



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO.

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EXTRACCION DE INDIO CON LAURILSULFATO DE SODIO
EN MEDIO ACIDO ACUOSO POR LA TECNICA DE
FLOTACION IONICA

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:

VICTOR PADILLA LOPEZ



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

15
2el.



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.

DEDICATORIA

A mi Madre, por su valor, perseverancia y f3 en sus hijos.

A Jackie.

A mis abuelas Dolores Ju3rez (QEPD) y y Concepci3n P3rez (QEPD).

A Poncho (QEPL).

A J.U.C.A.C.

AGRADECIMIENTOS

Gracias infinitas a mi mamá, Doña Modesta López , ya que con ella y por ella he llegado a ser lo que soy.

Gracias a mi papá, Don Javier Padilla, por su apoyo incondicional.

Gracias a mis hermanos, Queta, Heriberto, Alfinso, Nelly y Alejandro, por su ejemplo de honestidad y perseverancia para conseguir sus objetivos.

Gracias a Jackie, por los momentos de alegría que me ofrece todos los días.

Gracias a todo aquel que se considere mi amigo.

Gracias a la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán, por todas las enseñanzas que de ella obtuve.

Gracias especiales merece Karina Lazaro, por su importantísimo apoyo para que éste trabajo sea una realidad.

Gracias a todos los maestros que he tenido durante toda mi etapa de estudiante, sobre todo a Emilia, Martha (QEPD) y Mario.

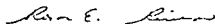
JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Roberto Francisco Rodríguez Vázquez.
Vocal: Prof. Rosa Magda Unda Rodríguez.
Secretario: Prof. Rosa Elva Rivera Santillán.
1er. Suplente: Prof. Antonio Huerta Cerdán.
2o. Suplente: Prof. Ciro Márquez Herrera.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

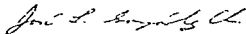
Laboratorio de Metalurgia Extractiva. Departamento de Ingeniería
Metalúrgica. Facultad de Química. Edificio D. UNAM.

ASESOR DEL TEMA



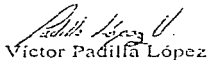
Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

SUPERVISOR TECNICO



Dr. José Luz González Chávez

SUSTENTANTE



Víctor Padilla López

II.5.3 Adsorción de surfactantes y floculación.	19
II.6 EL INDIO	21
II.6.1 Propiedades físicas.	21
II.6.2 Producción.	22
II.6.3 Usos.	24
II.6.4 Economía del indio.	25
II.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ANALISIS	25
II.7.1 Potencial electrocinético.	26
II.7.1.1 La doble capa eléctrica en la interfase sólido-agua.	26
II.7.1.2 Cálculo de la movilidad electroforética y del 28 potencial zeta por microelectroforésis .	28
II.7.2 Turbidimetría.	29
II.7.2.1 Teoría de la turbidimetría y de la nefelometría.	30
II.7.2.2 Aparatos de medición de turbidez NTU.	31
II.7.3 Técnicas electroquímicas.	32
II.7.3.1 Polarografía diferencial de pulsos.	34
II.7.2.1 Aplicaciones de la polarografía.	34
 CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL	 36
III.1 REACTIVOS	36
III.2 METODO DE TRABAJO.	36
III.2.1 Precipitación y flotación iónica.	37
III.2.2 Propiedades fisicoquímicas.	37
 CAPITULO IV: RESULTADOS	 39
IV.1 PRECIPITACION Y FLOTACION IONICA.	39

IV.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.	40
CAPITULO V: DISCUSION DE RESULTADOS	47
V.1 PRECIPITACION Y FLOTACION IONICA.	47
V.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.	49
CAPITULO VI: CONCLUSIONES	51
CAPITULO VII: BIBLIOGRAFIA	53

RESUMEN

En este trabajo se estudia la flotación iónica del indio con laurilsulfato de sodio en medio ácido nítrico a pH 3.0 en función de las curvas de recuperación, de potencial electrocinético, de turbidez y de solubilidad.

La precipitación del laurilsulfato de indio está gobernada por el producto de solubilidad condicional y su recuperación por flotación iónica por la adsorción de monocapas de laurilsulfato sobre el precipitado. Sin embargo, en este caso, la redisolución micelar del $\text{In}(\text{LS})_3 \downarrow$ en exceso de surfactante, es la causa principal de la disminución de la recuperación por precipitación y por flotación.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Casi todos los metales a excepción del oro, platino, plata y parcialmente el cobre, se encuentran en la corteza terrestre en forma de minerales, es decir, combinaciones químicas de los metales con otros elementos.

Las operaciones de metalurgia extractiva tienen en común las nociones de separación, es decir, obtener el mineral concentrado y el metal de interés. En la primera etapa de concentración, se separa mecánicamente el mineral para liberar las entidades mineralógicas valorizables. En la segunda etapa, una vez que se han liberado suficientemente las especies minerales, éstas se separan de la ganga para obtener uno o más concentrados, sin alterar la naturaleza de los minerales, basándose en las características de las diversas partículas (densidad, color, forma, propiedades magnéticas, propiedades superficiales, propiedades químicas, radioactividad, etc.). Finalmente se evacúan los estériles o ganga y se transportan las pulpas para su posterior tratamiento.

Existen dos categorías de procesos que pueden combinarse para obtener el metal. Los tratamientos por vía seca a alta temperatura (pirometalurgia) y los tratamientos por vía húmeda (hidrometalurgia).

La hidrometalurgia se refiere a la producción de metales a partir de los minerales por vía acuosa, se aplica a los metales no reactivos, es decir, a

aquellos que presentan afinidad moderada por el oxígeno y por los metaloides [1].

La aplicación industrial de los procesos hidrometalúrgicos es relativamente reciente, dado que, el tratamiento químico de los minerales sólo es viable si se obtiene el producto a precio accesible. Estos procesos toman gran importancia como consecuencia del gigantismo de la explotación a partir de los últimos 20 años, y consecuentemente, con el tratamiento de minerales cada vez más pobres y más complejos.

Actualmente es importante y existe gran interés en recuperar sustancias estratégicas a partir de subproductos en la alimentación de los procesos de concentración (las cuales normalmente son eliminadas con los estériles) a partir de concentrados minerales, en los que la ganga ya ha sido eliminada (no consume reactivo lixivante), directamente a partir de minerales cuyos valores presentan leyes bajas, las especies son fácilmente lixiviables y el material es poroso. Por otro lado, los procesos hidrometalúrgicos son muy flexibles y poco contaminantes de la atmósfera, pues en el caso del agua las precauciones son relativamente simples. No es imposible pensar que un día la hidrometalurgia reemplace en gran medida a la pirometalurgia. En efecto, una vez que se han disuelto las partículas de interés, se pueden separar por precipitación selectiva, por extracción por solventes, por resinas de intercambio iónico, etc., para su posterior reducción y refinación.

Las razones expuestas anteriormente han motivado a la búsqueda de técnicas alternativas de separación y concentración. Bajo este contexto, nace la técnica de flotación iónica.

Las industrias productoras de Pb, Zn y Cu, arrojan por medio de sus aguas residuales, cantidades potencialmente aprovechables de In, Ge, y As.

los cuales son comercialmente atractivos, pues sobretodo el indio y el germanio, forman junto con el Ga, P y Si uno de los grupos más importantes en el área de tecnologías de la óptica y la electrónica, ya que se emplean para la fabricación de dispositivos semiconductores y lentes utilizados en aparatos emisores y receptores de luz infrarroja.

El indio es un elemento relativamente abundante pero extremadamente disperso. Su abundancia es comparable a la de la plata (0.1 ppm). No se le encuentra en estado nativo, ni se conocen minerales en los cuales sea un constituyente mayoritario. Típicamente, es posible encontrarlo en concentraciones que van de 10 a 20 ppm (1%), en casiterita (0.5 - 13500 ppm de In), y en esfalerita (0.0 - 10000 ppm de In), o acompañando al estado de trazas al Zn, al Ge y al Al en los minerales que los contienen.

México cuenta con yacimientos de minerales sulfurados de zinc, que contienen cantidades potencialmente aprovechables de indio. La flotación iónica es una técnica alternativa de recuperación de valores metálicos aplicable a soluciones diluidas de la especie a extraer (1×10^{-2} M a 1×10^{-6} M).

La flotación iónica, permite separar, recuperar, purificar y/o eliminar una especie iónica que se encuentra en solución utilizando colectores que en general presentan propiedades tensoactivas.

