

VITRIFICACIÓN DEL RESIDUO OBTENIDO A PARTIR DE LA TRITURACIÓN AL
VACÍO DE LUMINARIAS FLUORESCENTES

GUILLERMO ALFONSO AMAYA MANJARRES

Trabajo de grado modalidad proyecto de investigación presentado como requisito para optar al
título de Ingeniero Metalúrgico

Director

PEDRO DELVASTO ANGARITA

Profesor Asociado

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

A mí.

AGRADECIMIENTOS

Cordial agradecimiento a los técnicos de laboratorio Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán, por su colaboración durante el desarrollo de este proyecto de grado. Al laboratorio de DRX en el Parque Tecnológico de Guatiguará por los servicios prestados.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. ANTECEDENTES	14
1.1 Luminarias fluorescentes	14
1.2 Recolección, trituración y almacenamiento	15
1.3 La vitrificación como solución a algunos problemas de contaminación por desechos peligrosos	16
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
2.1 Obtención y caracterización de las muestras de vidrio y polvo fosforado.	18
2.2 Tratamiento del polvo fosforado con NaOH	19
2.3 Formulación de las mezclas y su vitrificación	20
2.4 Caracterización química de los vidrios obtenidos	21
3. RESULTADOS.....	22
3.1 Análisis SEM y EDS del polvo fosforado	23
3.2 Análisis químico mediante FRX del polvo fosforado.....	25
3.3 resultados de FRX del polvo fosforado tratado con NaOH	26
3.4 Apariencia de los vidrios obtenidos.....	26
3.5 Análisis químico mediante FRX de los vidrios base obtenidos (mezclas vitrificadas 1,2 y 7)	28
3.6 Caracterización química de los vidrios obtenidos incorporando polvos fosforados.....	29
3.7 Ensayos de reactividad de los vidrios producidos frente al agua destilada mediante lixiviación	30

3.7.1 Medidas de pH del lixiviado para determinar la estabilidad química de las mezclas vitrificadas..... 31

3.7.2 Medidas de conductividad eléctrica del lixiviado realizadas para determinar la estabilidad química de las mezclas vitrificadas..... 31

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS 32

5. CONCLUSIONES 35

6. RECOMENDACION 37

REFERENCIAS..... 40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje en peso de los componentes presentes en cada formulación realizada.	21
Tabla 2. Cuantificación de los espectros EDS mostrados en los puntos a, b, c y d mostrados en las figuras 5 y 6.	24
Tabla 3. Análisis FRX de la muestra de polvo fosforado.	25
Tabla 4. Análisis FRX de la muestra de polvo fosforado tratado con NaOH.	26
Tabla 5. Análisis FRX de los vidrios obtenidos a partir de las formulaciones 1, 2 y 7.	29
Tabla 6. Análisis FRX de los vidrios obtenidos a partir de cada formulación.	30
Tabla 7. Medidas de pH realizadas para determinar la estabilidad química de los vidrios obtenidos.	31

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Triturador al vacío <i>Bulb Eater</i> de <i>Air Cycle</i> [6].....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2. Esquema general del procedimiento experimental seguido en el presente	18
Figura 3. Esquema general del tratamiento realizado con NaOH al polvo fosforado.	20
Figura 4. Imagen del vidrio triturado de luminarias fluorescentes (izquierda) y el polvo fosforado (derecha).	22
Figura 5. Imagen de electrones retro-dispersados obtenida mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Se señalan con flechas los puntos en los que se realizó el microanálisis químico por EDS.....	23
Figura 6. Espectro de Fluorescencia de Rayos X de energía dispersada (EDS) de los puntos a, b, c y d de la figura 3. El llamado punto d, es la imagen completa de la figura 5.	24
Figura 7. Determinación de los tamaños de grano del polvo fosforado mediante análisis de imagen en el microscopio electrónico de barrido SEM.	25
Figura 8. Apariencia de los vidrios obtenidos con las formulaciones (mezclas) n.º 1 (a) y n.º 2 (b).....	27
Figura 9. Apariencia de los vidrios obtenidos con las formulaciones n.º 3 (a) y n.º 4 (b).....	27
Figura 10. Apariencia de los vidrios obtenidos con las formulaciones (mezclas) n.º 5 (a).....	28
Figura 11. Apariencia del vidrio obtenido con la formulación (mezcla) n.º 7.	28
Figura 12. Medidas de conductividad realizadas para determinar la estabilidad química de los vidrios obtenidos.....	32

RESUMEN

TÍTULO: VITRIFICACIÓN DEL RESIDUO OBTENIDO A PARTIR DE LA TRITURACIÓN AL VACÍO DE LUMINARIAS FLUORESCENTES*

AUTOR: Amaya Manjarres, Guillermo Alfonso**

PALABRAS CLAVE: Luminarias fluorescentes, vitrificación, residuos peligrosos.

DESCRIPCIÓN: A partir de una muestra de vidrio y polvo fosforado proveniente de la trituración al vacío de luminarias fluorescentes desechadas, obtenida del ente responsable del tratamiento de estos residuos en Bucaramanga y su área metropolitana, se hicieron distintas formulaciones de mezclas para realizar un proceso de vitrificación de los mismos. Las mezclas a vitrificar fueron hechas variando los porcentajes de polvo fosforado, fundente y la matriz vítrea, los vidrios utilizados fueron vidrios de las propias luminarias fluorescentes y vidrio reciclado de botellas de bebidas denominado de tipo (*cullet*). Al polvo fosforado se le realizó un tratamiento con NaOH para intentar potenciar los elementos de tierras raras en su composición. Se realizó la caracterización química tanto de las mezclas como del polvo fosforado, mediante fluorescencia de rayos x y se evaluó la estabilidad química de los vidrios con ensayos de reactividad de éste frente al agua destilada, a través pruebas de lixiviación. Se encontró que el proceso de vitrificación de estos residuos, utilizando un porcentaje de polvo no mayor al 10 % en la composición de la mezcla formulada presenta una buena estabilidad química, lo cual abre una excelente posibilidad para diseñar sistemas de contención de estos residuos basados en la vitrificación de los mismos.

*Proyecto de grado modalidad proyecto de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ph.D. Pedro Delvasto Angarita.

ABSTRACT

TITLE: VITRIFICATION OF WASTE FROM FLUORESCENT LUMINAIRES AFTER A VACUUM CRUSHING*

AUTHOR: Amaya Manjarres, Guillermo Alfonso**

KEYWORDS: Fluorescent luminaries, vitrification, hazardous wastes.

