaje en peso de las capas de recubrimiento del vidrio PDP parte frontal es de 3.32 % y del vidrio PDP de la parte posterior es 5.31 % (8.63 % en total).

En esta investigación se evaluó el tratamiento corrosivo con lavados ultrasónicos para remover las capas superficiales de los recubrimientos del vidrio PDP residual a fin de reducir costos de disposición al reaprovecharlo, además de minimizar la generación de contaminantes peligrosos. Se planteó como alternativa un nuevo proceso a nivel laboratorio para recuperar vidrio de PDP y se realizó una evaluación legal de la recuperación de vidrio PDP en el sitio de generación. (LGPGIR 2007)

MATERIALES Y MÉTODOS

En la técnica de recuperación del vidrio PDP se utilizó un equipo de lavado con ultrasonido (LCUS) y se evaluó el porcentaje de remoción de las capas en el vidrio para todas las sustancias corrosivas y poder definir el mejor agente removedor.

Se cortaron muestras de vidrio PDP de la parte frontal y parte posterior de dimensiones por debajo de 1 cm². Cada muestra se pesó y el valor de ese dato se registró para evaluar el porcentaje de remoción. Se utilizó solución corrosiva en exceso (V=30 mL) para asegurar que esto no fuera un factor limitante en

CUADRO II. CARACTERÍSTICAS DE LAS CAPAS DEL VIDRIO PDP CARA FRONTAL

Nombre de la capa	Descripción	Composición
Electrodo ITO	Induce la descarga dentro de la celda y mantiene el voltaje. La transmisión de la luz visible es alta.	Óxido de itrio y estaño
Electrodo de transporte	Se genera un valor de compensación de resistencia relativamente grande en el electrodo transparente. El mismo voltaje es aplicado en todas (o en la mayoría) de las celdas de descarga.	Pasta de plata
Electrodo transparente	Obliga la descarga de corriente. Se mantiene el aumento de la descarga. Produce la carga acumulada en la placa.	Óxidos de cinc, boro y litio
<i>Black stripe</i>	Eleva la escala oscura de la imagen	Óxidos de silicio, titanio, aluminio, circonio, tantalio, germanio, itrio y cinc
Capa de MgO	Capa dieléctrica transparente para protección de la colisión de iones. Disminuye la descarga de voltaje.	Óxido de magnesio

CUADRO III. CARACTERÍSTICAS DE LAS CAPAS DEL VIDRIO PDP UBICADAS EN LA CARA POSTERIOR

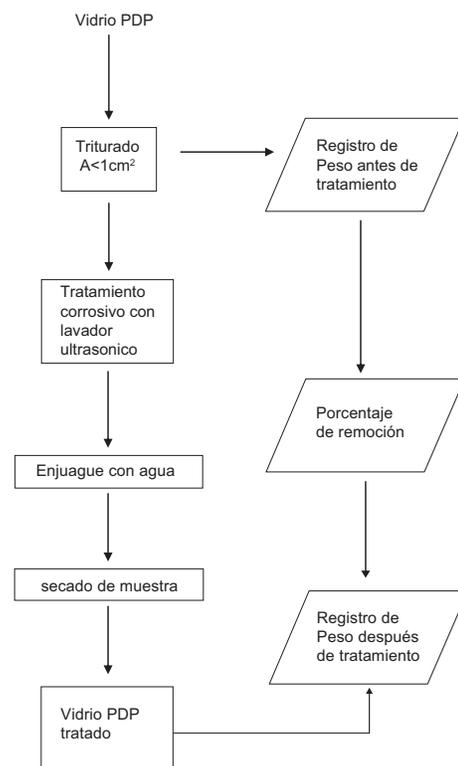
Nombre de la capa	Descripción	Composición
Electrodo direccional	Baja la resistencia de electrodo	Pasta de plata
Capa dieléctrica	Protege al electrodo direccional. Proporciona resistencia mecánica y aislamiento térmico. Aumenta la transmisión de luz.	Óxidos de cinc, boro y litio
Barrera divisora	Espacio que asegura la descarga en cada celda de fósforos aislados evitando su mezcla.	Sulfuro de cinc
Capas de fósforos	Reciben los rayos generados por la descarga y los transforman en luz visible (rojo, verde, azul). Tienen una excelente transformación de luz, lo cual produce una gran pureza de color.	Aluminato de cobre, óxido de itrio y sulfuro de cinc.