El proceso consiste en la introducción en el medio reaccional de un agente orgánico (colector), que interactúa químicamente con la especie a extraer formando un complejo generalmente insoluble y tensoactivo a la interfase líquido-gas. La especie recuperada se encuentra bajo la forma de un sólido en la espuma resultante del paso ascendente de un flujo de burbujas de gas a través de la solución [2]

CAPITULO II

GENERALIDADES

II.1 ANTECEDENTES

Aquí se presenta una lista de referencias generales relacionadas con el campo de investigación sobre separación por flotación iónica. El objetivo primordial es proveer un mayor acceso a literatura que evoque la relevancia y trascendencia de ésta técnica y de la cual se tratan con detalle temas específicos y su factibilidad de aplicación.

II.1.1 Libros

Adamson, en su libro **Fisicoquímica de Superficies** [3], provee una excelente introducción sobre los principios de química de superficies necesario para el tratamiento de separaciones por flotación. Los tópicos de interés tratados incluyen: a) una introducción de la estructura; b) la teoría de la doble capa eléctrica en las interfases cargadas, una materia importante para el tratamiento de sistemas surfactantes iónicos; c) ángulos de contacto y la interfase sólido-líquido; d) adsorción de electrolitos y monoelectrolitos en interfases sólido-líquido; y e) una introducción de la flotación de minerales. La ecuación de Gibbs y la ecuación de Young también son discutidas.

Sebba, en su libro **Flotación Iónica** [4], provee una introducción de flotación iónica y sublatación de solventes. Después de cinco capítulos cubriendo la base de química de superficies y soluciones iónicas, el libro presenta con detalle y amplía discusión los principios de flotación iónica y las características de las sales sublataadas (compuestos iónicos de baja solubilidad que tienen un catión anfipático y un anión metálico complejo). Realiza un análisis de la flotación iónica selectiva, con algunos comentarios de los problemas que pueden originarse en la obtención de una buena selectividad si están presentes complejos polinucleares. Se presenta un capítulo de flotación iónica orgánica enfocado principalmente a tintes orgánicos (particularmente indicadores de pH), con una breve referencia al picrato, galato, tetrafenilboro, y alcaloides. Un capítulo describe el método y discusión usados para la remoción de sales sublataadas y la separación de cobalto de níquel y de anaranjado de metilo de azul de bromofenol.

Cuatro capítulos describen un gran número de aplicaciones potenciales de la flotación iónica y de la técnica de sublatación de solventes. Se proporciona también un resumen de las posibilidades de la separación por flotación iónica, las cuales cubren la totalidad de la tabla periódica. Se discuten áreas de posible utilidad en química analítica, en el tratamiento de aguas residuales y en la recuperación de metales a partir de agua de mar.

II.1.2 Artículos especializados

Sebba [2], estudió la concentración por flotación iónica. Sviridov y colaboradores [5], presentaron la flotación de complejos de citrato y oxalato de metales del subgrupo del aluminio. Mal'tsev y colaboradores [6], publicaron un trabajo experimental sobre separación de indio de convertidores de polvo y partículas sublimadas de la producción de cobre por fundición. Sviridov y colaboradores [7], realizaron un estudio sobre la cinética de flotación de polifosfato de indio. Yamashita y colaboradores [8], obtuvieron la recuperación individual de indio, galio y arsénico, de semiconductores residuales por flotación iónica.

II.2 FLOTACION IONICA

La técnica de flotación iónica, es un método de separación por adsorción sobre burbujas [9], aplicable a la recuperación o extracción de una especie iónica en solución, mediante la adición de un surfactante [10] al medio de reacción (figura 1).

El proceso es similar a la técnica tradicional de flotación de minerales y por analogía, el agente químico (surfactante), es llamado colector. La flotación de minerales se utiliza para separar fases sólidas, mientras que la técnica de flotación iónica generalmente separa un sólido de una fase líquida.

Existen otras variables de flotación iónica como son la flotación de precipitados de primera y segunda especie [11], y la flotación de coloides también llamada flotación por adsorción [12].

La flotación de precipitados se basa en la precipitación de la especie a extraer utilizando un reactivo quelante, que al interaccionar con el ion forma un sólido, hidrófobo o no. La selección del colector se hace por analogía con los criterios de extracción líquido-líquido, con los de gravimetría y con los de intercambio iónico.

Cuando el sólido que se obtiene es hidrófobo, éste flota de manera natural (flotación de precipitados de segunda especie); mientras que, si el sólido es hidrófilo la flotación se realiza, proporcionando hidrofobicidad al sólido mediante la adición de una pequeña cantidad de surfactante (flotación de precipitados de primera especie).

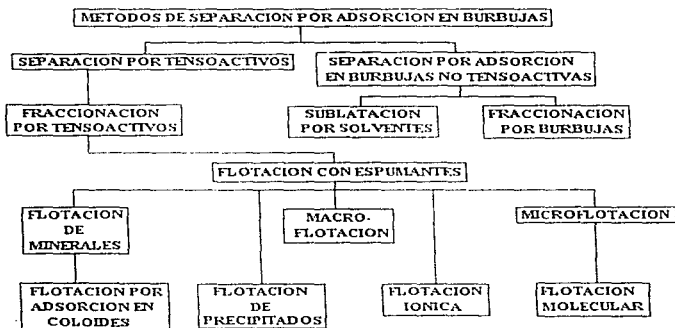


Figura 1. Clasificación de los métodos de separación por adsorción sobre burbujas [13].

Finalmente, la flotación por adsorción sobre coloides consiste en precipitar la especie a extraer con un acarreador inorgánico formado "in situ". El ion de interés coprecipita o se adsorbe sobre éste, el sólido resultante al igual que el caso anterior, puede flotarse con la adición de pequeñas cantidades de surfactante.

II.2.1 Potencialidad de la técnica

La técnica de flotación iónica tiene un campo de aplicación muy amplio, se aplica en la recuperación de valores metálicos y de elementos traza de las soluciones de lixiviación, en el tratamiento y purificación de efluentes y residuos industriales, en la purificación de productos farmacológicos, materias primas, etc. Por otro lado, cabe mencionar que la técnica de flotación iónica resulta ser un proceso bastante sencillo y de bajo costo.

II.3 SURFACTANTES

Un tensoactivo o surfactante es una sustancia que en solución acuosa provoca una disminución de la tensión superficial del agua, debido a la orientación de sus cadenas anfífilicas hacia la interfase líquido-gas.

Una molécula de tensoactivo está formada por dos partes, de carácter contradictorio (figura 2):

- una parte hidrófoba, constituida por una cadena hidrocarbonada.
- una parte hidrófila, constituida por uno o varios grupos polares.

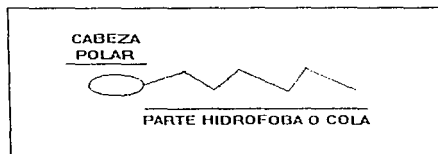


Figura 2. representación esquemática de un ion surfactante o monómero.

Los surfactantes pueden tener carácter aniónico como los sulfatos, sulfonatos, etc., catiónico como las aminas, sales de amonio cuaternarias, etc., y pueden presentar carácter no iónico o neutro.

En solución acuosa las moléculas de surfactantes tienden a sustraer su parte hidrófoba del contacto del agua, mientras que la parte hidrófila se hidrata (figura 3).

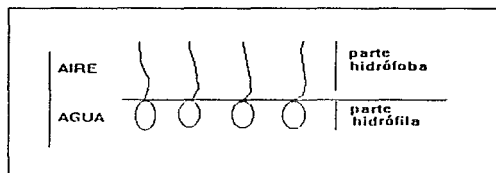


Figura 3. Esquema de orientación de un surfactante en solución acuosa.

Esto ocasiona una fuerte adsorción de moléculas en la interfase líquido-gas, y que a partir de cierto valor de concentración y de temperatura, los monómeros se autoasocian para formar las llamadas fases micelares o liotróficas [14] (figura 4).

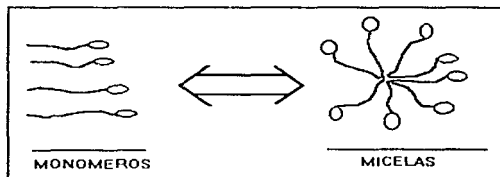


Figura 4. Formación de agregados micelares.

II.3.1 Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas de los surfactantes iónicos son:

- la temperatura de Krafft (T_k),
- la concentración de saturación (T menor T_k),
- la concentración micelar crítica CMC (T mayor T_k).

El análisis de la curva típica de la solubilidad del tensoactivo en función de la temperatura (figura 5), hace notar un parámetro particularmente importante, la temperatura de Krafft.