DESCRIPTION: From a sample of glass and phosphor powder obtained from the vacuum crushing of discarded fluorescent luminaires, obtained from the local entity responsible for the treatment of these residues, different blends were formulated to carry out a vitrification process. The mixtures to be vitrified were made by varying the percentages of phosphor powder and the vitreous matrix, the glasses used were crushed fluorescent lamps themselves and recycled glass of beverage bottles (cullet). Phosphorous powder for treatment with NaOH to try to enhance the elements of rare earth in its composition. The chemical characterization of both, the mixtures and the phosphor powder, was carried out by x-ray fluorescence and the chemical stability of the glasses was evaluated by measuring the reactivity of these ones against the distilled water, through leaching tests. It was found that the process of vitrification of these residues using a percentage of powder not greater than 10% in the composition of the mixture presents a good chemical stability, which opens a possibility to design systems of containment of these residues based on its vitrification.

*Degree project modality research project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser: Ph.D. Pedro Delvasto Angarita.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental por parte del mercurio que hay dentro de las luminarias fluorescentes es el principal problema de estos dispositivos cuando su uso termina. Los productores y comercializadores de estas bombillas deben cumplir con los planes de tratamiento pos-consumo, según la resolución 1511 de agosto del 2010 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo y del decreto 4741 de 2005, que estipula el tratamiento adecuado de estos residuos [1].

Al final de su vida útil, las luminarias fluorescentes tienen un proceso de recolección, trituración y almacenamiento en celdas de seguridad.

Con respecto a lo anterior, es posible recuperar gran porcentaje de los componentes de estas bombillas y así reducir la cantidad que va destinada a celdas de seguridad disminuyendo la contaminación o problemas que estas celdas puedan presentar en un futuro.

Estas luminarias fluorescentes se componen de un tubo de descargas, casquillos de conexión, electrodos de tungsteno, gas inerte (argón y neón) y polvos fosforados fluorescentes, todo esto dentro de una estructura de vidrio. Los polvos fosforados tienen en su composición elementos de tierras raras, que por su escasez y gran uso en la industria electrónica presentan un valor comercial alto, lo que hace atractivo su reciclaje [2].

Basado en lo expuesto anteriormente, se propone como objetivo general del presente estudio transformar en materiales vítreos los desechos sólidos provenientes del proceso de trituración al

vacío de lámparas fluorescentes a través de un proceso de fusión con adición de fundentes.

Asimismo, tal objetivo será alcanzado mediante los siguientes objetivos específicos:

- Establecer la composición de las distintas fracciones que componen el desecho sólido que se obtiene a partir de la trituración al vacío de las lámparas fluorescentes desechadas.
- Formular mezclas vitrificantes basadas en el desecho sólido que se obtiene a partir de la trituración al vacío de las lámparas fluorescentes desechadas mediante la incorporación de distintas proporciones de sustancias fundentes.
- Evaluar la estabilidad química de los vidrios que se obtienen al disolver las distintas formulaciones diseñadas mediante técnicas de lixiviación.

1. ANTECEDENTES

1.1. LUMINARIAS FLUORESCENTES

Las luminarias fluorescentes son un medio de proveer iluminación muy práctica y económica y utilizan una tecnología relativamente simple para proveer iluminación.

La diferencia entre las lámparas fluorescentes y las lámparas incandescentes radica en la forma en que la energía llega a los átomos. En las lámparas incandescentes se logra por medio del calor, pero en las lámparas fluorescentes utilizan otro medio [2-3].

Una lámpara fluorescente es un tubo de vidrio, cubierto en su interior por una sustancia fosforescente. En el interior del tubo también hay mercurio con un máximo de 8 mg y un gas inerte, generalmente argón. En ambos extremos del tubo están los electrodos con los que la lámpara se conecta a la red eléctrica [3].

Cuando se enciende una lámpara fluorescente, la electricidad fluye por el tubo. El voltaje entre los electrodos es considerable, así que hay muchos electrones trasladándose de un extremo al otro. La energía resultante convierte el mercurio presente 8 mg de líquido a gas. Algunos electrones colisionarán entonces con los átomos del mercurio gaseoso que ganarán energía y la liberarán en forma de fotones [3].

1.2. RECOLECCIÓN, TRITURACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Las luminarias fluorescentes se recolectan en puntos ubicados en zonas estratégicas de cada ciudad. Se habilitan urnas donde se depositan estas bombillas para luego ser recogidas por la entidad responsable y llevarlas a un proceso de trituración y almacenamiento [5].

La trituración de estas bombillas se hace por medio de un sistema de trituración compacto, su funcionamiento se basa en succionar la bombilla, a causa de la presión generada por la bomba al vacío, y al mismo tiempo fracturar con el conjunto de cadenas. Dispone de un sistema de filtración de mercurio con uso de carbono activado, el cual se encarga de extraer la mayor cantidad de mercurio. Por otra parte, está el polvo que se encuentran dentro de las bombillas el cual es absorbido por la bomba al vacío y depositado en otro sistema de filtración. Después de obtener este vidrio triturado se procede a depositarlo en celdas de seguridad dando por terminado este proceso [6].

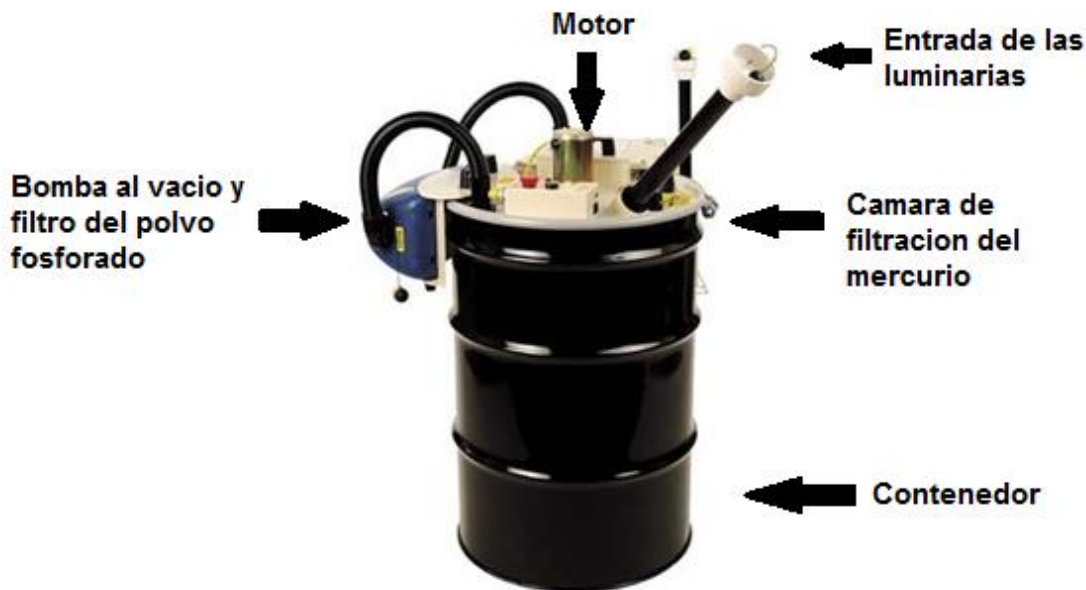


Figura 1. Tritrador al vacío *Bulb Eater* de *Air Cycle* [6].

