



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**RECUPERACIÓN DE INDIO Y GERMANIO A
PARTIR DE JALES DE ZINC (JAROSITA)**

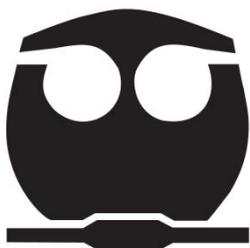
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A

MARÍA TERESITA ORDAZ DE LA CRUZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Jorge Ornelas Tabares**
VOCAL: **Profesor: Leopoldo Abelardo Rodríguez Reyes**
SECRETARIO: **Profesor: Ciro Eliseo Márquez Herrera**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Faustino Juárez Sánchez**
2º SUPLENTE: **Profesor: Mario Eduardo Cruz Sánchez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA, EDIFICIO PRINCIPAL, LABORATORIO DE METALURGIA Y
LABORATORIO DE QUÍMICA.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, LABORATORIO DE RADIATIVIDAD NATURAL.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D.

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Jorge Ornelas Tabares

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Faustino Juárez Sánchez

SUSTENTANTE:

María Teresita Ordaz de la Cruz



Agradezco enormemente al Colegio de Profesores de la Facultad de Química y a la Sección 24 de la Asociación Autónoma de Personal Académico de la UNAM (AAPAUNAM) por la cátedra otorgada para la realización de este proyecto, “Fernando González Vargas” durante el periodo de abril a septiembre de 2014.



“No estudio para saber más sino por ignorar menos” Sor Juana Inés de la Cruz.



RECUPERACIÓN DE INDIO Y GERMANIO A PARTIR DE JALES DE ZINC (JAROSITA).



ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Resumen	2
1.2. Prólogo	3
1.2.1. Problemática	3
1.2.2. Recuperación.....	8
CAPÍTULO 2.HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS	9
2.1. Hipótesis	10
2.2. Objetivos y Metas	10
CAPÍTULO III. ASPECTOS TEÓRICOS.....	11
3.1. Jales de zinc (jarosita).....	12
3.2. Generalidades.....	13
3.2.1. Germanio	13
3.2.2. Indio	18
3.3. Lixiviación.....	22
3.4. Resinas de intercambio iónico.....	25
3.5. Técnica de Espectroscopía con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)	26
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
4.1. Diagrama del proceso.....	29
4.2. Preparación de Muestra (jarosita).....	30
4.2.1. Equipo y material utilizado	30
4.2.2. Metodología	31
4.3. Lixiviación.....	33



4.3.1. Equipo y material utilizado	33
4.3.2. Metodología	33
4.4. Intercambio iónico.....	35
4.4.1. Equipo y material utilizado	35
4.4.2. Metodología	35
4.5. Preparación de muestras para análisis químico.....	37
4.5.1. Equipo y material utilizado para soluciones.....	37
4.5.2. Metodología	38
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	40
5.1. Análisis por Difracción de Rayos X.	41
5.2. Curvas de calibración ICP	44
5.3. Lixiviación.....	48
5.4. Intercambio iónico.....	57
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	59
6.1. Conclusiones	60
6.2. Recomendaciones.....	60
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.	61
7.1. Referencias.....	62
CAPÍTULO 8. ANEXOS	65
8.1. Cálculos realizados para los resultados.	66
8.2. Diagramas de Pourbaix.....	68



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema combinado del riesgo de abastecimiento y la importancia económica para metales críticos. (2)	4
Figura 2. Países productores de metales críticos. (2).....	5
Figura 3. Demanda mundial de tecnologías emergentes analizadas para materiales críticos en 2006 y 2030 en relación con la producción mundial del metal específico. (2).....	6
Figura 4. Clasificación de minerales portadores de metales críticos o especiales. (2).....	7
Figura 5. Lodos de natrojarosita, jales de zinc.	13
Figura 6. Lingote de germanio metálico (13).	13
Figura 8. Principales países exportadores de germanio a Estados Unidos de América (USGS 2014).	17
Figura 9. Lingote de indio metálico (13).....	18
Figura 10. Principales aplicaciones del indio en la actualidad. (USGS 2014). 	19
Figura 11. Principales países exportadores de indio a Estados Unidos de América (USGS 2014).	21
Figura 12. Tamaño de partícula y su influencia en la reacción por área de superficie de contacto.....	24
Figura 13. Preparación de jarosita de llegada para experimentación. A) La muestra contenida en la cubeta fue homogenizada para su tratamiento. B) La muestra fue colocada en las charolas metálicas para su secado.	31
Figura 14. Eliminación manual de grumos y exposición a la luz del sol para el proceso de secado.....	31
Figuras 15 y 16. Homogenización (cuarteo) y clasificación de tamaños (Ro-Tap).....	32