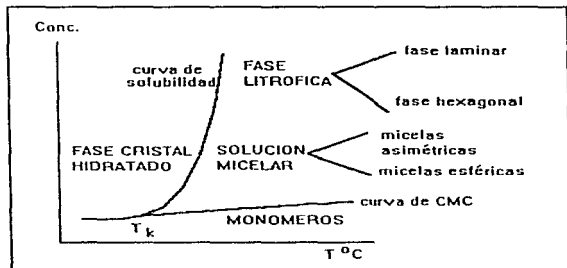


Figura 5. Variación de la solubilidad de un tensoactivo con la temperatura.

Para temperaturas inferiores al punto de Krafft existen en solución únicamente monómeros. Cuando la concentración de éstos alcanza o se aproxima a la saturación, el tensoactivo precipita bajo la forma de cristal hidratado, fase sólida en la cual las moléculas se unen y presentan una sola conformación.

Cuando la temperatura sobrepasa el punto de Krafft, la solubilidad del tensoactivo aumenta bruscamente debido a la formación de agregados esféricos micelares. La concentración a la cual se forman éstas es llamada concentración micelar crítica (CMC).

La CMC es una característica de todo tensoactivo y corresponde a la concentración de saturación del monómero. Más allá de la CMC, a medida que la concentración total aumenta, se obtiene una serie de equilibrios entre monómeros y fases condensadas (desde micelas esféricas hasta la fase micelar liotrófica).

II.3.2 Efecto de fuerza iónica

El aumento en la fuerza iónica abate la CMC del medio y por tanto, la solubilidad del catión metálico aumenta [15]. La expresión del producto de solubilidad, K_s , en este caso debe ser corregida con los coeficientes de actividad [16]. Más allá de la CMC, el efecto detergente de las micelas es más débil que en medio acuoso diluido y la inversión de la curva de solubilidad es meramente menos brusca. El aumento de la fuerza iónica, μ , afecta el grado de asociación micelar (y/n). Mysels observó que el número de agregación de

las micelas aumenta con la salinidad del medio. La CMC es menos sensible a la variación de la concentración de los iones M^{2+} si el medio está concentrado en electrolito [17].

II.4 INTERACCIONES ION- SURFACTANTE

II.4.1 Precipitación de sales surfactantes

El producto de solubilidad se puede mostrar en un gráfico de coordenadas logarítmicas, mostrando la concentración del catión metálico como una función de la concentración del anión surfactante, ambas al equilibrio.

La curva obtenida presenta los dominios:

II.4.2 Equilibrio de precipitación

Para valores bajos de concentración de equilibrio de surfactante (C_e), la solubilidad del catión metálico decrece linealmente con el incremento de la concentración de equilibrio de surfactante.

La pendiente de la curva se incrementa alrededor de la CMC, es decir, la solubilidad del catión metálico aumenta con la concentración adicional de surfactante (figura 6).

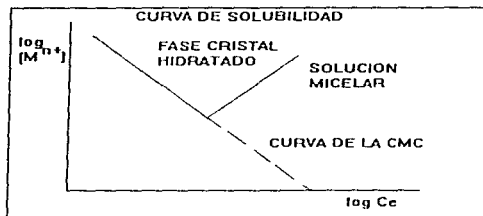
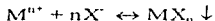


Figura 6. Solubilidad de un catión metálico en presencia de un surfactante.

La curva presenta un mínimo de solubilidad que generalmente coincide con la CMC. Zundel [18], ha observado que la solubilidad puede decrecer todavía más allá de éste.

El surfactante se comporta como un electrolito fuerte, es decir, los iones están en forma de monómeros.

La solubilidad del catión metálico, M^{n+} , está gobernada por la constante del producto de solubilidad para el equilibrio de precipitación:



La constante del producto de solubilidad se define de la siguiente manera:

$$K_s = [M^{n+}][X^-]^n, \text{ es decir}$$

$$K_s = [M^{n+}]_e C_e^n$$

La ecuación anterior puede escribirse como sigue:

$$\log [M^{n+}]_e = n \log C_e - pK_s$$

Esta traduce la variación lineal de la solubilidad del catión con la concentración de equilibrio del colector.

El valor absoluto del valor de la pendiente de la curva corresponde a la estequiometría de la reacción y la ordenada al origen corresponde al valor de la constante del producto de solubilidad del equilibrio de precipitación.

II.4.3 Equilibrio de micelización

Por otra parte, al alcanzar la CMC, el número de micelas aumenta y se produce un intercambio iónico entre la doble capa eléctrica de las micelas y el precipitado formado; siendo éste el responsable de la redisolución micelar (efecto detergente), la cual, en el caso de metales bivalentes alcanza aproximadamente el 1% [15]. El equilibrio de micelización se puede representar :

$$(X^-)_{n-1} nNa^+ + yMn^{2+} \leftrightarrow (X^-)_n (n-ny)Na^+ + yM^{2+} + nyNa^+$$

$(X^-)_n$ representa la micela compuesta de n monómeros, y el número de iones metálicos asociados a cada micela y n el número de agregación.

En el medio reaccionante, los iones surfactantes no entran en la fase cristal hidratado sino que están presentes en la fase monómeros, tanto en el equilibrio de precipitación como en el de fase micelar.

Siendo la expresión del producto de solubilidad

$$K_s = [M^{2+}]_{\text{no asociado micelar}} \text{ CMC}$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se obtiene una expresión que nos permite valorar la solubilidad del catión metálico en función de la concentración total de surfactante al equilibrio en presencia de micelas:

$$\log[M^{n+}] = \log(y/n C_e + K_s/(CMC)^2 - y/n(CMC))$$

Se ha encontrado que la CMC del surfactante es muy sensible a la presencia de cationes multivalentes, M^{n+} . El aumento de la solubilidad del catión provoca la disminución de la CMC, y por tanto, incrementa el efecto detergente [15].

II.5 INTERACCION SOLIDO-SURFACTANTE

II.5.1 Interacciones normales en sistemas de flotación iónica

De acuerdo con las reglas de Fajans [19], la carga superficial de las partículas en estudio, es del mismo signo que la carga del ion adsorbido.

Los sistemas en flotación iónica son sistemas de interacción débil [20]. No hay a priori ninguna interacción química entre el ion adsorbido y los sitios superficiales del adsorbente (precipitado).

II.5.2 Interacciones normales sustrato sólido-surfactante

Después de la formación del precipitado (sistema de interacciones fuertes), ocurre una segunda interacción entre el precipitado y el tensoactivo (sistema de interacciones débiles), la retención del surfactante en el sólido precipitado [21].

El valor de la C_e de surfactante a la cual se produce su adsorción sobre el sustrato sólido (precipitado), depende de la interacción normal sustrato-surfactante, es decir, el trabajo de adsorción de la molécula adsorbida de su sitio, y de las interacciones laterales, atractivas o repulsivas, de tipo de Van de Waals entre las moléculas de tensoactivo.

Los sitios más energéticos (interacción fuerte sólido surfactante), se llenan a valores bajos de concentración de monómero surfactante, C_e , dicha interacción se aprecia con la sobresaturación, $\Delta\mu$, con respecto a una fase de referencia, la fase cristal líquido correspondiente en este caso a la fase micelar (CMC):

$$\Delta\mu = KT\ln(C_e/C)$$

$$C_e = aC$$

$$C_e = aCMC$$

donde K representa la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

II.5.3 Adsorción de surfactantes y floculación

Las interacciones que ocurren entre el ion y el colector, producen la formación de un sólido hidrófobo (no polar), el cual es muy sensible a la adición de tensoactivo. A determinadas concentraciones de éste, el precipitado puede flocular o no.

La floculación se produce a concentraciones bajas de tensoactivo. A concentraciones ligeramente mayores a la estequiometría de la interacción ion metálico-surfactante se deposita una primera monocapa de éste, obteniéndose un sólido bien floculado (hidrófobo). En solución se observa una gran

cantidad de partículas de consistencia esponjosa, suspendidas en un sobrenadante completamente transparente.

Al aumentar la concentración, más allá de la estequiometría del equilibrio de precipitación, hay una retención o adsorción importante de tensoactivo sobre el sólido precipitado (figura 7). Esta se manifiesta por un cambio brusco del potencial electrocinético, el cual se detecta directamente en la solución con la presencia de un sobrenadante turbio y la disminución de la cantidad de precipitado floculado. Esto se explica, con base en la repulsión entre las partículas debido a la carga adquirida con la adsorción de surfactante. Este proceso constituye el depósito de la segunda monocapa.

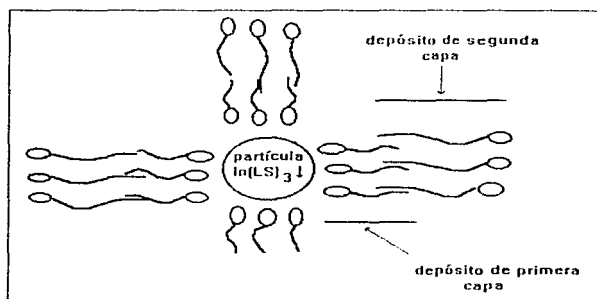


Figura 7. Adsorción de surfactante. Depósito de primera y segunda monocapas.