la remoción de los óxidos. Posteriormente se llevó a calentamiento esta solución corrosiva en un frasco cerrado y puesto dentro del lavador ultrasónico hasta alcanzar su equilibrio térmico a una temperatura de 40 °C. Las muestras se colocaron en la solución para llevar a cabo su digestión durante una hora. El vidrio tratado fue retirado de la solución y enjuagado con agua destilada para eliminar la solución corrosiva. Posteriormente, las muestras fueron llevadas a un ciclo de secado. El peso del vidrio después de su tratamiento se registró para realizar el cálculo del porcentaje de remoción y eficiencia de la solución corrosiva LCUS.

Con la metodología propuesta en la **figura 3**, fue posible evaluar el efecto de los parámetros más importantes de tratamiento. El proceso de evaluación de la remoción de capas de recubrimiento del vidrio PDP se realizó variando la concentración de cinco soluciones ácidas corrosivas (agua regia, mezcla crómica, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico) y dos soluciones corrosivas alcalinas (hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) Como punto de partida para la experimentación, fue seleccionado el agente corrosivo ácido y agente alcalino más adecuado considerando lo siguiente.

El vidrio es tratado durante una hora utilizando 30 mL de solución a diferentes concentraciones de solución corrosiva alcalina (desde 1.0 hasta 8.0 M). Considerando los ensayos de disolución, se seleccionó la mejor concentración corrosiva de remoción. Después, a concentración constante, las muestras de vidrio fueron tratadas con 30 mL de solución corrosiva ácida durante una hora a temperaturas tales como 25, 40, 60 y 90 °C. Derivado de estas condiciones experimentales, se obtuvo la temperatura que mejor desempeño proporcionó durante el tratamiento de disolución vítrea. También fue evaluado tiempo de tratamiento, desde 5 minutos hasta dos horas, (5, 15, 30 y 45 min, 1 y, 2 h). Finalmente se estudió el efecto de la cantidad de volumen de solución corrosiva de tratamiento

durante una hora adicionando: 1, 5, 10, 15 y 20 mL de solución corrosiva/mg de muestra, manteniendo la concentración y temperatura constantes. Las muestras son tratadas a las mejores condiciones experimentales encontradas cuando se llevan a cabo las etapas que comprende la metodología de tratamiento y remoción de vidrio descrita en la **figura 3**.

**Fig. 3.** Metodología para el tratamiento del vidrio PDP por LCUS

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del estudio previo de remoción de las capas de vidrio bajo condiciones ácidas y alcalinas, permitieron determinar el efecto

que producen las mejores condiciones de remoción de capas en las muestras de vidrio. Las **figuras 4-11** muestran el comportamiento de los agentes corrosivos en ambiente ácido y alcalino. En todos los casos, el porcentaje de remoción calculó de la siguiente forma: % de Remoción=100 x (peso inicial – peso final) / (peso inicial).

En la **Fig. 4** se observa que el máximo porcentaje de Remoción (3.3%) de la parte frontal se logra con agua regia, para el caso de ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico, se observa que el porcentaje de remoción aumenta ligeramente por efecto de la concentración, alcanzándose una remoción máxima de 3.2%. Para soluciones de ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, se observa una disminución en la remoción cuando se emplean concentraciones mayores a 15M, esto se debe efectos de movilidad iónica y factores de solubilidad de los óxidos que forman las capas en la muestra de vidrio.