Figura 17. Acondicionamiento con bomba peristáltica para recirculado de agua durante el enfriamiento.	34
Figura 18. Dispositivo de lixiviación empleado.	34
Figura 19. Dispositivos empleados durante la separación de intercambio iónico.	36
Figura 20. Toma de muestra durante el proceso de intercambio iónico.....	37
Figura 21. Análisis por DRX de una muestra de jarosita antes de ser sometida al proceso de lixiviación.	41
Figura 22. Análisis por DRX de la jarosita después de ser lixiviada	42
Figura 23. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la primer serie de muestras, con datos del equipo de ICP.....	44
Figura 24. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, trazadas para la primer serie de muestras, con datos del equipo de ICP.	45
Figura 25. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la segunda serie de muestras, con datos del equipo de ICP.....	45
Figura 26. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, con trazadas para la segunda serie de muestras, con datos del equipo de ICP.....	46
Figura 27. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la tercera serie de muestras, con datos del equipo de ICP.....	46
Figura 28. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, trazadas para la tercera serie de muestras, con datos del equipo de ICP.	47
Figura 29. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la cuarta serie de muestras, con datos del equipo de ICP.	47
Figura 30. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, trazadas para la cuarta serie de muestras, con datos del equipo de ICP.....	48



Figura 31. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de lixiviación llevado a cabo con 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a una concentración de 300 g/L, adicionando 13% de KMnO₄, a 90°C, durante 4 h..... 49

Figura 32. Efecto del tiempo de lixiviación con las siguientes condiciones durante la experimentación: 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a 300 g/L, 13% de KMnO₄, a 90°C..... 51

Figura 33. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la extracción bajo las siguientes condiciones de experimentación: 50 g de jarosita, 13% de KMnO₄, 90°C, 4 horas. 52

Figura 34. Influencia de la adición de KMnO₄ en el proceso de lixiviación, bajo las siguientes condiciones: 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a 300 g/L, 90°C, 4 horas..... 53

Figura 35. Influencia de la temperatura de lixiviación bajo las siguientes condiciones experimentales: 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a 300 g/L, 13% de KMnO₄, durante 4 horas..... 55

Figura 36. Efecto de la relación sólido-líquido en la extracción de Ge con las siguientes condiciones experimentales: 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a 50 g/L, durante 1.5 h, a las diversas temperaturas mostradas. 56

Figura 37. Efecto de la relación sólido-líquido en la extracción de In con las siguientes condiciones experimentales: 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a 50 g/L, durante 1.5 h, a las diversas temperaturas mostradas.. 57

Figura 38. Curva estándar de In y Ge para la recuperación por intercambio iónico. 57

Figura 39. Diagrama de Pourbaix (equilibrio de potencial- pH) del sistema indio-agua a 25°C. 68

Figura 40. Diagrama de Pourbaix (equilibrio de potencial- pH) del sistema germanio-agua a 25°C..... 69



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del germanio, que se encuentra en el Grupo IVA de la tabla periódica de los elementos.	14
Tabla 2. Propiedades del indio, mismo que se encuentra en el Grupo IIIA de la tabla periódica de los elementos.	19
Tabla 3. Parámetros empleados en cada prueba de lixiviación realizada.....	30
Tabla 4. Resultados del análisis químico por ICP de la muestra inicial (Ley del jale).....	48
Tabla 5. Análisis químico de la muestra entregada, proporcionado por IMMSA. (Ley de jarosita).....	49
Tabla 6. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 23 y 24).....	70
Tabla 7. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 25 y 26).....	70
Tabla 8. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 27 y 28).....	71
Tabla 9. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 29 y 30).....	71
Tabla 10. Resultados de Ge e In obtenidos durante el estudio del tamaño de partícula en la lixiviación.....	72
Tabla 11. Resultados de Ge e In obtenidos durante el estudio del tiempo de lixiviación.....	72
Tabla 12. Resultados de Ge e In obtenidos en el proceso de lixiviación con el estudio de la relación sólido- líquido a 25°C.	74
Tabla 13. Resultados de Ge e In obtenidos en el proceso de lixiviación con el estudio de la relación sólido- líquido a 60°C.	75
Tabla 14. Resultados de Ge e In obtenidos en el proceso de lixiviación con el estudio de la relación sólido- líquido a 90°C.	75



Tabla 15. Concentración de Ge de las muestras obtenidas durante el proceso de intercambio iónico.	76
Tabla 16. Concentración de In de las muestras obtenidas en el proceso de intercambio iónico.	77



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.