Se ha observado que a concentraciones aun mayores en tensoactivo, se repite el fenómeno de floculación, es decir, a concentraciones muy elevadas de surfactante, se obtienen de nuevo partículas bien floculadas e hidrófobas [22].

II.6 EL INDIO

El indio es un elemento del grupo IIIA de la Tabla Periódica, se le encuentra junto con el galio y el talio. Fue descubierto en 1863 en un mineral esfalerítico en Alemania, y fue nombrado así por las líneas espectrales color indigo.

El indio es un elemento relativamente abundante pero extremadamente disperso. Su abundancia es comparable a la de la plata (0.1 ppm). No se le encuentra en estado nativo, ni se conocen minerales en los cuales sea un constituyente mayoritario. Típicamente es posible encontrarlo en concentraciones que van de 10 a 20 ppm (1%), en casiterita (0.5 - 13500 ppm de In) y en esfalerita (0.0 - 10000 ppm de In), o acompañando al estado de trazas al Zn, al Ge y al Al en los minerales que los contienen.

II.6.1 Propiedades

El metal puro es muy suave y dúctil, pudiendo ser cortado rápidamente con un cuchillo. La superficie no se oxida en presencia de aire a temperatura

ambiente y puede soldarse así mismo sin calor y a baja presión, pero al calentarlo a alta temperatura (rojo vivo), se forma In_2O_3 . Durante el calentamiento, el indio reacciona directamente con los metaloides, arsénico, antimonio, selenio y telurio, y con los halogenuros, sulfuros y fosfuros [21]. El indio se disuelve en ácidos minerales y es amalgamado con mercurio, pero es mínimamente afectado por los álcalis, agua caliente y muchos ácidos orgánicos. La superficie del metal se pasiva fácilmente.

El indio exhibe generalmente una valencia de 3+, pero puede tener también valencias de 2+ y 1+. En general la química del indio de compuestos trivalentes tiene características de enlace no iónico o covalente.

El indio es electroplateado fácilmente por una variedad de baños, incluyendo al cianuro, sulfato, fluoroborato y sulfamato.

II.6.2 Producción

El indio es recuperado de emanaciones de humo, polvos, residuos, de fundiciones de aleaciones de zinc o plomo-zinc, de polvos de tubos de calderas o lama electrolítica intermedia, los polvos son lixiviados con ácido sulfúrico o clorhídrico, las soluciones resultantes son concentradas, si es necesario, y el indio crudo es recuperado con un 99 % + de metal. Este indio impuro, es entonces refinado a 99.99 % , 99.999%, o a grados más altos por una variedad de química clásica y procesos electroquímicos [22].

La tabla 1 muestra las propiedades físicas más importantes del indio [23].

Tabla 1. Propiedades físicas del indio [23].

Número atómico:	49
Peso atómico:	114.82
Estructura cristalina:	tetragonal centrada en las caras.
Color:	blanco-plateado.
Gravedad específica:	7.31 g/cm³
Densidad:	7310 Kg/m³
Punto de fusión:	156.4 °C
Punto de ebullición:	2100 °C
Calor específico:	0.239 J/g°C
Coefficiente de expansión lineal (20-100 °C):	33X10⁻⁶/°C
Calor latente de fusión:	28.5 J/g
Calor latente de vaporización:	2022 J/g
Absorción térmica de neutrones a través de la sección transversal:	196 barns/átomo
Conductividad eléctrica:	20% IACS (cobre 100%)
Resistencia específica:	90 microhm mm
Coefficiente de temperatura de resistencia eléctrica:	0.0045/°C
Equivalente electroquímico:	1.4 g/Λ/h
Potencial de electrodo:	-0.34 V
Susceptibilidad magnética:	0.11 X10⁻⁶
Módulo de Young de elasticidad:	10.8X10⁹ N/m²
Esfuerzo tensil:	recocido 4.5 N/mm²
Dureza:	menor que 19 DPN

II.6.3 Usos

Oxido de indio titanio (ITO).

- + Recubrimiento de aberturas en: celdas de cristal líquido, celdas electroforéticas, celdas electroluminiscentes, paneles de plasma, emisión de campo [24].
- + Recubrimientos de: vasos arquitectónicos, lámparas de sodio de baja presión, colectores solares, tubos de rayos catódicos, etc.

Electroplateado de indio.

- + Conductores, plateado decorativo, inhibición de la corrosión, plateado de aluminio.

Aleaciones de indio.

- + Aleaciones de bajo punto de fusión: soldaduras, aleaciones fusibles.
- + Aleaciones dentales.

Compuestos de indio.

- + Fosfuros.
- + Semiconductores: compuestos semiconductores del grupo III - V, celdas fotovoltaicas (solares), diodos láser, fotodetectores, fibra óptica para telecomunicaciones, circuitos integrados optoelectrónicos.

II.6.4 Economía del indio

La demanda de indio ha crecido grandemente en los últimos años a un promedio de 10% por año. El crecimiento de la demanda se debe principalmente a Japón, país que consumió el 53% de la producción mundial de indio durante 1995. Más de la mitad de la demanda japonesa es consumida en aplicaciones para óxido de indio titanio (ITO). Los precios mundiales del indio están disminuyendo para fortuna de las aplicaciones del ITO, pues este sector está directamente relacionado con los usos finales del indio. Las aplicaciones en electrodepositos, justifican más del 41 % de la demanda del indio.

La capacidad mundial instalada será suficiente para satisfacer el continuo crecimiento de la demanda de indio hasta el final del siglo. Esta capacidad puede verse disminuida, ya que se prevé que el suministro adicional se incremete, debido a la utilización de tecnologías de reciclado de indio.

II.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ANALISIS

Un parámetro importante de los sólidos en suspensión es su carga superficial. El potencial electrocinético, o potencial zeta, es una medida de ésta. En flotación iónica, la evolución del potencial es indicativa de la carga superficial de la partícula precipitada (adsorción de surfactante), y por tanto, de su flotabilidad. El potencial electrocinético permite caracterizar las propiedades superficiales de las partículas.

Además de la caracterización de las propiedades superficiales de las partículas de laurilsulfato de indio, el seguimiento de los procesos de flotación iónica se puede realizar por varias técnicas, entre las que destacan la turbidimetría, ya que en la flotación iónica con surfactantes este análisis es de gran importancia debido a la relación entre la floculación (sobrenadante transparente) y la flotación de sales surfactantes poco solubles. La aparición de turbidez en el sobrenadante durante la precipitación de éstas se debe a la dispersión de partículas floculadas y es indicativo de la disminución de su carácter hidrofóbico y por tanto de mala flotabilidad.

Por otra parte, la determinación de los rendimientos de flotación se puede realizar evaluando, ya sea la cantidad de indio precipitada o la cantidad que permanece en la solución. Para el análisis del indio se seleccionó la polarografía diferencial de pulsos por disponibilidad de equipo en el laboratorio.

II. 7.1 Potencial electrocinético

II.7.1.1 La doble capa eléctrica en la interfase sólido-agua.

En suspensiones acuosas, las partículas poseen casi invariablemente una carga superficial, la cual generalmente es negativa. Esta carga superficial puede resultar de uno o más de los siguientes factores: disolución desigual de iones en la estructura cristalina, defectos naturales en la red cristalina del

sólido o rompimiento o formación de enlaces como resultado de hidrólisis [25].

Debido a esta carga superficial, los iones de carga opuesta (+), llamados “contra-iones” serán atraídos hacia la superficie intentando minimizar la carga neta sobre ésta, formando una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del sólido conocida como capa de Stern. A su vez otros contra-iones son atraídos aún por la superficie cargada, pero rechazados por la capa de Stern y por otros iones de igual carga, que intentan acercarse a la superficie, teniendo como resultado la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones están en alta concentración cerca de la superficie del sólido, pero ésta disminuye gradualmente con la distancia; en forma similar aunque opuesta, ocurre lo mismo con los iones que poseen la misma carga que la superficie del sólido, denominados “co-iones”, estableciéndose de esta manera un equilibrio dinámico en la atmósfera iónica que rodea a la partícula. La densidad de carga es igual a la diferencia de concentración de los iones positivos y negativos, la cual es mucho mayor cerca de la partícula cargada y decrece gradualmente hasta cero cuando las concentraciones de iones de carga opuesta se asemejan.