1.3 LA VITRIFICACIÓN COMO SOLUCIÓN A ALGUNOS PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN POR DESECHOS PELIGROSOS

La vitrificación es la transformación de un material a un vidrio o similar al vidrio, se considera cada vez más para tratar desechos. La vitrificación es conceptualmente atractiva debido a que con este proceso se puede tratar una amplia variedad de desechos y contaminantes. Esto hace de la vitrificación una solución para el tratamiento de residuos radioactivos en todo el mundo. El vidrio es un material rígido y no cristalino de porosidad baja, compuesto principalmente de sílice, alúmina y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos. La mayoría de los vidrios utilizados en la inmovilización de residuos son silicatos. Los componentes peligrosos pueden inmovilizarse en los procesos de vitrificación mediante dos interacciones principales con la matriz de vidrio, enlace químico y encapsulación. El enlace químico se presenta cuando ciertas especies inorgánicas pueden inmovilizarse mediante esta unión con materiales que forman vidrio principalmente la sílice presente en los desechos a vitrificar. Los componentes peligrosos también pueden inmovilizarse sin interacción química directa con la red

de vidrio, puesto que la vitrificación constituye una fase fundida durante una parte del proceso, los materiales que no interactúan químicamente o no han entrado completamente en solución pueden estar rodeados por una capa de material vitrificado y encapsulados, a medida que la masa fundida se enfría [7].

El tratamiento para los residuos se basa en calentar los mismos, puede ser usando un horno eléctrico, a temperaturas que superen los 950°C durante 2 horas, para lograr una calcinación de lodos, luego se hace una mezcla con fluorita como agente aditivo fundente, y se ingresa a un crisol de platino durante 8 horas, y por último se cuela el fundido sobre una placa metálica, preferiblemente de acero inoxidable para obtener el desecho vitrificado. Sin embargo, el tratamiento de residuos también tiene sus contras o problemas durante la operación debido a que se pueden generar cenizas volantes que son nocivas para el medio ambiente [8].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se obtuvo una muestra de luminarias fluorescentes y polvo fosforado después de su proceso de recolección y trituración mencionado anteriormente, se trituró nuevamente usando una trituradora de martillos para reducir el tamaño del vidrio y facilitar la separación de este y los demás componentes de las luminarias. Se formularon mezclas entre el vidrio y el polvo para luego ser vitrificadas y analizadas químicamente por fluorescencia de rayos x y ensayos de reactividad del vidrio frente al agua, como se muestra en el diagrama de la Figura 2.

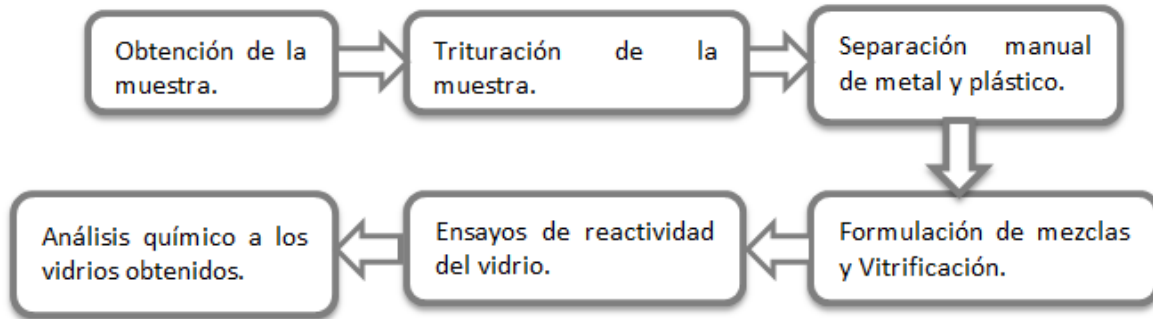


Figura 2. Esquema general del procedimiento experimental seguido en el presente estudio.

2.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE VIDRIO Y POLVO FOSFORADO.

Se contactó a la corporación encargada del programa de pos consumo de residuos de iluminación en Colombia, quienes facilitaron la entrega de la muestra por parte de la entidad encargada de estos desechos en Bucaramanga y su área metropolitana. La muestra consistió de 10 kg de vidrio triturado de luminarias fluorescentes y aparte 800 g del polvo fosforado, el cual es un residuo que se acumula en el filtro de partículas de la máquina de trituración al vacío.

Se usó una trituradora de martillos para reducir el tamaño de la muestra y facilitar la separación de materiales como plásticos y metales presentes en ella, lo que se hizo de forma manual. Estos materiales diferentes al vidrio fueron almacenados para la realización de otros trabajos de investigación y sólo se utilizó para el presente estudio el vidrio y el polvo fosforado proveniente de las luminarias fluorescentes.

Además del vidrio proveniente de las luminarias fluorescentes, se utilizó vidrio reciclado transparente proveniente de botellas de bebidas, denominado de aquí en lo sucesivo *cullet*. Dicho vidrio *cullet* también fue sometido también a un proceso de disminución de tamaño en una trituradora de martillos. Luego de la trituración, ambos tipos de vidrio fueron sometidos a

molienda en un mortero automático RETSCH RM 200 durante cinco (5) minutos de manera tal que se lograra un tamaño de partícula apropiado, similar a un polvo, para facilitar el proceso de fusión y vitrificación de las mezclas. A las muestras de polvo fosforado y vidrio se les hizo análisis químico por fluorescencia de rayos x, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4. Así mismo, al polvo fosforado se le realizó un estudio de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Para ello, las muestras se recubrieron con grafito conductor mediante sputtering, en un equipo *Quorum* Q150 ES, previo a introducirlas en un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo QUANTA FEG 650, el cual operó a un voltaje de aceleración de 30 kV. El equipo permitió la observación morfológica del polvo y su análisis microquímico elemental semi cuantitativo por espectroscopía de energías dispersivas de fluorescencia de rayos x (EDS por sus siglas en inglés).

2.2. TRATAMIENTO DEL POLVO FOSFORADO CON NaOH

El polvo fosforado que hace parte de las luminarias fluorescentes y que se retiene en los filtros de las máquinas industriales de trituración al vacío de las mismas, fue tratado con una solución acuosa de NaOH, sobre una plancha con temperatura (70°C) y bajo agitación a 500 rpm durante 2 horas. Las proporciones de reactivos en este proceso fueron: 100g de polvo fosforado, 38,4g de NaOH en escamas y 200 ml de agua destilada, los cuales se dispusieron en un vaso de precipitados. Luego se colocó sobre una plancha con agitación a 70 °C durante 2 horas, se retiró y se filtró en un embudo de vidrio con un papel filtro de tipo estándar en su interior, la pulpa se retiró del papel filtro y se llevó a secado durante 24 h en una estufa a 105°C. Después de tener la pulpa seca, la misma fue molida en el mortero automático RETSCH RM 200, obteniendo un

tamaño de partícula apropiado para ser analizada químicamente por Fluorescencia de Rayos X. Este tratamiento con NaOH, el cual se detalla en la figura 3, se hizo con el fin de reducir la cantidad de fósforo (P) en el polvo y potenciar el tenor de las tierras raras presentes, entre ellas Lantano (La), Cerio (Ce), Europio (EU), Itrio (Y) y Terbio (Tb) [9], de acuerdo con la reacción (1), mostrada a continuación:

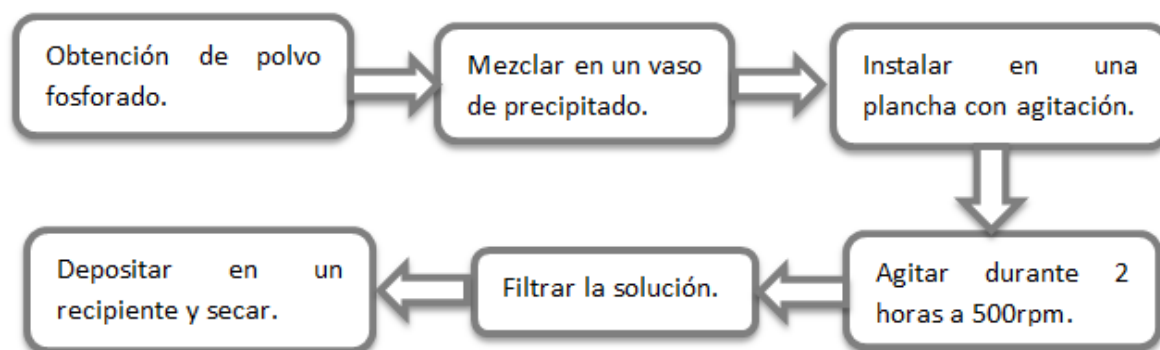


Figura 3. Esquema general del tratamiento realizado con NaOH al polvo fosforado.

2.3. FORMULACIÓN DE LAS MEZCLAS Y SU VITRIFICACIÓN

Se formularon siete (7) mezclas de materiales vítreos, usando distintas proporciones de vidrio proveniente de las luminarias, vidrio reciclado de tipo *cullet*, polvo fosforado y polvo tratado con NaOH. También se agregó distintas proporciones de bórax (fundente). Las mezclas formuladas se muestran en la Tabla 1. Cada una estuvo constituida por una masa de 100 g; los componentes de cada tipo de formulación fueron distribuidos en crisoles cerámicos hasta obtener mezclas homogéneas. Posteriormente, los crisoles se colocaron en un horno tipo mufla a 1100°C durante una hora. La colada se realizó sobre una lámina de acero inoxidable, con el fin de observar la coloración de los vidrios obtenidos a partir de las formulaciones realizadas. Las formulaciones 1,

2 y 7 corresponden a los vidrios base utilizados, es decir, aquellos que formarán la matriz silícea para vitrificación.

Tabla 1. Porcentaje en peso de los componentes presentes en cada formulación realizada.

N.º	Vidrio de luminarias, %	<i>Cullet</i> , %	Polvo fosforado crudo, %	Polvo tratado con NaOH, %	Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), %
1	100	0	0	0	0
2	80	0	0	0	20
3	70	0	10	0	20
4	60	0	20	0	20
5	0	70	0	10	20
6	0	60	0	20	20
7	0	80	0	0	20

2.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS

Cada uno de los vidrios obtenidos fue retirado de la lámina de acero inoxidable donde fueron colados luego de permitir que su temperatura disminuyera durante 30 minutos y, posteriormente sometido a molienda durante cinco minutos. Esto para obtener nuevamente el vidrio de un tamaño apropiado (polvo) para su caracterización.

Inicialmente se realizaron medidas de conductividad y pH en agua destilada conteniendo cada uno de los vidrios. Tales medidas fueron realizadas durante una hora bajo agitación sobre una plancha magnética. Se registraron tres mediciones de conductividad y pH, cada una a determinado tiempo (15 minutos, 30 minutos y 60 minutos). En el caso del pH también se realizó una medida antes de agregar el vidrio para la obtención de valores relativos al medio de lixiviación.

La composición química de los vidrios obtenidos fue determinada mediante un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X de Longitud de Onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Los vidrios obtenidos de las mezclas 1, 2, 4, 6, 7, el polvo fosforado, polvo activado con NaOH y los cristales provenientes de evaporar la solución que se

obtiene al hacer el tratamiento con NaOH del polvo. Fueron escogidos estos vidrios para el análisis químico por Fluorescencia de Rayos X por qué, la mezcla 1, 2 y 7 son los vidrios de las luminarias con fundente, sin fundente y el vidrio reciclado de tipo *cullet*, necesarias para conocer la composición inicial del vidrio y compararla con las mezclas a las que se les adicione el polvo fosforado. Las mezclas 4 y 6 fueron analizadas también ya que fueron las mezclas con mayor porcentaje de polvo fosforado. Según la naturaleza del vidrio, es decir si la vitrificación fue hecha con vidrio de las luminarias o con vidrio reciclado de tipo *cullet* se harán las respectivas comparaciones en cuanto a los ensayos que se realizaron.

3. RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el siguiente trabajo. El aspecto visual del vidrio de las luminarias fluorescentes trituradas y del polvo fosforado estudiado, se muestra en la figura 4.



Figura 4. Imagen del vidrio triturado de luminarias fluorescentes (izquierda) y el polvo fosforado (derecha).

3.1 ANÁLISIS SEM Y EDS DEL POLVO FOSFORADO

Los resultados obtenidos de SEM y EDS del polvo fosforado se muestran en la figura 5, donde se indican los puntos en los que se realizó el microanálisis químico por EDS. En la figura 6 se muestran los espectros EDS de los puntos señalados a, b, c. dentro de la figura 5 y también el espectro de la imagen completa mostrada en la misma figura, al cual se le denominará punto “d”. La tabla 2 muestra la cuantificación de los espectros EDS mostrados en las figuras 5 y 6. También se efectuó un análisis de imágenes con el objeto de establecer el tamaño de grano promedio del polvo fosforado, como se muestra en la figura 7, mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM). El valor promedio del tamaño de los granos de la muestra de polvo fosforado fue de $6,2 \mu\text{m}$ y una desviación estándar de $3,4 \mu\text{m}$.