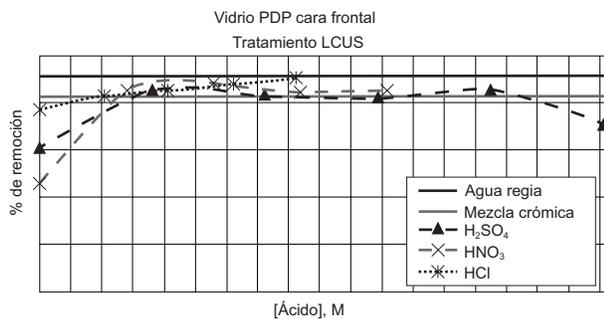


Fig. 4. Estudio previo LCUS de la remoción de capas del vidrio PDP cara frontal con cinco ácidos respecto a la concentración

Para el caso del vidrio posterior se observa un comportamiento similar (**Fig. 5**), el agua regia alcanza una remoción de 5.15 %, mientras que para las soluciones de ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, el porcentaje de remoción varía por efecto de la concentración. En ambos casos la mayor remoción se obtuvo con agua regia.

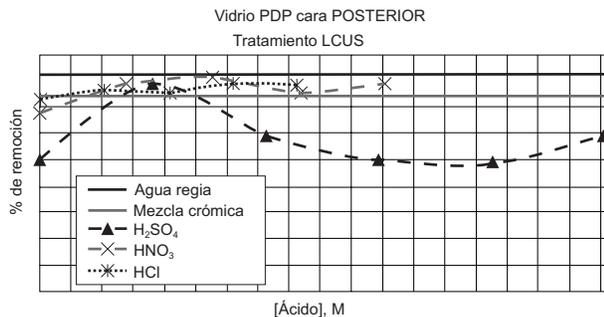


Fig. 5. Estudio previo LCUS de la remoción de capas del vidrio PDP cara posterior con cinco ácidos respecto a la concentración

Para el caso de los tratamientos corrosivos alcalinos se observa que para el vidrio frontal (**Fig. 6**), el porcentaje de remoción mayor (0.10%) se obtiene con 2M de NaOH, mientras que el mismo valor de remoción se obtiene con una concentración de 3M de KOH. Por simplicidad y minimización en el manejo de reactivos, se considera que la mejor solución corrosiva alcalina es la 2M de NaOH. Para el caso de la cara posterior (**Fig. 7**), el mayor porcentaje de remoción (0.21 %), se logra con 1.0M de NaOH, observándose una disminución en la remoción al incrementar la concentración de NaOH, debido a factores de solubilidad de los óxidos metálicos formados por disolución de las capas en el vidrio posterior. Se considera que la solución corrosiva alcalina de 1.0M de NaOH es la mejor para el lavado alcalino.

Determinadas la composición de las soluciones corrosivas ácidas y alcalinas, se variaron los parámetros de tiempo y volumen de solución de tratamiento para establecer las mejores condiciones del proceso de recuperación en ambas etapas (**Figs. 8-11**).

Para el caso del tratamiento con agua regia, se encontró un tiempo óptimo de 10 min para el vidrio de la cara posterior (remoción=5.0 %), después de 10 min el porcentaje de remoción permanece constante. En el caso de la cara frontal, empleando la misma solución de lavado corrosiva, no existe variación significativa del % de remoción en función del tiempo (remoción = 3.2 %), por tanto, se optó por un periodo de tratamiento de 5 min.

Variando la cantidad de volumen utilizado de ácido por gramo de vidrio tratado, se encontró que el volumen mínimo para remover las capas llegando al rendimiento constante es de 3 mL/g (**Fig. 9**).

Las condiciones óptimas para el segundo tratamiento en LCUS de recuperación utilizando hidróxido de sodio se establecieron variando el tiempo de lavado y el volumen de álcali necesario para remover las capas. El tiempo mínimo necesario para remover el máximo porcentaje de capas es de 10 minutos (**Fig. 10**). El volumen óptimo es de 10 mL/g (**Fig. 11**). En el estudio previo alcalino se determinó que la concentración de hidróxido de sodio óptima es 2.0M.

La temperatura se dejó constante en 40 °C en ambas etapas por utilizar el tratamiento corrosivo con ultrasonido.