La doble capa se forma de los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa; su espesor está en función del tipo y concentración de los iones presentes en el medio. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen las capas que forman la doble capa eléctrica, conocido como Potencial Zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse, tomándose por esta razón como una medida conveniente de carga. La medición del Potencial Zeta de partículas en suspensión, en contacto con

los agentes químicos empleados en su precipitación, es una excelente herramienta para lograr entender mejor los mecanismos de interacción en la interfase sólido-agua, así como para conocer la carga superficial de la partícula y seleccionar el surfactante adecuado para su flotación. La determinación del potencial electrocinético permite en general, poner en evidencia la modificación de propiedades de superficie.

II.7.1.2 Cálculo de la movilidad electroforética y del potencial zeta por microelectroforésis.

La electroforésis es la inversa de la electroósmosis: se en este caso, el líquido está inmóvil (sobre el plano de medida), las partículas desplazan bajo el efecto de una diferencia de potencial en los bornes de los electrodos creando un campo eléctrico en cada medida. Bajo el efecto de este campo, las partículas se desplazan hacia el ánodo o hacia el cátodo a través del líquido, según su carga. Se mide la velocidad de desplazamiento o movilidad electroforética que se convierte en potencial electrocinético a través de la fórmula de Smoluchowski.

$$V = D\zeta E / 4\pi\eta$$

donde:

V = Movilidad electroforética

D = Constante dieléctrica

ζ = Potencial electrocinético

E = Diferencia de potencial

η = Viscosidad

En este caso, el movimiento de las partículas es semejante a las fuerzas actuando sobre la doble capa. El cálculo de la movilidad electroforética puede deducirse de la relación precedente de Von Smoluchowski. Esta expresión tiene las restricciones siguientes:

-la partícula debe estar aislada en el líquido y,

-el valor de la conductancia debe ser pequeño y no influenciar el campo externo.

Cabe señalar que esta relación es válida cuando el tamaño de las partículas es menor a $10\ \mu\text{m}$.

II.7.2 Turbidimetría

El análisis turbidimétrico se basa en la disminución de potencia de un haz colimado como resultado de su dispersión.

La luz se dispersa en todas direcciones cuando atraviesa un medio transparente que contiene una segunda fase formada por partículas. Como consecuencia, la mezcla tiene un aspecto turbio; además, el haz sufre una pérdida de potencia a lo largo de su eje de trayectoria. Si otras variables se mantienen constantes, el grado de esta pérdida puede relacionarse con la concentración en peso de las partículas que producen la dispersión.

La concentración de materia particular puede apreciarse también midiendo la potencia radiante a 90° (o algún otro ángulo) con relación al haz incidente. La nefelometría se basa en la medición de la potencia de radiación dispersa perpendicular a un haz colimado.

La elección entre una dimensión turbidimétrica y una nefelométrica depende de la fracción de luz dispersada. Cuando la luz es extensa, debido a la presencia de muchas partículas, la dimensión turbidimétrica es la más satisfactoria. Si la suspensión es menos densa y la disminución de potencia del haz incidente es pequeña, las mediciones nefelométricas dan resultados más satisfactorios.

II.7.2.1 Teoría de la turbidimetría y la nefelometría.

Es importante apreciar que la disposición asociada con la turbidimetría y la nefelometría no superpone pérdida neta de potencia radiante; solo es afectada la dirección de la propagación. La intensidad de la radiación que aparece en cualquier ángulo depende del número de partículas, de su tamaño y su forma, de los índices de refracción relativos de las partículas y del medio, y de las longitudes de onda de la radiación. La relación entre estas variables es compleja. Es factible un tratamiento teórico, pero debido a su complejidad raras veces se aplica a problemas analíticos específicos.

En realidad, muchos procedimientos turbidimétricos y nefelométricos tienden a ser muy empíricos.

Efecto de la concentración en la dispersión. En una suspensión diluida la atenuación de un haz de radiación paralela por dispersión se da por la relación

$$P = P_0 e^{-\tau b}$$

donde P_0 y P son la potencia del haz antes y después de atravesar la longitud b del medio turbio. La cantidad τ se llama coeficiente de turbiedad, o turbiedad;

su valor de relaciona a menudo con la concentración c de las partículas dispersas [26].

En estas circunstancias, resulta una relación análoga a la ley de Beer; es decir,

$$\log(P_0/P) = kbc$$

donde $k = 2.3\tau/c$.

La ecuación anterior es empleada en análisis turbidimétrico exactamente de igual modo que la ley de Beer en el análisis fotométrico. La ley de Beer establece una relación lineal entre la absorbancia de una solución y la concentración de la especie absorbente. De igual manera en turbidimetría también se establece una relación lineal entre la turbidez de una suspensión y la concentración de sólidos en la misma. La relación entre $\log P_0/P$ y c se establece con muestras patrón o estándares, usándose el disolvente como una referencia para determinar P_0 . La curva de calibración resultante se usa entonces para determinar la concentración de muestras de mediciones turbidimétricas.

Para mediciones nefelométricas, se representa gráficamente la potencia del haz esparcido perpendicular al haz incidente contra la concentración; se obtiene frecuentemente una relación lineal.

II.7.2.2 Aparatos de medición de turbidez NTU.

Turbidímetro de abertura calibrada (CST): la operación del turbidímetro de abertura calibrada está basada en una comparación visual de la intensidad de la luz dispersa por la estática contenida en la muestra de

agua, bajo condiciones definidas por la intensidad de la luz dispersa por una muestra de referencia de la muestra a ensayar, la más alta intensidad de la luz dispersa es la más alta turbidez de la muestra.

Nefelómetro fotoeléctrico (NP): la operación del nefelómetro fotoeléctrico está basada en la comparación instrumental de la intensidad de la luz dispersa por la estática contenida en la muestra de agua, bajo condiciones definidas por la intensidad de la luz dispersa por un estándar de referencia de la muestra a ensayar. La más alta intensidad de la luz dispersa, es la más alta turbidez de la muestra [27].

Entre los estándares de turbidimetría y nefelometría más utilizados destacan: el estándar de sulfato de hidrazina/hexametilenotetramina, el estándar de polímero de estireno/divinilbenceno(AEPA-I) y el estándar de polímero de formazina.

II.7.3 Técnicas electroquímicas

Si una solución forma parte de una celda electroquímica; el potencial de la celda, la corriente a través de ésta y su resistencia, son todas determinadas por la composición química de la solución. Se puede obtener información cuantitativa y cualitativa por mediciones de una o más de estas propiedades bajo condiciones controladas. Se pueden realizar mediciones directas bajo las cuales, las soluciones muestra sean comparadas con las estándares; alternativamente, se pueden seguir los cambios en una propiedad eléctrica durante el curso de la titulación para determinar el punto de equivalencia.

Con las técnicas de polarografía, voltametría y amperometría, se pueden realizar mediciones corriente de difusión controlada en una celda electrolítica en la cual un electrodo es polarizable. La corriente es directamente proporcional a la concentración de especies electroactivas.

Una de las técnicas electroquímicas para determinar las propiedades antes mencionadas es la **Polarografía Diferencial de Pulsos con Electrodo de Gota de Mercurio (DME)**, en la cual, las mediciones de la corriente límite forman la base del análisis cuantitativo y el microelectrodo (DME) funciona como cátodo sobre el cual se reducen las especies electroactivas.

En la práctica, un DME tiene ciertas ventajas sobre otros microelectrodos:

1. La superficie es continuamente renovada.
2. Un cambio de potencial aplicado, reproduce instantáneamente la cantidad de corriente que pasa por la celda.
3. El mercurio tiene un sobrepotencial de activación grande para la formación de hidrógeno, lo cual permite cuantificar la reducción de muchas especies en solución ácida.

Su uso se restringe a la determinación de especies reducibles o fácilmente oxidables en potenciales positivos aplicados, más grandes que 0.4V, con respecto al ESC.

II.7.3.1 Polarografía diferencial de pulsos

La Polarografía de pulsos busca reducir la contribución de las mediciones de corriente de celda surgidas de la descarga de las gotas de mercurio. Este logro se obtiene, por superposición de un pulso de 10 a 100 mV de corta duración (40-60 ms) durante el incremento usual del potencial de corriente directa (DC) [28]. El pulso es aplicado durante el último cuarto del crecimiento de cada gota y la corriente de difusión es medida justo después del pulso y nuevamente durante los últimos 20 ms. La diferencia entre las dos corrientes medidas de cada gota se grafica como una función del potencial. La altura del pico máximo es directamente proporcional a la concentración de las especies electroactivas y esto hace posible discriminar entre especies con potenciales de media onda difiriendo por sólo 0.05V. Aparte de la supresión de la corriente de carga, la sensibilidad de la polarografía de pulsos es relativamente mejor que en la polarografía convencional de corriente directa porque la aplicación de un pulso de voltaje para cada gota, produce corrientes más altas que son obtenidas cuando la difusión sólo controla la reacción química.