1.1. Resumen

Se han desarrollado métodos alternativos para la recuperación de estos metales, siendo el más estudiado, la obtención de indio y germanio a partir de un precipitado sulfatado como la jarosita. En este trabajo se utiliza ácido sulfúrico para lixiviar la jarosita, adicionando permanganato de potasio con el fin de extraer indio y germanio como iones en solución, para que posteriormente se recuperen por intercambio iónico. Se investigaron parámetros de lixiviación como: tamaño de partícula, tiempo de residencia, concentración de ácido y de permanganato de potasio, así como la temperatura de proceso; Encontrándose que con 300 g/L de ácido sulfúrico y adicionando 6.5 g de KMnO_4 se recupera 16% y 7.4% de In y Ge respectivamente. Por el contrario sin adicionar KMnO_4 mejora la extracción a 22% de In y 13% de Ge.

Actualmente existe una alta demanda de germanio e indio para equipo eléctrico-electrónico, en 2012 se estimó una producción mundial de germanio entre 100 y 120 toneladas a un precio de 1,875 USD/Kg, manteniéndose ese precio en 2013. El germanio es recuperado a partir de concentrados de zinc, cenizas de carbón y material reciclado, el nivel de reciclaje se mantuvo igual que en 2011 y representa alrededor del 30% de la producción total; la mayor producción se concentró en Canadá y China. Para el indio la producción estimada en el año 2012 fue de 795 toneladas a un precio de 625 USD/ Kg, en el 2013 hubo variaciones en el precio, cerrando a 680 USD/Kg, siendo China y Corea los principales productores. Se recupera principalmente de concentrados de zinc y polvillos y residuos generados en la refinación del plomo.



1.2. Prólogo

1.2.1. Problemática

Actualmente existe una alta demanda de equipos electrónicos y eléctricos que contienen indio y germanio. La Unión Europea declaró a estos elementos como críticos porque su manejo es riesgoso, tienen alto valor económico y en los últimos años han sido utilizados indiscriminadamente en diversos campos de la tecnología.

La recuperación de metales y metales preciosos a partir de equipos electrónicos se ha implementado en la industria metalúrgica, pero no para metales especiales como indio y germanio, aunque estos tengan gran potencial. El desarrollo e implementación de tecnologías innovadoras de reciclaje es indispensable para lograr una independencia de los países productores

La evaluación acerca de si un material es crítico o no depende de dos consideraciones; existe por un lado el riesgo de suministro y relevancia económica (Figura 1), cosa que es dependiente de la estabilidad política y económica, la producción, el potencial de sustitución y la tasa de reciclaje; y por el otro lado, su exposición inadecuada al medio ambiente durante la producción.

La situación se vuelve aún más difícil en los próximos años, debido a la fuerte demanda de los productos que contienen metales especiales. Los metales se dividen en tres áreas diferentes de acuerdo al riesgo de suministro y su relevancia económica:

- Metales con alto y creciente requerimiento para las tecnologías del futuro, con producción en países inestables y bajas tasas de reciclaje (por ejemplo, de indio, galio y neodimio).

- Metales con rápido crecimiento en su uso en tecnologías del futuro, con producción en países inestables y relativamente altas tasas de reciclaje (por ejemplo, platino, estaño y en parte germanio).
- Metales sin requerimientos crecientes para tecnologías del futuro, con bajas tasas de reciclaje, junto con una escasez física o política (por ejemplo, niobio, cobalto y cobre con escasez física).