Las condiciones óptimas de tratamiento se ilustran en el **cuadro IV**. Se observa que los porcentajes de remoción de las capas del vidrio PDP frontal y posterior, son 3.22 % para el vidrio frontal y 5.14 % para el vidrio parte posterior (8.36 %). El proceso de recuperación remueve el 97 % en peso de las capas

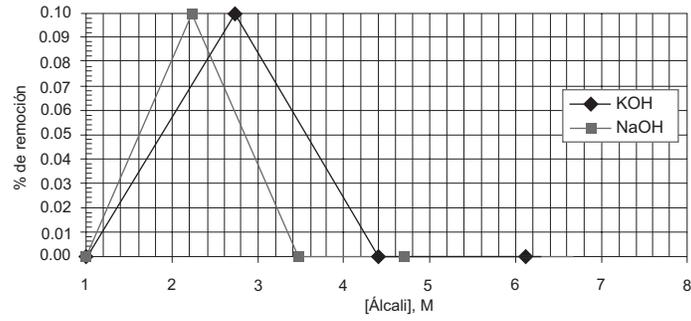


Fig. 6. Estudio previo LCUS de la remoción de capas del vidrio PDP cara frontal con 2 álcalis respecto a la concentración

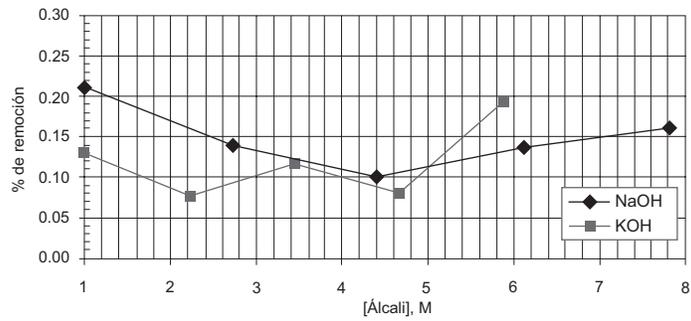


Fig. 7. Estudio previo LCUS de la remoción de capas del vidrio PDP cara posterior con 2 álcalis respecto a la concentración

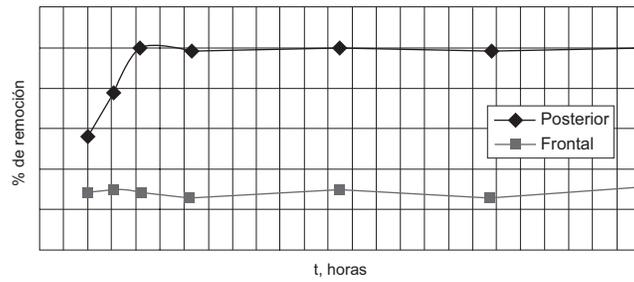


Fig. 8. Efecto del tiempo de tratamiento con agua regia sobre la remoción de capas de recubrimientos del vidrio PDP

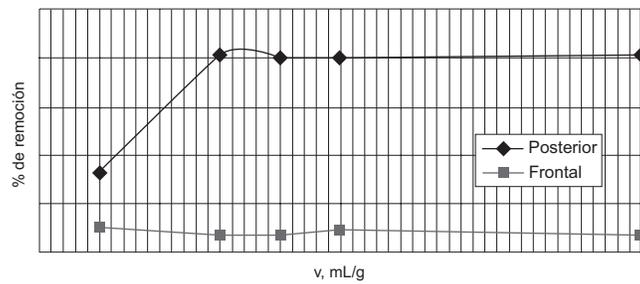


Fig. 9. Efecto del volumen de agua regia por gramo de vidrio PDP sobre la remoción de las capas de recubrimientos