II.7.3.2 Aplicaciones de la polarografía

Muchos iones metálicos son reducibles al DME, y mezclas multicomponentes pueden también ser analizadas por selección de un electrolito soporte apropiado y agente complejante. La polarografía es usada

para la determinación de trazas de metales en aleaciones, metales ultrapuros, minerales, víveres, bebidas, etc., aunque está siendo remplazada por espectrometría de absorción atómica. Se pueden determinar aniones reducibles como BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y NO_2^- siempre y cuando se provea una buena solución amortiguadora (buffer). La polarografía permite analizar de manera prácticamente directa, es decir, sin tratamiento previo de la muestra, soluciones con muy diversas matrices, tales como medios ácidos y básicos concentrados, medios orgánicos, suspensiones, etc., mientras que la absorción atómica, generalmente necesita de un pretratamiento de la muestra. Sin embargo, la polarografía se encuentra en desventaja frente a la absorción atómica en el tiempo requerido para realizar el análisis, una vez que la muestra está lista para ser analizada.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados son nitrato de indio hidratado $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.9% marca Aldrich, ácido nítrico HNO_3 al 65% Mallinckrodt, y laurilsulfato de sodio $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (LSS y LS⁻) al 98% marca Aldrich.

III.2 METODO DE TRABAJO

En este estudio, se caracterizó el equilibrio de precipitación del laurilsulfato de indio a pH 3.0, se analizaron conjuntamente las curvas de precipitación y flotación con base en algunos parámetros tales como la evolución del potencial electrocinético del precipitado, de la turbidez y de la CMC del sistema In-LS para definir la adsorción del surfactante sobre el precipitado, y por tanto, el mecanismo de flotación.

El pH se fijó en 3.0, para evitar la precipitación del hidróxido de indio y el efecto de fuerza iónica sobre el surfactante, no obstante la existencia de varias especies ácidas de indio (hidrólisis del indio).

III.2.1 Precipitación y flotación iónica.

Las operaciones de precipitación y de flotación se realizaron sobre una serie de soluciones conteniendo 1×10^{-3} M en indio ($[\text{In(III)}]_0$) a pH 3.0 (fijado con ácido nítrico) y concentraciones crecientes de SLS, después de 24 horas de condicionamiento.

La flotación se efectuó durante 3 minutos con un flujo de N_2 de 2 l/h. En el caso de la precipitación, la separación de fases se realizó por ultrafiltración con membranas. El indio se analizó en la solución residual de la flotación iónica (tratada previamente con ácido nítrico) ($[\text{In(III)}]_f$) y en el sobrenadante de ultrafiltración ($[\text{In(III)}]_c$), por polarografía diferencial de pulsos en un equipo EG&G PAR modelo 264A equipado con un electrodo de mercurio también EG&G PAR modelo 303A SMDE. El laurilsulfato fue analizado en el sobrenadante de ultrafiltración ($[\text{LS}^-]_c$) mediante titulación potenciométrica con un electrodo específico para surfactantes marca Phoenix.

III.2.2 Propiedades fisicoquímicas

La concentración micelar crítica (CMC) del sistema en estudio In-LS se determinó conductimétricamente con un equipo Tacussel CDRV600 y se corroboró con la formación de los complejos formados entre la rodamina B y el monómero libre LS^- (complejo violeta) y entre la rodamina B y la fase micelar (complejo rosa) [29].

El potencial electrocinético, ζ , del precipitado se determinó aplicando una diferencia de potencial de 75 V en un aparato ZETA-METER 3.0+ y la turbidez de las soluciones en un turbidímetro Hach 2100A después de la decantación de la fase precipitada.

CAPITULO IV

RESULTADOS

IV.1 PRECIPITACION Y FLOTACION IONICA

El rendimiento de precipitación, %X, se calcula con la relación siguiente:

$$\%X = (1 - [\text{In(III)}]_e / [\text{In(III)}]_o) \times 100 \quad [\text{I}]$$

y el rendimiento de recuperación por flotación, %R, con la ecuación:

$$\%R = (1 - [\text{In(III)}]_r / [\text{In(III)}]_o) \times 100 \quad [\text{II}]$$

donde:

$[\text{In(III)}]_e$ = concentración en el equilibrio.

$[\text{In(III)}]_o$ = concentración inicial.

$[\text{In(III)}]_r$ = concentración residual.

Todos los resultados fueron obtenidos después de 24 horas de condicionamiento y se presentan en función del cociente (ϕ) de las concentraciones molares de surfactante total adicionado e inicial del ion:

$$\phi = [\text{LS}^-]_r / [\text{In(III)}]_o \quad [\text{III}]$$

donde:

$[\text{In(III)}]_r$ = concentración total.

Las curvas de recuperación por precipitación (ultrafiltración) y por flotación del laurilsulfato de indio (figuras 8 y 9), se superponen prácticamente en todo el dominio de ϕ estudiado. La recuperación máxima se obtiene en ambos casos, para un valor de $\phi \approx 4.5$ (98.5%) y la redisolución total del precipitado ocurre para un valor de $\phi \approx 6.5$.

El diagrama de solubilidad del laurilsulfato de indio (figura 10), obtenido graficando $\log [In(III)]_c$ contra $\log C_c$ proporciona las dos relaciones siguientes:

$$10^{-3.86} = [In(III)][LS^-] \quad [IV]$$

$$10^{-11.83} = [In(III)] [LS^-]^2 \quad [V]$$

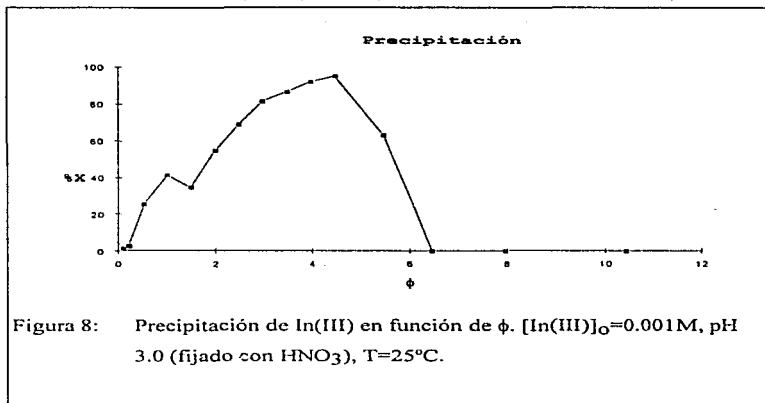
que corresponden a una estimación del producto de solubilidad condicional (pH 3.0) de la precipitación simultánea de las dos especies principales.

IV.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

La variación de la conductividad de las soluciones (figura 11) muestra un ligero cambio de pendiente, correspondiente a la CMC. El valor de ésta se corroboró por el método de la rodamina B [29].

El potencial electrocinético de las partículas (figura 12) disminuye ligeramente hasta la CMC ($\phi \approx 4.5$), concentración a partir de la cual, éste disminuye bruscamente de -8 a -22 mV.

Las medidas de turbidez (figura 13) muestran que el precipitado bien floculado se suspende en solución transparente hasta la vecindad de la CMC, a partir de la cual las partículas cargadas se dispersan dando como resultado una solución ligeramente turbia.