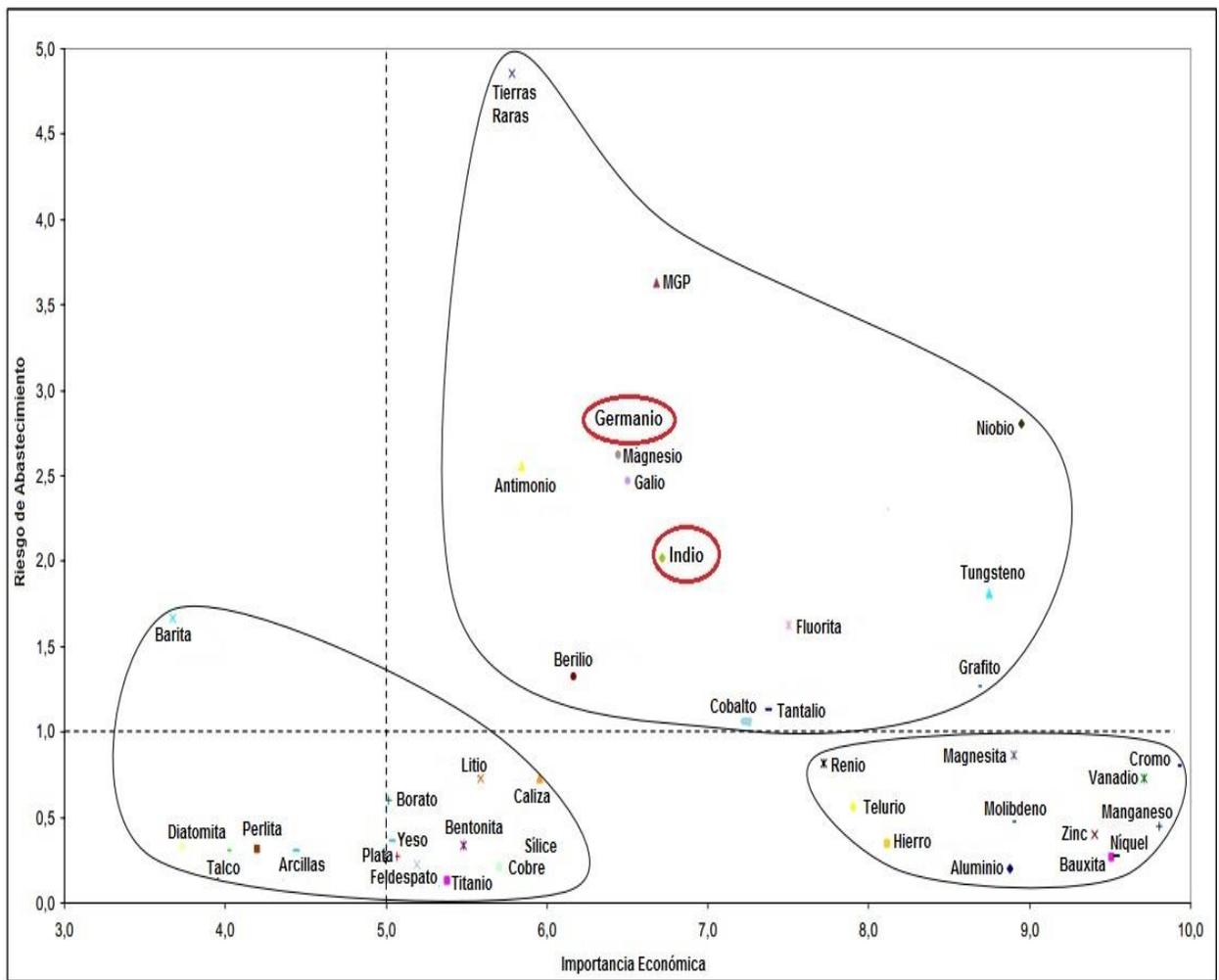


Figura 1. Sistema combinado del riesgo de abastecimiento y la importancia económica para metales críticos. (2)

Los metales especiales como indio y germanio presentan altos riesgos abastecimiento, ya que China es el principal país productor (Figura 2) y además existe una alta demanda, y restricciones en las exportaciones y altos impuestos de aduana, principalmente para indio. (2)

Concentración de la producción mundial de metales y minerales críticos



Figura 2. Países productores de metales críticos. (2)

Una de las más fuertes influencias en la importancia económica de las materias primas en el futuro es el cambio tecnológico. Basado en un estudio realizado por el Ministerio Federal Alemán de Economía y Tecnología, se espera que la demanda de nuevas tecnologías evolucionará muy rápidamente en 2030 (Figura 2).