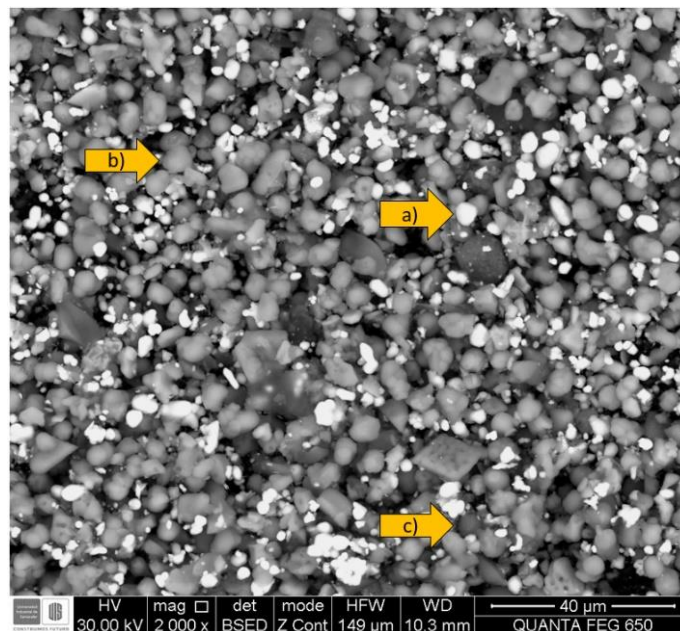


Figura 5. Imagen de electrones retro-dispersados obtenida mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Se señalan con flechas los puntos en los que se realizó el microanálisis químico por EDS.

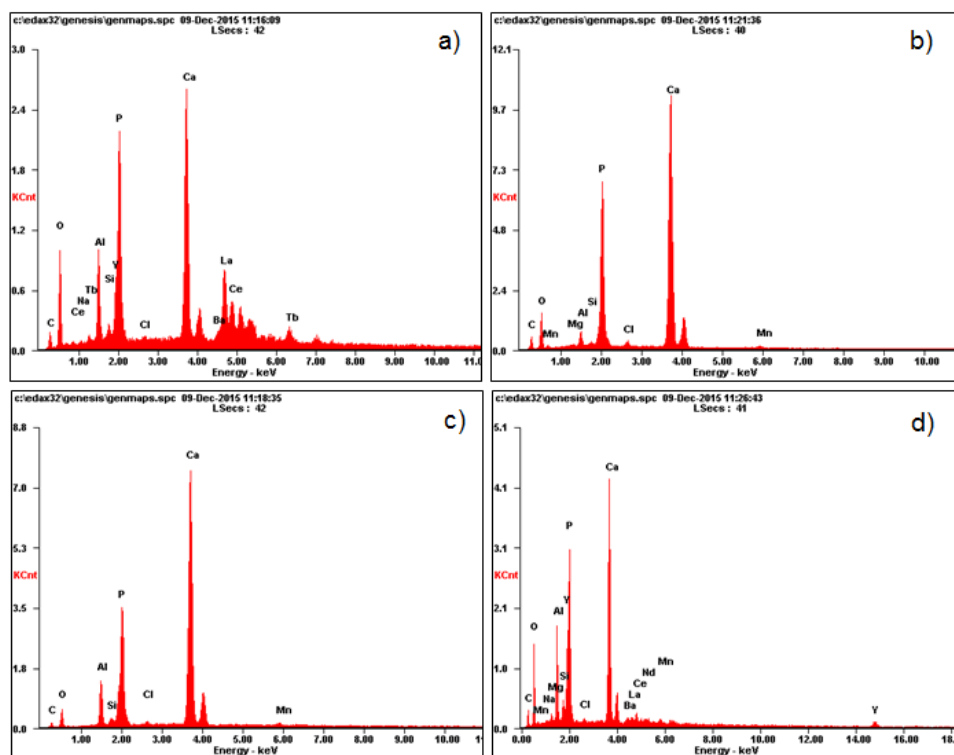


Figura 6. Espectro de Fluorescencia de Rayos X de energía dispersada (EDS) de los puntos a, b, c y d de la figura 3. El llamado punto d, es la imagen completa de la figura 5.

Tabla 2. Cuantificación de los espectros EDS mostrados en los puntos a, b, c y d mostrados en las figuras 5 y 6.

Puntos sobre la figura 5					
Elementos	% en peso	(a)	(b)	(c)	(d)
Al		7,01	1,93	7,48	7,97
Ba		1,42	-	-	1,46
C		6,43	13,78	7,08	11,52
Ca		14,50	35,51	43,58	19,31
Ce		8,44	-	-	2,11
Cl		0,32	0,66	0,71	0,38
La		14,82	-	-	2,00
Mg		-	0,34	-	1,10
Mn		-	0,55	-	0,46
Na		0,28	-	-	0,63
Nd		-	-	-	0,13
O		21,18	28,78	21,04	29,08
P		11,82	18,08	17,85	9,96
Si		0,88	0,38	1,42	1,45
Tb		4,06	-	-	-
Y		-	-	-	12,43

3.3 RESULTADOS DE FRX DEL POLVO FOSFORADO TRATADO CON NaOH

Después de conocer la composición inicial del polvo, fue necesario realizar nuevamente un análisis por fluorescencia de rayos x del polvo obtenido después del tratamiento con NaOH mencionado en la sección 2.2, en la tabla 4 se muestra la composición de este polvo tratado con NaOH.

Tabla 4. Análisis FRX de la muestra de polvo fosforado tratado con NaOH.

Elemento, % en peso													
Al	Ba	Ca	Ce	Cl	Cr	Cu	Eu	Fe	K	La	Mg	Mn	Na
6,40	1,33	20,74	2,82	0,43	-	0,02	1,49	0,17	0,03	2,18	0,34	0,30	3,32
Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si	Sr	Tb	Ti	W	Y	Zn	Zr
-	9,90	0,01	-	0,01	0,34	0,94	1,14	1,03	0,02	-	12,37	0,04	-

Comparando la composición química del polvo fosforado mostrada en la tabla 3, frente a la composición química del polvo fosforado tratado con NaOH no se consiguió un aumento significativo de los elementos de tierras raras.

3.4 APARIENCIA DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS

En la Figura 8 se muestran los vidrios obtenidos a partir de las formulaciones de las mezclas n.º 1 y n.º2, estas formulaciones fueron del vidrio de las luminarias, con y sin la adición de fundente (bórax). En la Figura 9 se muestran los vidrios obtenidos a partir de las formulaciones de las mezclas n.º 3 y n.º4 que, al presentar un porcentaje de polvo fosforado, muestran una diferencia en la coloración del vidrio: El vidrio n.º 3 tiene un color verdoso transparente, mientras que el n.º 4 con mayor porcentaje de polvo fosforado presenta una apariencia opaca (de color celeste y aspecto lechoso). En la Figura 10 se muestran los vidrios obtenidos a partir de las formulaciones de las mezclas n.º 5 y n.º6. Estos vidrios formulados con porcentajes de 10 y 20% de polvo fosforado tratado con NaOH, también tomaron una coloración verde y celeste, de

apariencia opaca y aspecto lechoso, respectivamente. En la Figura 11 se muestra el vidrio obtenido a partir de la formulación de la mezcla n.º 7, constituida por *cullet* con 20% de bórax.



Figura 8. Apariencia de los vidrios obtenidos con las formulaciones (mezclas) n.º 1 (a) y n.º 2 (b).



Figura 9. Apariencia de los vidrios obtenidos con las formulaciones n.º 3 (a) y n.º 4 (b).