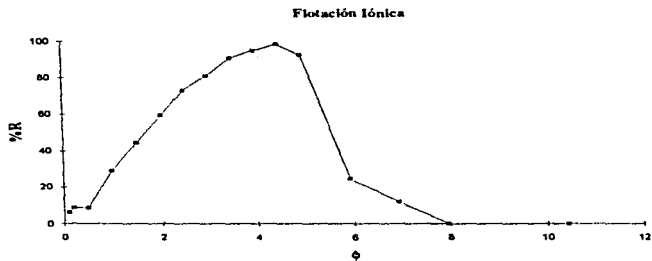
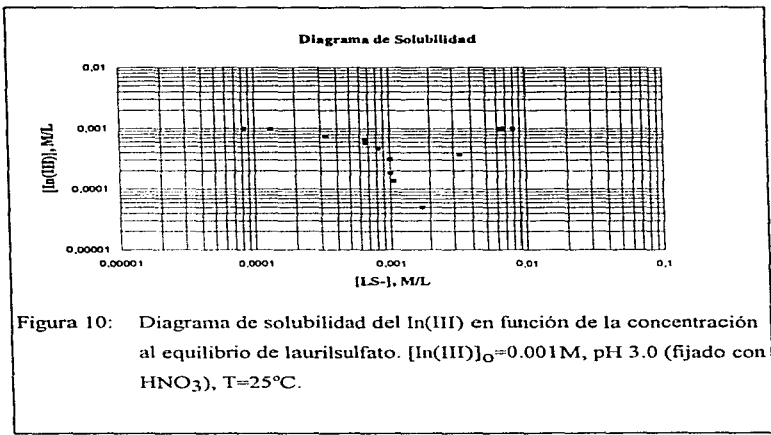
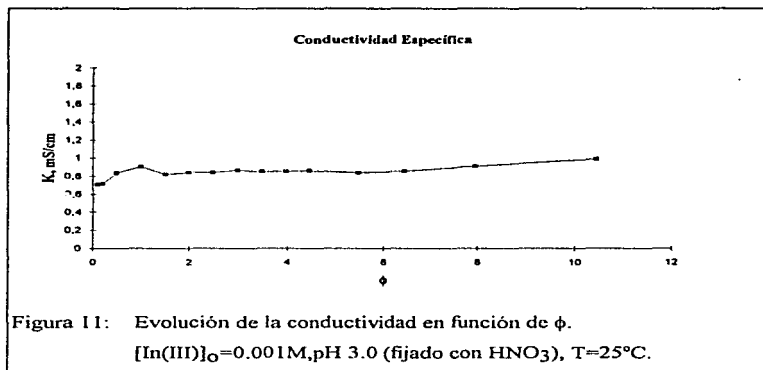
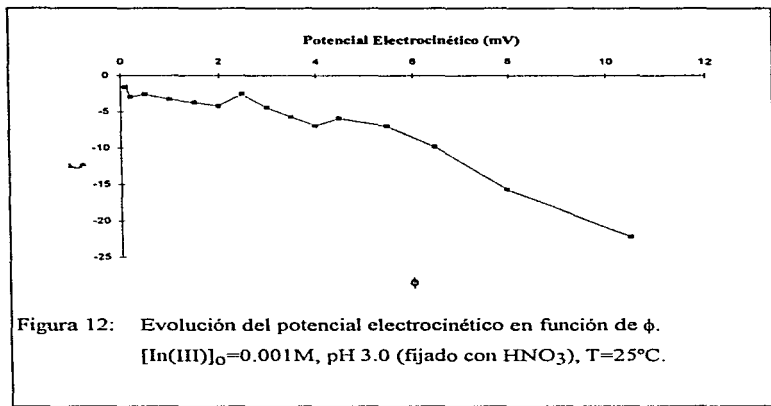
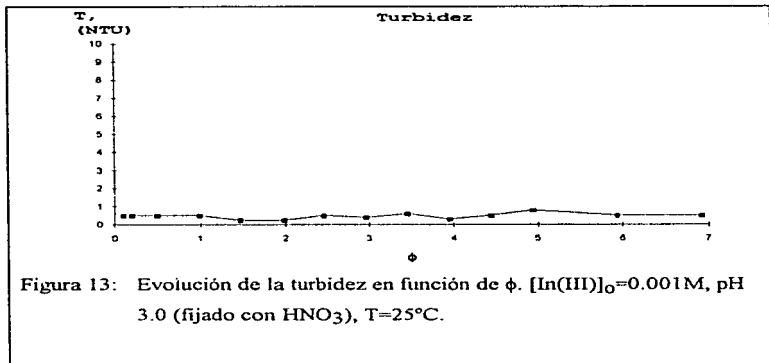


Figura 9: Flotación iónica de In(III) en función de ϕ .
[In(III)]₀=0.001M, pH 3.0 (fijado con HNO₃), T=25°C.









CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

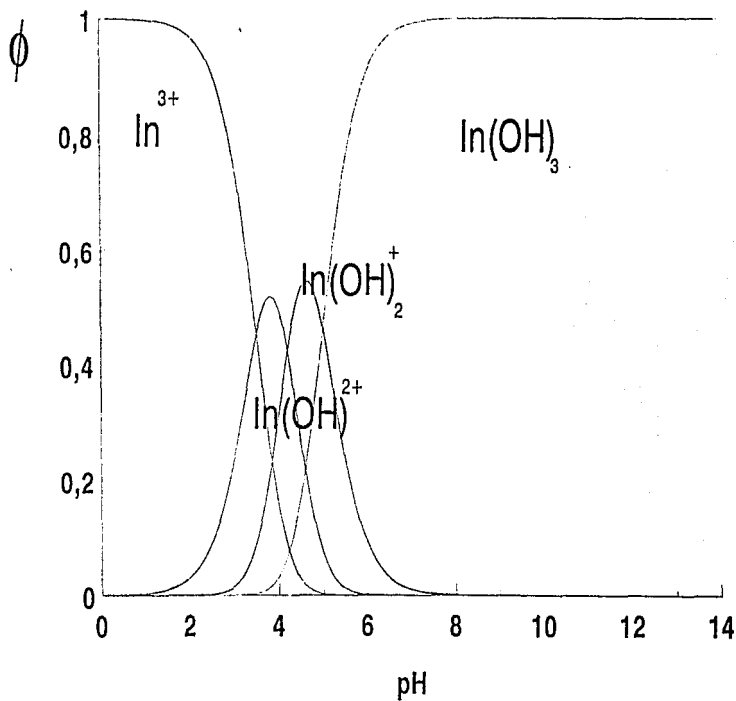
V.1 PRECIPITACION Y FLOTACION IONICA

Los resultados concernientes a la recuperación por precipitación y por flotación iónica de indio con el laurilsulfato de sodio son satisfactorios (figuras 8 y 9), dado que ésta supera el 95% para ambos casos con una relación estequiométrica de 4.5 ($\phi=4.5$), si tomamos en cuenta que la interpretación del proceso es compleja: El indio es un catión ácido que, según el valor del pH de la solución, se presenta en diferentes formas. El diagrama de distribución de especies solubles establecido a partir de datos termodinámicos (diagrama anexo) [30, 31], muestra que a pH 3.0, coexisten principalmente las especies In^{3+} e $\text{In}(\text{OH})_2^+$, lo cual genera la existencia de equilibrios simultáneos de precipitación, de donde es comprensible el encontrar estequiometrias no bien definidas. Estos fenómenos se han reportado en el caso del galio y del zirconio [22, 32, 33].

Por otra parte, cabe señalar que dado que el pH se fijó con solución de ácido nítrico, y que las concentraciones de éste y de indio son iguales, es posible que durante la precipitación ocurran cambios, tanto en la forma como en las proporciones de las especies ácidas de indio en solución.

El diagrama de solubilidad a pH 3.0 (Figura 10) muestra la existencia de los equilibrios de precipitación:

Diagrama de distribución de especies solubles

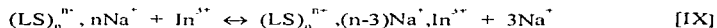




governados por su producto de solubilidad condicional.

Por otro lado, la desaparición progresiva del precipitado por adición de un exceso de tensoactivo, causa principal de la disminución en los rendimientos de recuperación por precipitación y por flotación, se explica por el intercambio catiónico en la doble capa eléctrica de las micelas. El indio se redistribuye entre la solución, el precipitado y la fase micelar, quien fija preferentemente a los cationes de carga importante, provocando la micelización completa.

El intercambio catiónico en la doble capa eléctrica de las micelas [3] permite explicar el fenómeno de redisolución del precipitado:



V.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

El potencial electrocinético se mantiene casi constante hasta la vecindad de la CMC (figura 12), lo cual indica el depósito de la primera monocapa de laurilsulfato: sólido floculado (debido a las fuerzas atractivas de Van der Waals) y flotable. La variación brusca del potencial en la vecindad de la CMC ($\phi \approx 4.5$) refleja el depósito de la segunda monocapa de colector:

partículas cargadas dispersas (debido a las fuerzas electrostáticas de repulsión) no flotables.

Esta segunda monocapa de colector, responsable de la disminución de los rendimientos de flotación iónica debido a la producción de partículas cargadas (ζ alto) y mal floculadas (T elevada), en este caso tiene un efecto secundario. La inversión de la curva de solubilidad muestra que dicha disminución se debe principalmente a la fuerte redisolución del precipitado.

Las medidas de turbidez (figura 13) muestran que el precipitado está bien floculado, suspendido en solución prácticamente transparente hasta la vecindad de la CMC, a partir de la cual las partículas cargadas dispersas producen una solución ligeramente turbia (apenas perceptible), congruente con la baja adsorción de la segunda capa de surfactante.

La cuantificación de la adsorción no es posible dado que al ser tan pequeña cae dentro del margen de error experimental, sin embargo, la segunda capa se detecta con la variación del potencial electrocinético.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Los resultados concernientes a la recuperación por precipitación y por flotación iónica de indio con el laurilsulfato de sodio son satisfactorios.

La recuperación máxima de indio se obtiene con cantidades de LSS poco más altas que las estequiométricas ($\phi=4.5$).