Metal	Producción 2006 (t)	Demanda por la creciente tecnología 2006 (t)	Demanda por la creciente tecnología 2030 (t)	Indicador 2006	Indicador 2030
Indio	581	234	1.911	0,40	3,29
Germanio	100	28	220	0,28	2,20

Figura 3. Demanda mundial de tecnologías emergentes analizadas para materiales críticos en 2006 y 2030 en relación con la producción mundial del metal específico. (2)

Algunos metales se enfrentan a retos específicos de abastecimiento porque se derivan como "subproductos" y se encuentran presentes en bajas concentraciones. Los "subproductos" típicos son germanio, galio, selenio, indio y telurio. Por ejemplo, el germanio y el indio se encuentran especialmente en minerales portadores de zinc. El motor económico para la minería aquí es claramente el principal metal; Sin embargo, los subproductos pueden generar ingresos adicionales si se pueden extraer económicamente; no obstante, en algunos casos son considerados como impurezas que sólo elevan los costos de producción por lo que se desechan.

El abastecimiento de subproductos podría estar en riesgo si el volumen extraído no cumple con un cambio en la demanda del mercado. Por ejemplo, no sería económico elevar la producción de zinc sólo para satisfacer un aumento de la demanda de germanio. Por lo tanto, los subproductos deben exigir demanda/oferta, tecnología e inversiones de gran complejidad, y además los patrones de precios deben tenerse en cuenta en el análisis de mercado a futuro.