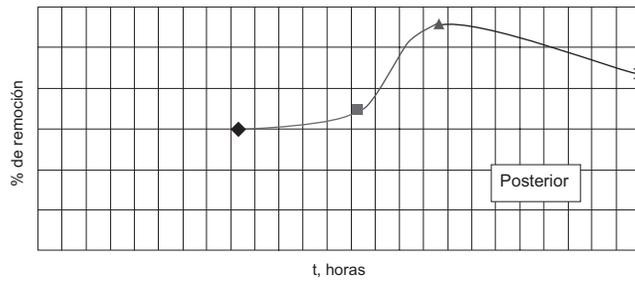


Fig. 10. Efecto del tiempo de tratamiento con hidróxido de sodio sobre la remoción de capas de recubrimientos del vidrio PDP

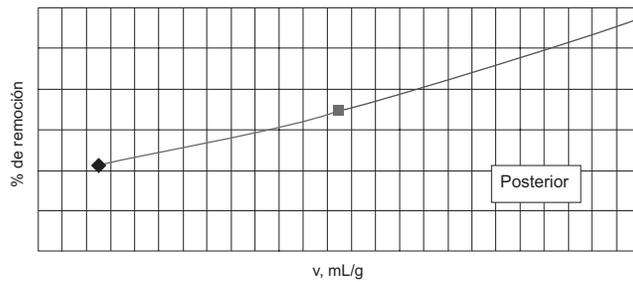


Fig. 11. Efecto del volumen de hidróxido de sodio por gramo de vidrio PDP sobre la remoción de las capas de recubrimientos

CUADRO IV. CONDICIONES ÓPTIMAS DEL TRATAMIENTO DE RECUPERACIÓN DE VIDRIO PDP

	Primer tratamiento Agua regia	Segundo Tratamiento Hidróxido de sodio
Temperatura °C	40 °C	40 °C
Volumen de solución por gramo de vidrio PDP, mL/g	3	10
Tiempo de tratamiento, min	10	10
Concentración de solución corrosiva, M	NA	2.0

de recubrimientos, $100-100 \times (8.63-8.36)/(8.63)$. Las **figuras 12 y 13** muestran la apariencia de las caras de vidrio después de la remoción de las capas de recubrimientos del vidrio PDP caras frontal y posterior, respectivamente.

Por cada gramo de vidrio PDP se requieren 3 mL de agua regia, 10 mL de hidróxido de sodio y 2 mL de agua para enjuagar el vidrio recuperado. Se generan 15 mL de residuos líquidos.

Los líquidos corrosivos producidos por la recuperación del vidrio PDP deben ser enviados a una planta de tratamiento de aguas residuales para cumplir con la NOM-001-ECOL-1996 o con la NOM-002-ECOL-1996 “Que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales” (LGPGIR 2007).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se recomienda un proceso de dos etapas de tratamiento

para limpiar el vidrio PDP y su posterior recuperación mediante lavados corrosivos ácidos y alcalinos con ultrasonido (**Fig. 14**).

El proceso de recuperación de vidrio PDP dentro de una empresa extranjera es factible legalmente siguiendo los lineamientos establecidos en la Ley General de Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente, la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y en sus correspondientes reglamentos.

CONCLUSIONES

Con el tratamiento de remoción de óxidos metálicos mediante el uso de soluciones corrosivas se logró la remoción del 97 % de las capas de recubrimiento que contiene el vidrio PDP.