Las micelas de laurilsulfato tienen gran afinidad por el indio, provocando una fuerte redisolución del laurilsulfato de indio.

La precipitación de indio está controlada por el producto de solubilidad y la flotación por la adsorción de laurilsulfato hasta la CMC. A partir de ésta, la micelización del $\text{In}(\text{LS})_3 \downarrow$ controla principalmente ambos procesos.

La determinación de la concentración crítica micelar es de suma importancia, dado que en exceso de surfactante, tanto el depósito de la segunda monocapa como el fenómeno de redisolución micelar se presentan, cuando la concentración al equilibrio de iones laurilsulfato alcanza un valor cercano a la CMC.

La disminución en los rendimientos de recuperación a partir de la CMC, en el caso particular del indio, se debe principalmente a la micelización del precipitado, y en menor grado a la adsorción de la 2a monocapa de surfactante sobre el precipitado. La adsorción no es cuantificable pero sí detectable con la evolución del potencial electrocinético y de la turbidez.

La adsorción de surfactante (indeterminada) es despreciable para modelar el proceso; sin embargo, el conocimiento de la ley de micelización es indispensable.

La utilización de surfactantes como reactivos de precipitación de In(III) presenta la ventaja de obtener recuperaciones prácticamente totales por flotación iónica utilizando de 1 a 2 veces la cantidad estequiométrica, contra 100 a 10,000 en extracción líquido líquido. Por otro lado, la flotación presenta las ventajas de manipulación de volúmenes de espuma pequeños en un tiempo bastante corto, además de la facilidad y bajo costo del método.

Los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen a ampliar los conocimientos en el campo de la FLOTACION IONICA.

Las perspectivas para continuar este trabajo son, por una parte la realización de estudios de flotación iónica en función de la concentración de indio, de la magnitud de la fuerza iónica, del pH, de la presencia de especies interferentes y de la naturaleza del colector, con el objeto de modelar, optimizar y controlar el proceso. Por otra parte, los estudios de reutilización del colector usado (laurilsulfato de sodio), son indispensables desde el punto de vista del impacto ambiental.

La técnica de flotación iónica resultó muy adecuada para la extracción de indio (%R \approx 100%) y sería muy recomendable aplicarla para su beneficio en minerales mexicanos, donde el indio puede ser separado por flotación iónica de los licores de lixiviación de los minerales.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

- [1] BLAZY, P. La métallurgie Extractive des Metaux non Ferrous. Societé de l'Industrie Minerale. France (1979).
- [2] SEBBA, F., Concentration by Ion Flotation. *Nature*. **84**, 1062 (1959).
- [3] ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of Surfaces, 3 Ed., Willey Interscience, USA (1976), Chapter 2.
- [4] SEBBA, F. Ion Flotation, American Elsevier, USA (1962).
- [5] SVIRIDOV, V. V. y MAL'TSEV, G. I. Flotation of citrate and oxalate complexes of Aluminium Subgroup Metals. *Zh. Prikl. Khim (Leningrad)*. **53** [4], 745-748 (1980).
- [6] MAL'TSEV, G. I., SVIRIDOV, V. V., KOHOLMANSKIKH, YU. B., Separation of Indium from Converter Dusts and Sublimates of Copper-Smelting Production. *Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syr'ya*. [3], 47-50 (1982).
- [7] SVIRIDOV, V. V., MAL'TSEV, G. I., Kinetics of the Flotation of Indium Polyphosphates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetn. Metall.* [3] 48-53 (1982).
- [8] YAMASHITA, H.; KATO, K.. Recovery of Individual Metals from Gallium-Arsenic-Indium Semiconductor Wastes by Flotation. *Anal. Sci.* **6** [5], 783-4, (1990).

- [9] LEMLICH, R. Adsorptive Bubble Separations Methods. Foam Fractionation and Allied Techniques. *Ind. and Eng. Chem.* 60 [10], 16-29 (1968).
- [10] PINFOLD, T. A. Precipitate Flotation. Adsorptive Bubble Separation Techniques. Chapter 4. Lemlich, R. Academic Press, New York (1972).
- [11] PINFOLD, T. A. Precipitate Flotation. Adsorptive Bubble Separation Techniques. Chapter 5. Lemlich, R. Academic Press, New York (1972).
- [12] CLARKE, A. N. and WILSON, D. J. Foam Flotation. Theory and Applications Chemical Industries, 11. Chapters 1 and 2. Marcel Dekker, Inc. New York (1983).
- [13] KARGER, B.L.; GRIEVES, R.B.; LEMLICH, R.; RUBIN, A.J.; SEBBA, F. *Separ. Sci.* 2: 401 (1967).
- [14] LINDMAN, B., NEWNERSTRÖM. Micelles Amphiphile Aggregation in Aqueous Solutions. Topics in Current Chemistry (87). Springer-Verlag. New York (1980).
- [15] BAVIERE, M. , BAZIN, B., and AUDE, R. Calcium Effect on the Solubility of Sodium Dodecylsulphate in Sodium Chloride Solutions. *J. Coll. Interf. Sci.* 92 [2], 5803 (1983).
- [16] BERNASCONI, P., POIRIER, J. E., BOUZAT, G., BLAZY, P., BESSIERE, J., y DURAND, R. Barium Ion Flotation with Sodium Laurylsulfate, I. Mechanisms Controlling the Extraction Process. *Int. J. Miner. Process.* 21, 25-44 (1987).
- [17] MYSSSELS, K. J., and PRINCEN, L. H. *Phis. Chem.* 63, 1696. (1959).

- [18] ZUNDEL, J. P. Adsorption et Précipitation du N-paraocetylbenzènesulfonate de Sodium par une Kaolinite, une Chlorite et une illite. Tesis de la Universidad de La Haute-Alsace. Francia (1982).
- [19] ESPI, N. I. Métodos de Separación y Concentración. Tomo I. Universidad de La Habana. La Habana (1988).
- [20] CASES, J. M., POIRIER, J. E., CANET, D. Adsorption à L'interface Solide Solution Aqueuse des Tensio-actifs Ioniques: Les Systèmes Aforte Liaison Normale Adsorbat-Adsorbant et Surface Hétérogène. Solid Liquid Interaction in Porous Media. Colloque Bilan Nancy Technp. De. 335-371 (1985).
- [21] RIVERA SANTILLAN R. E.. Flottation ionique des cations métalliques par les collecteurs à longue chaîne. Application aux ions Ba^{2+} et Ga^{3+} . Tesis de la Universidad de Nancy I. Francia (1987).
- [22] KIRK - OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol 14. Fourth Edition. Wiley Interscience. USA (1995).
- [23] ROS, ROBERT B. Materials Specifications Handbook. Fourth Edition. Chapman and Hall. Great Britain (1992).
- [24] ROSKILL. The Economics of Indium, 6th edition, Roskill's Metals Databook. Great Britain (1996).
- [25] ZETA-METER, Inc. Potencial zeta: un curso completo en cinco minutos. (manual).
- [26] SKOOG, D.; WEST, D. Análisis Instrumental. Ed. Interamericana. México (1975).
- [27] Standard Test Method for Turbidity of Water. Annual Book of ASTM Standards. Designation: D 1889 - 88a. USA (1988).

- [28] FIFIELD, F.W.; KEALEY, D.; Principles and Practice of Analytical Chemistry. Third Edition. Great Britain (1990).
- [29] CORRIN, M. L.; HARKINS, W. D. Determination of critical concentrations for micelle formation in solutions of cationic soaps by changes in the color and fluorescence of dyes. *J. Chem. Phys.* **14**, 641 (1946).
- [30] IUPAC. Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part A. Inorganic Ligands. Pag. 32-50.
- [31] GASCA GOMEZ M. A., RIVERA SANTILLAN R. E., GONZALEZ CHAVEZ J. L. Programa de Cómputo para el Trazo de Diagramas de Distribución de Especies Solubles. Memorias del X Congreso Nacional de Química Analítica (AMQA). ED-07. México, D.F. Octubre 1995.
- [32] RIVERA, R. E. y BESSIERE, J. Flotación Iónica de Galio con Laurilsulfato de Sodio. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **38** [1], 13-21 (1994).
- [33] BERNASCONI, P., POIRIER, J. E., BOUZAT, G., BLAZY, P., BESSIERE, J., y DURAND, R. Zirconium Ion Flotation with Long Chain Alkylsulphates from Nitric and Uranyl Nitrate Solutions. *Int. J. Miner. Process.* **23**, 293-310 (1988).
- [34] PEACOCK, J. M. y MATIJEVIC, E. Precipitation of Alkyl-benzene sulfonates with Metal Ions. *J. Coll. and Interf. Sci.* **77** [29], 548-554 (1980).