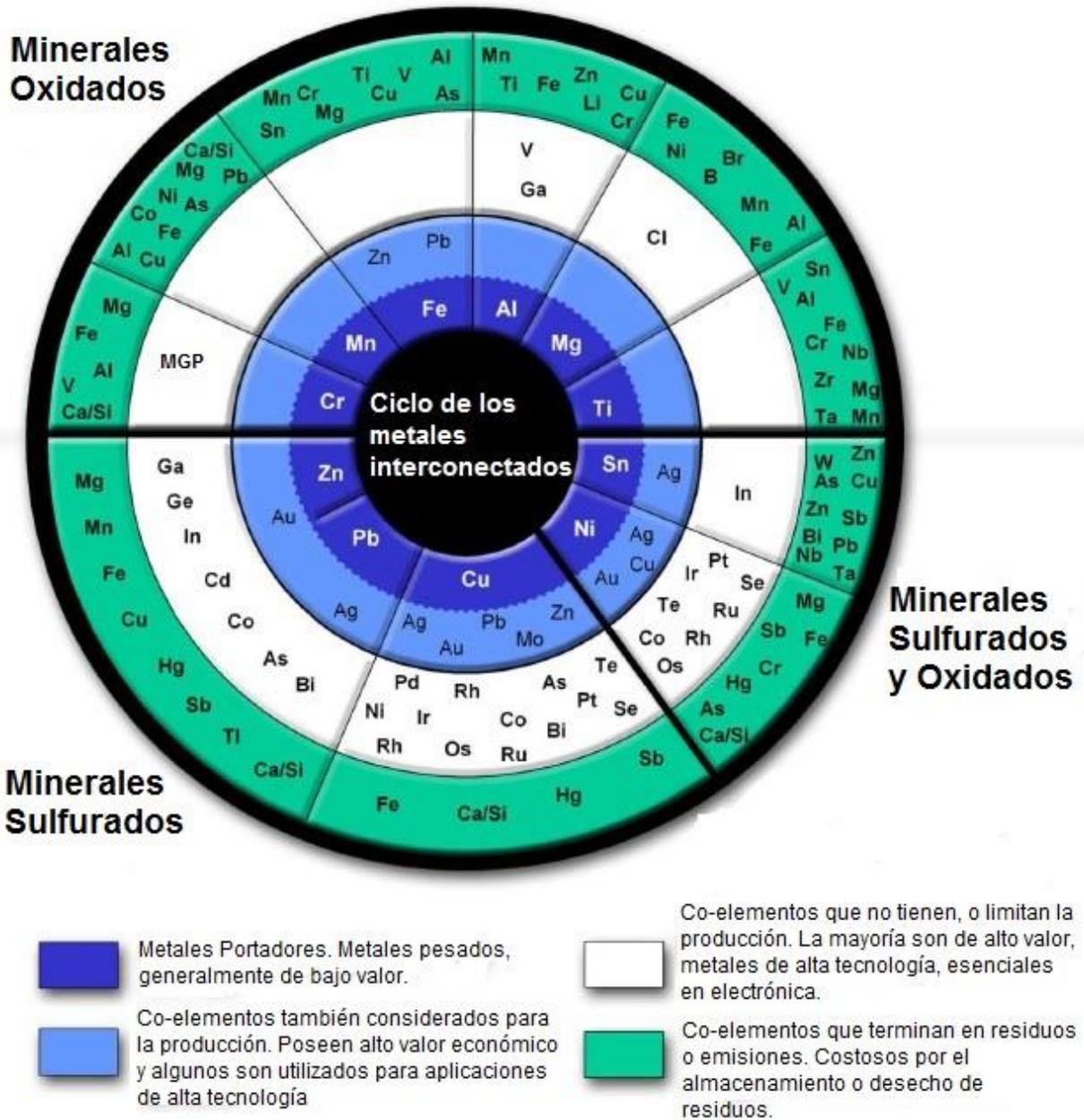


Figura 4. Clasificación de minerales portadores de metales críticos o especiales. (2)



1.2.2. Recuperación

Los nuevos descubrimientos, los avances tecnológicos en el resto del ciclo de vida de los productos (transformación, fabricación, reciclado y sustitución) también tienen importantes funciones que desempeñar. Desarrollar métodos de procesamiento más eficientes que permitan la mejora de los rendimientos de los subproductos, pueden tener un impacto muy significativo sobre la futura disponibilidad de ciertos metales como el germanio. El reciclaje puede ser muy eficaz para complementar las reservas existentes. Sin embargo, la minería seguirá siendo la base principal de la oferta en el futuro debido al crecimiento estructural de los usos y de la población, así como la demanda global.

El reciclaje eficiente de todo tipo de residuos de producción en varios puntos del ciclo de vida, reduce significativamente la demanda de materiales primarios y por lo tanto disminuye los riesgos de suministro. Además, en muchos casos esto conduce a un ahorro en la demanda de energía y por lo tanto reduce el impacto del cambio climático. Al igual que en la producción primaria, el desarrollo tecnológico y la capacidad de organización, así como el desempeño económico y ambiental de una operación de reciclaje es trascendental. Cuanto mayor es la dependencia de la importación de un metal individual, el reciclado se vuelve más importante, sobre todo si las posibilidades de sustitución de materiales y ahorros en la fabricación son limitadas. Actualmente se considera que el reciclado directo de minerales industriales por lo general no es factible ya que el mineral constituye una parte intrínseca de la aplicación de uso final (vidrio, papel, cerámica, etc). Sin embargo, es beneficioso para el medio ambiente, ya que los productos finales que contienen los minerales industriales pueden ser reciclados y así recuperar metales.

Ante el panorama global, se han desarrollado métodos alternativos para la recuperación de estos metales electrónicos, siendo el más estudiado, la obtención de indio y germanio a partir de minerales sulfatados como lo es la jarosita.



CAPÍTULO 2.

HIPÓTESIS, OBJETIVOS

Y METAS.



2.1. Hipótesis

- Los jales de zinc, (jarosita) contienen trazas de metales especiales como indio y germanio, que pueden ser concentrados por métodos de lixiviación.
- Una lixiviación de jarosita con ácido sulfúrico (H_2SO_4), es adecuada para la concentración de In y Ge en solución.
- Adicionando también permanganato de potasio ($KMnO_4$) como un oxidante, durante la lixiviación ha logrado mejorar la recuperación de In y Ge a partir de residuos de plantas de Zn (Li Cunxiong, *et al.* 2011).
- La separación de In y Ge previamente concentrados (licor lixiviado) por medio de resinas de intercambio iónico es un proceso viable para la recuperación óptima de dichos metales.

2.2. Objetivos y Metas

El objetivo principal de este proyecto es generar un proceso de recuperación de indio y germanio en jarosita y a su vez optimar cada una de las etapas para lograr su rentabilidad, y con ello reducir el impacto ambiental de éste residuo.

- Lixiviar indio y germanio a partir de jales de zinc por medio de una reacción con ácido sulfúrico y permanganato de potasio y asimismo seleccionar los mejores parámetros durante el proceso de lixiviación.
- Separar indio y germanio de la solución lixiviada por medio de resinas de intercambio iónico de tipo catiónico y encontrar las condiciones óptimas de separación para cada elemento de interés.



CAPÍTULO III. ASPECTOS TEÓRICOS.