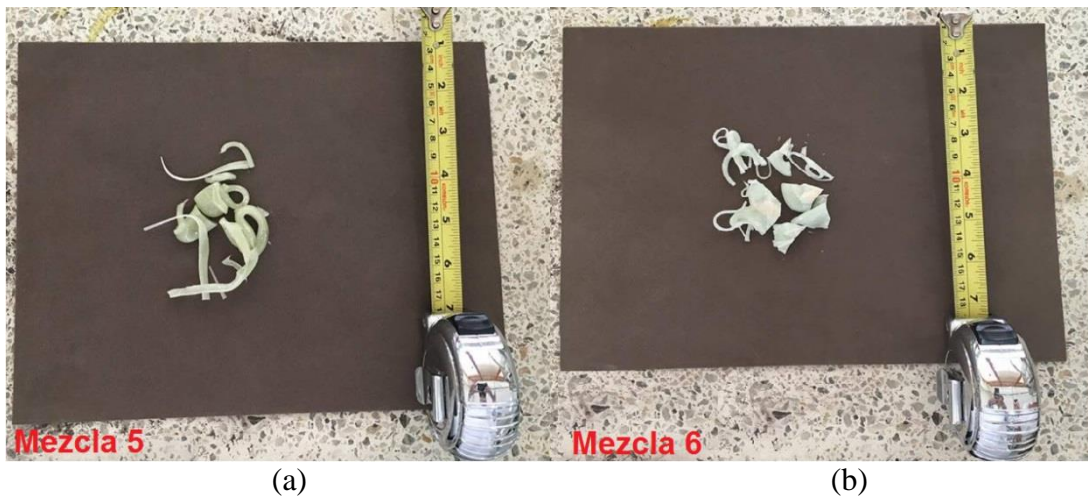


Figura 10. Apariencia de los vidrios obtenidos con las formulaciones (mezclas) n.º 5 (a) y n.º 6 (b).



Figura 11. Apariencia del vidrio obtenido con la formulación (mezcla) n.º 7.

3.5 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE FRX DE LOS VIDRIOS BASE OBTENIDOS (MEZCLAS VITRIFICADAS 1,2 Y 7)

Las muestras de vidrio base, es decir, aquellas que constituirán la matriz silícea vitrificante, se corresponden con las mezclas 1, 2 y 7 de la tabla 1. Las mezclas vitrificadas 1 y 2 fueron formuladas utilizando el vidrio de las luminarias fluorescentes, en donde a la mezcla 1 no se le añadió fundente (bórax) mientras que a la mezcla 2 se le adicionó 20% en peso de fundente en su composición. La mezcla 7 fue formulada a partir de vidrio reciclado de tipo cullet, con 20% de

fundente en su composición. En la tabla 5 se muestra la composición química de estos vidrios producidos, obtenida mediante fluorescencia de rayos x (FRX).

Tabla 5. Análisis FRX de los vidrios obtenidos a partir de las formulaciones 1, 2 y 7.

Elemento, % en peso	Mezcla 1, vidrio de luminarias solamente	Mezcla 2, vidrio luminarias con 20% de fundente	Mezcla 7, vidrio cullet con 20% fundente
Al	0,91	0,89	0,87
Ba	0,35	0,37	0,03
Ca	5,27	5,22	7,52
Ce	-	-	-
Cl	0,05	0,05	0,03
Cr	52*	42*	0,01
Cu	0,01	0,01	*53
Eu	-	-	-
Fe	0,18	0,21	0,17
K	0,69	0,74	0,53
La	-	-	-
Mg	1,72	1,63	0,27
Mn	0,04	0,03	*66
Na	12,16	14,48	13,05
Ni	-	-	*17
P	0,13	0,13	0,04
Pb	0,67	0,80	0,01
Rb	*35	*34	*11
S	0,06	0,11	0,08
Sb	0,02	0,02	*50
Si	32,02	30,48	31,30
Sr	0,05	0,05	0,01
Tb	-	-	-
Ti	0,03	0,04	0,04
W	0,11	0,12	-
Y	0,07	0,07	0,05
Zn	*86	*89	*93
Zr	0,02	0,02	0,01

*mg/kg

3.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS INCORPORANDO POLVOS FOSFORADOS

Los resultados del análisis químico por FRX de las mezclas 4 y 6 donde se muestra el cambio de composición en los vidrios por la presencia de polvo fosforado y el polvo fosforado tratado con NaOH se muestran en la tabla 6. Cada una de las mezclas obtuvo 20% de polvo, polvo fosforado para la mezcla 4 y polvo fosforado tratado con NaOH para la mezcla 6. Los dos vidrios

obtenidos por estas mezclas presentaron una dureza cualitativa, presentaron gran resistencia en el momento de someterlos a la molienda, fue necesario primero fracturarlos con un martillo y posteriormente realizar el proceso de molienda necesario para efectuar los análisis de FRX y los ensayos de reactividad.

Tabla 6. Análisis FRX de los vidrios obtenidos a partir de cada formulación.

Elemento, % en peso	Mezcla 4, vidrio luminarias con 20% de polvo fosforado	Mezcla 6, vidrio luminarias con 20% de polvo tratado con NaOH
Al	2,01	2,31
Ba	0,31	0,61
Ca	10,52	9,98
Ce	0,63	0,82
Cl	0,10	0,13
Cr	-	*59
Cu	0,01	0,02
Eu	0,34	0,43
Fe	0,16	0,27
K	0,42	0,57
La	0,53	0,68
Mg	0,30	1,28
Mn	0,07	0,10
Na	11,60	11,55
Ni	-	-
P	1,78	2,40
Pb	0,01	0,59
Rb	-	-
S	0,06	0,05
Sb	0,06	0,10
Si	24,80	22,67
Sr	0,29	0,39
Tb	0,25	0,32
Ti	0,03	0,03
W	-	0,07
Y	3,28	4,05
Zn	0,02	0,02
Zr	*93	0,01

*mg/kg

3.7 ENSAYOS DE REACTIVIDAD DE LOS VIDRIOS PRODUCIDOS FRENTE AL AGUA DESTILADA MEDIANTE LIXIVIACIÓN

Estos ensayos se realizaron para observar el comportamiento de las mezclas vitrificadas frente a un medio líquido, en este caso fue agua destilada. Registrando la actividad del agua después de

entrar en contacto con el vidrio, tanto el cambio de pH como de la conductividad eléctrica de ésta, durante un ensayo de lixiviación, como se muestra en las siguientes subsecciones.

3.7.1 MEDIDAS DE pH DEL LIXIVIADO PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS MEZCLAS VITRIFICADAS

Las medidas de pH, pH promedio y Δ pH que registro el agua destilada antes y después de entrar en contacto con cada una de las mezclas vitrificadas durante distintos tiempos se muestran registradas en la tabla 7.

Tabla 7. Medidas de pH realizadas para determinar la estabilidad química de los vidrios obtenidos.