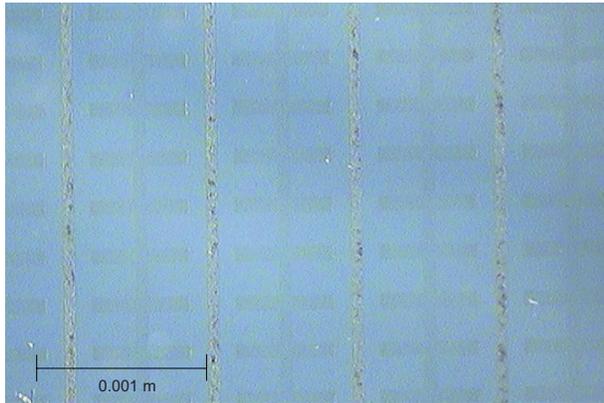


Fig. 12. Fotomicrografía de vidrio PDP tratado, vista por la cara frontal

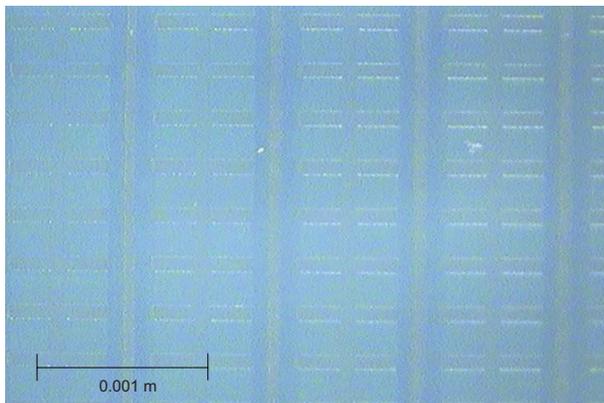


Fig. 13. Fotomicrografía de vidrio PDP tratado, vista por la cara posterior

El proceso de recuperación se diseñó con dos etapas de lavados corrosivos en un equipo ultrasónico. La primera etapa se realiza con agua regia, con un posterior drenado del ácido y enjuague del vidrio con agua para remover el ácido sobrante. Al vidrio tratado con ácido se le da un segundo tratamiento corrosivo utilizando hidróxido de sodio (2.0M).

Los parámetros óptimos determinados para cada etapa son:

Primera etapa (agua regia): $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 3\text{ ml/g}$, $t = 10\text{ min}$

Segunda etapa (hidróxido de sodio): $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 mL/g , $t = 10\text{ min}$, $[\text{NaOH}] = 2.0\text{ M}$.

En el método de recuperación se generan residuos líquidos, recuperando todo el sólido. La remoción de los contaminantes peligrosos de las capas de recubrimiento con las soluciones líquidas corrosivas, minimiza el volumen de residuos peligrosos generados y facilita el tratamiento de los residuos resultantes en

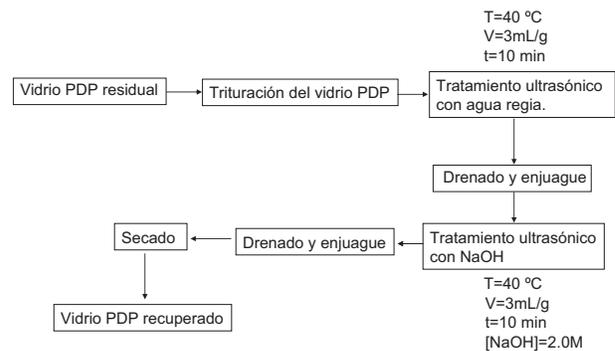


Fig. 14. Diagrama de flujo de la recuperación de vidrio PDP con dos etapas

una planta de tratamiento de aguas residuales.

El vidrio PDP es susceptible de recuperar y reciclar, por lo cual la SEMARNAT autorizaría el reciclaje de este residuo extranjero mediante el trámite administrativo de “Aviso de Materiales Importados de Régimen Temporal y Retorno de Residuos Peligrosos”.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo brindado por el Q. César Iván Zapiain Cobos, por su aportación constante en el desarrollo experimental de la recuperación del vidrio y el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y de la Universidad Autónoma de Baja California para que la realización de la investigación fuera posible.

REFERENCIAS

- Davis M.L, y Masten.S.J. (2005). *Ingeniería y ciencias ambientales*. McGraw-Hill. México, 705 pp
- Lee C.H y Hsi C.S. (2005). Recycling of Scrap Cathode Ray Tubes. *Environ. Sci. Technol.* 36, 69-75.
- LGEEPA (2007). Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente. México. Diario Oficial de la Federación 5 julio 2007.
- LGPGIR(2007). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. México. Diario Oficial de la Federación 19 junio 2007.
- KCSW (2008). Literature review. Flat panel displays: End of life management report. King County Solid Waste Division, Seattle, WA.
- NOM-052-SEMARNAT-2005 (2006). Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. México. Diario Oficial de la Federación 23 junio 2006.