3.1. Jales de zinc (jarosita)

Los procedimientos de extracción de beneficio por flotación y lixiviación producen una gran cantidad de desechos mineros con alto impacto ambiental, los residuos mineros son conocidos como jales; los cuales son generados durante los procesos de recuperación de metales a partir de minerales metalíferos tras demoler las rocas originales que los contienen y mezclar las partículas que se forman con agua y pequeñas cantidades de reactivos químicos que facilitan la concentración de los metales.

La mayoría de los jales se encuentran en forma de lodos o de una mezcla líquida de materiales finos que en cierta manera se comporta como un suelo, por lo que aplican para su caracterización los principios de la mecánica de suelos; a condición de que se reconozcan los procesos de consolidación que tienen lugar y la forma en que fluyen los lodos. Entre las diferencias que tienen estos residuos con respecto de los suelos comunes, se encuentran el hecho de que su densidad y cuerpo son inicialmente bajos y crecen con el tiempo.

Se reconoce el cambio rápido que está manifestando la industria minera, orientado a mejorar, hacer más limpios y seguros sus procesos, ante las presiones sociales y gubernamentales para que prevenga los impactos adversos sobre el ambiente que provocan sus actividades. Sin embargo, aún queda mucho por hacer, en particular en el caso de las pequeñas operaciones mineras en países en desarrollo cuyo desempeño ambiental es precario. Uno de los desencadenantes de la presión pública hacia la industria minera, ha sido la ocurrencia de desastres como consecuencia del derrame de grandes cantidades de residuos, jales o relaves mineros como consecuencia de la ruptura o desplazamiento de las presas o depósitos en los que se encontraban contenidos, acompañados de muerte, destrucción de propiedades y severa contaminación ambiental.

En la Planta Electrolítica de Zinc de Grupo México, S.A. de C.V. localizada en San Luis Potosí, el hierro (Fe^{3+}) que se encuentra en la solución procedente de la

lixiviación ácida caliente pasa por una etapa de precipitación, obteniendo ahí un sulfato básico $\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$, (natrojarosita o jarosita) con un pH entre 1.2 y 1.5, que lleva consigo impurezas presentes en la solución. La jarosita se decanta y lava en una serie de espesadores para posteriormente mandarse a la sección de filtración. Después de la filtración, los residuos de jarosita se repulpean con solución de la presa de jarosita (presa de jales) para su almacenamiento.



Figura 5. Lodos de natrojarosita, jales de zinc.

3.2. Generalidades

3.2.1. Germanio

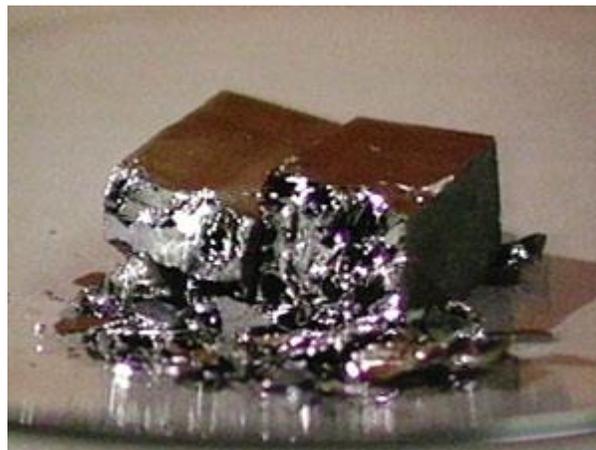


Figura 6. Lingote de germanio metálico (13).



Propiedades

El germanio es muy duro, es de color blanco grisáceo con un brillo metálico y tiene la misma estructura cristalina del diamante (cúbico, hexoctaédrico); eso lo hace frágil y se rompe fácilmente como un cristal. El Ge es un semiconductor eléctrico; es muy resistente al aire a temperatura ambiente, sólo es oxidado a Ge (IV) cuando es calentado con oxígeno. El germanio no es atacado por el ácido clorhídrico (HCl), solución de hidróxido de potasio (KOH), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluido; sólo se disuelve en soluciones alcalinas de peróxido de sodio (Na₂O₂) concentradas o diluidas, H₂SO₄ caliente y ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Es un elemento con densidad anormal, ya que se expande cerca del 6% cuando se solidifica.

Tabla 1. Propiedades del germanio, que se encuentra en el Grupo IVA de la tabla periódica de los elementos.