Mezcla	Medio lixivante	pH			Promedio	Δ pH*
		15 min	30 min	60 min		
1	6,13	9,88	9,85	9,78	9,84	3,71
2	6,13	9,85	9,86	9,91	9,87	3,74
3	6,13	9,95	9,99	9,97	9,97	3,84
4	6,13	9,95	9,98	10,04	9,99	3,86
5	6,13	10,42	10,45	10,50	10,46	4,33
6	6,13	10,49	10,48	10,38	10,45	4,32
7	6,13	10,30	10,45	10,52	10,42	4,29

* Diferencia de pH entre el medio lixivante y el promedio medido luego de agregar los vidrios y lixiviar por cada tiempo.

Durante el ensayo para determinar el efecto de las mezclas vitrificadas al entrar en contacto con el agua destilada, se mostró una tendencia de alcalinidad en el pH del agua destilada. Como se muestra en la tabla anterior el agua destilada registro un pH de 6,13, este pH fue aumentando desde que las mezclas vitrificadas fueron añadidas. El pH máximo promedio fue de 10,46 para el agua con la mezcla 5 y el mínimo fue 9,84 para el agua con la mezcla 1.

3.7.2 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL LIXIVIADO REALIZADAS PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS MEZCLAS VITRIFICADAS

Los resultados de la prueba de conductividad realizada al medio, en este caso fue agua destilada, se muestran gráficamente en la figura 12. En los tiempos 15, 30 y 60 minutos fue registrada la interacción de las mezclas vitrificadas y el medio. Se aprecia que el lixiviado

obtenido del contacto del agua destilada con la mezcla 1 fue la que mayor conductividad eléctrica registró durante la prueba y el agua destilada en contacto con la mezcla 3 fue la que menor conductividad tuvo respecto a la conductividad inicial del agua ($1,6 \mu\text{S}/\text{cm}$).

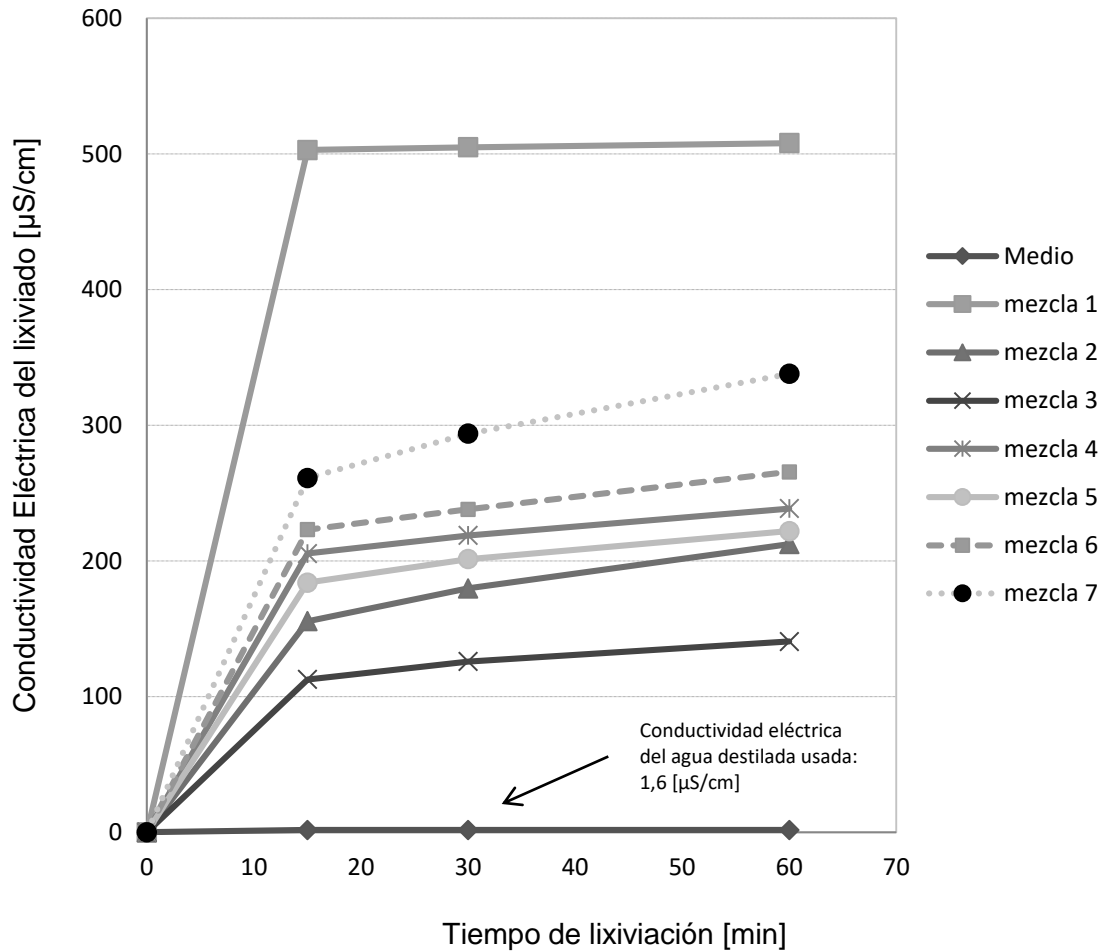


Figura 12. Medidas de conductividad realizadas para determinar la estabilidad química de los vidrios obtenidos.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se mostró en la sección 3.4, se observa la apariencia de las mezclas vitrificadas. Las mezclas 3 y 4 fueron a las que se les adicionó polvo fosforado y las mezclas 5 y 6 se les adicionó polvo fosforado tratado con NaOH. Las mezclas 4,5 y 6 mostraron tonalidades distintas a las demás mezclas. La apariencia opaca y el aspecto lechoso se deben al incremento del porcentaje

de calcio, ya que este no fue soluble durante el proceso de vitrificación. La tonalidad celeste y verdosa de los vidrios se le atribuye a la presencia de tierras raras en su composición [10].

Después de obtener las mezclas vitrificadas fue necesario molerlas para realizar los análisis químicos establecidos, las mezclas con polvo fosforado y polvo fosforado tratado con NaOH presentaron gran dificultad en el momento de la molienda. Esta dureza adquirida por las mezclas vitrificadas se debe al Itrio aportado por el polvo. Como se muestra en la tabla 5, los vidrios sin polvo tenían un porcentaje de Itrio en su composición no superior al 0.1% y los vidrios con la adición de polvo fosforado y polvo tratado con NaOH obtuvieron porcentajes de Itrio mayores al 3% en su composición como se muestra en la tabla 6. El Itrio aporta al vidrio alta resistencia al impacto y baja dilatación térmica [11].

Durante los ensayos de reactividad al agregar cada una de las mezclas vitrificadas al medio escogido, en este caso agua destilada, con el fin de analizar cómo afectan estas mezclas la acidificación o alcalinidad del medio (agua destilada), ya que una solución muy ácida o muy alcalina puede provocar problemas corrosivos y afectación ambiental en el medio donde se encuentre [12].

Las mezclas vitrificadas mostraron una tendencia a alcalinizar la solución, encontrándose que el pH promedio de ellas osciló entre 9 y 11 unidades. La alcalinidad depende de la presencia en el vidrio de ciertos iones que se liberan al medio acuoso, entre ellos destacan los siguientes: carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, sílice, fosfatos, boratos, silicatos solubles e insolubles y sales orgánicas e inorgánicas [13].

Estos resultados de pH se deben a la naturaleza de los vidrios, tanto el vidrio de las luminarias como el *cullet*. Como se muestra en la tabla 7, los valores de pH promedio son mayores para las

mezclas con fundente y con polvo fosforado, esto se debe a la composición tanto del fundente (tetraborato de sodio) y del polvo fosforado, que es altamente alcalina [13].

La conductividad es la capacidad que tiene una solución para conducir la electricidad. Esta medición es ampliamente utilizada para sugerir la presencia de elementos disueltos (y eventualmente contaminantes) en el agua, lo que quiere decir que una alta conductividad es el resultado de una alta concentración de iones en el agua [14], liberados por los vidrios al entrar en contacto con ésta. Se entiende entonces que un vidrio que incrementa más la conductividad del agua al contacto con ésta, es un vidrio que es más soluble, vale decir, lixiviable y, por ende, menos estable químicamente.

Como se muestra en la figura 12, la mezcla 1 obtuvo como resultado la mayor conductividad, esto quiere decir que fue la mezcla que mayor concentración de iones liberó en la solución (agua destilada), al ser comparada esta mezcla con las demás se puede concluir que no hubo una buena vitrificación ya que esta mezcla no tuvo porcentaje de fundente y como se muestra en la figura 5, que se puede notar que la mezcla no fluyó lo suficiente y por eso la forma que adquirió durante la colada. Los vidrios de las luminarias con hasta un 10% de polvo son más estables químicamente frente al agua destilada que el vidrio de luminarias solo, y que el vidrio con hasta un 20% de polvo fosforado ya que estos aumentaron en mayor cantidad la conductividad eléctrica de la solución. Esto indica la capacidad que tuvo la matriz vítrea de la mezcla 3 la capacidad de encapsular los iones tanto del polvo como del vidrio y no permitir que estos afecten la solución [11].

Añadir un 20% de fundente bórax (tetraborato de sodio) logra estabilizar, parcialmente, químicamente al vidrio, como se muestra en la figura 12, ya que al comparar la mezcla 1 sin

fundente y la mezcla 2 con fundente, tal adición disminuyó en un 50% la conductividad eléctrica de la solución. La mezcla vitrificada de vidrio *cullet* registró el segundo valor más alto, esto quiere decir que lixivia por su naturaleza y no necesariamente contamina, ya que se entiende que es un vidrio no tóxico, utilizado en la confección de envases para bebidas. Esto puede deberse a que existe una liberación de iones de sodio y potasio presentes en el vidrio hacia la solución, favorecida por la elevada presencia de fundente (bórax) [13].

5. CONCLUSIONES

- Todos los siete vidrios formulados, incorporando residuos provenientes de las luminarias fluorescentes gastadas, se mostraron reactivos frente al agua destilada, de tal suerte que al ponerlos en contacto con ésta la conductividad eléctrica de la misma se incrementó, pasando de 1,6 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] hasta 500 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]. De igual manera, todos los vidrios generaron una alcalinización del agua destilada, haciendo que la misma alcanzara, en el caso más extremo, un pH de 10,46.
- El tratamiento del polvo fosforado con NaOH favoreció un ligero incremento en el contenido de tierras raras de los vidrios con éste producidos y cambio de coloración hacia tonalidades verdes y generó vidrios opacos de aspecto lechoso, cuya estabilidad química resultó similar al de los vidrios formulados con el polvo fosforado sin tratamiento previo. Este resultado desaconseja el tratamiento previo de lixiviación del polvo antes de inmovilizarlo en el vidrio.

- Se encontró que, al fundir el vidrio de las propias luminarias adicionando 20 % en peso de bórax como agente fundente e incorporando hasta 10 % de polvo fosforado de la propia luminaria se obtuvo un vidrio transparente de color verde, que resultó ser, de todas las formulaciones estudiadas, la más estable químicamente al contacto con el agua destilada. Esto abre las posibilidades de utilizar dichas proporciones para diseñar sistemas de contención de este tipo de residuos y evitar su movilización en el medio ambiente circundante.

6. RECOMENDACION

Resultaría conveniente investigar en futuros trabajos formulaciones de vidrios que contengan menor cantidad de material fundente (bórax), esto a fin de lograr vidrios con temperaturas de fusión más elevadas, las cuales constituyan matrices más estables para inmovilizar los contaminantes presentes en las luminarias fluorescentes.

REFERENCIAS

ALGUACIL, F. Y RODRIGUEZ F. (1997). Procesos de separación de las tierras raras. 1st ed. España: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

CAMARGO J. Parámetros físico químicos para la caracterización de los residuos líquidos. Guía de laboratorio químico de Consultas Industriales. [Pdf]. Universidad Industrial de Santander.

Recuperado:

<http://biblovirtual.minambiente.gov.co:3000/DOCS/MEMORIA/MMA-0034/MMA-0034->

CAPITULO5.

CASTILLO, J.; MARRUFO, E. (2004). Equipos Electrónicos de Consumo- Grado Medio. España: McGraw-Hill, Interamericana de España, SL.

CEDIEL, F., Y PÉREZ, D. (2014). Estudio de la eficiencia del cobre como adsorbente metálico para el reciclaje de mercurio en residuos de lámparas fluorescentes (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

F. PRIETO, E. BARRADO, M. VEGA AND L. DEBAN. (2000). Measurement of Electrical Conductivity of Wastewater for Fast Determination of Metal Ion Concentration. University Autonoma del Estado de Hidalgo, Mexico.

HERNÁNDEZ, C. (2014). Triturador de lámparas con colector de mercurio (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

IAN W, D. (2010). Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Host. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. UK : WILEY.

Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, resolución N°1511,(2010) “Por la cual se establecen los Sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de Residuos de bombillas y se adoptan otras disposiciones”.

Ministerio de Minas y Energía, resolución N° 180540, anexo general, reglamento técnico de iluminación y alumbrado público RETILAP, 2010, p.p.42.

SHELBY, J.. (2005). Introduction to Glass Science and Technology. 1st ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

SOLANO, M.; VERA, J. (2017) vitrificación del polvo catódico recuperado a partir de pilas desechadas (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

United States Environmental Protection Agency (EPA). (1992). Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste. USA.

YANG, Y., XIAO., VONCKEN, J., AND WILSON, N. (2008). Thermal treatment and vitrification of boiler ash from a municipal solid waste incinerator. *Journal of hazardous materials*.

YEPES, D. (2005). Alternativas para el fortalecimiento del reciclaje informal en Medellín (tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.