Estado de oxidación	IV, II
Potencial estándar de electrodo	0.25V
Conductividad eléctrica	2 S/m
Conductividad térmica	60 W/(m·K)
Densidad	5.323 g/cm ³
Punto de fusión	938.3°C (1211.4K)
Masa atómica	72.61 g/mol

Usos

El germanio fue la llave para la tecnología de transistores en los años 50's y el material líder en electrónicos antes de ser reemplazado por el silicio que es más barato. En la actualidad, el dióxido de germanio (GeO₂) es utilizado para una reflexión total interna en los sistemas de fibra óptica mediante el ajuste del índice de refracción y para producir cristales transparentes de infrarrojo. Los

componentes de Ge tienen una función catalítica en la producción de tereftalato de polietileno (PET). Y también es empleado para electrónicos y celdas solares. Las celdas solares que contienen germanio son principalmente utilizadas en viajes espaciales. El record de rendimiento de luz es mayor a 40%.

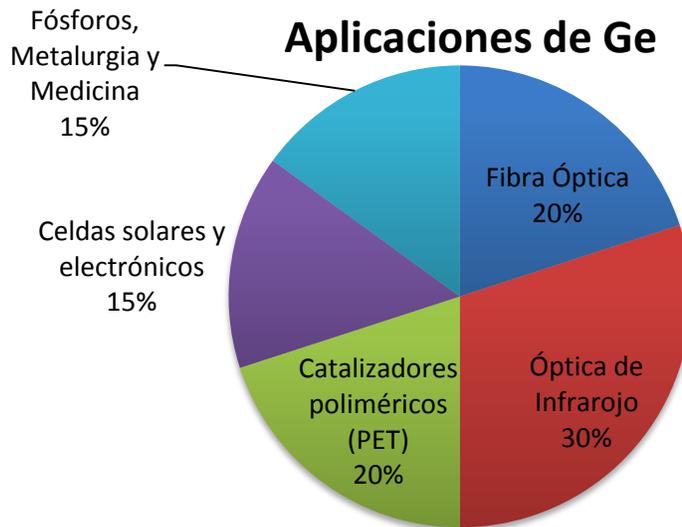


Figura 7. Principales aplicaciones de germanio en la actualidad. (USGS 2014)

Aspectos económicos

En 2012 se estimó una producción mundial de germanio entre 100 y 120 toneladas y el precio se mantuvo casi constante en el 2013, cerrando la producción anual con un precio de 1,875 USD/Kg.

Abundancia

El germanio existe en conjunto con otros elementos, en sulfuros de zinc y minerales de cobre. Los recursos disponibles ahora son vinculados particularmente con minerales de zinc y zinc-plomo. El germanio se encuentra en altas concentraciones en minerales sulfurados como germanita



($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2\cdot\text{GeS}_2$) y argirodita ($4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$). El germanio también puede ser encontrado en la ceniza y el polvo de combustión de las plantas eléctricas de carbón.

Producción

El germanio es derivado de minerales de zinc, esfalerita (ZnS), que contienen arriba de 0.3% Ge. En Rusia y China, también es obtenido a partir de la ceniza y el polvo de combustión de las plantas eléctricas de carbón. El germanio, que existe como sulfuro, es primeramente calcinado, por lo que parte de él es transferido al polvo de combustión y otra parte permanece como germanato en residuos de óxido. El óxido es transferido con cloro y ácido clorhídrico a cloruro, el cual es destilado hasta volatilizar los componentes. El cloruro es entonces hidrolizado en el óxido (la más importante aplicación del germanio). El germanio elemental puede ser obtenido a partir de cloruro por medio de reducción con hidrógeno.

Reciclaje

30% del Ge utilizado proviene del reciclaje. De los equipos ópticos fabricados, más del 60% de germanio utilizado es reciclado.

Protección ambiental y toxicidad

Algunos componentes de germanio son considerados tóxicos, aunque el nivel de toxicidad no ha sido completamente determinado.

Componentes y aleaciones

Los más importantes componentes de germanio son dióxido de germanio y tetracloruro de germanio, en cantidades que representan considerablemente más de 60% de las aplicaciones de germanio.



Aspectos históricos

El germanio fue descubierto en 1886 por Clemens Winkler, un químico de Bergakademie Freiberg, después de que la existencia de dicho elemento se predijo en 1871 por Dmitri Mendeleiev. El elemento fue nombrado “germanio” por el país de origen de su descubridor.

Países exportadores de Ge a E.U.A.

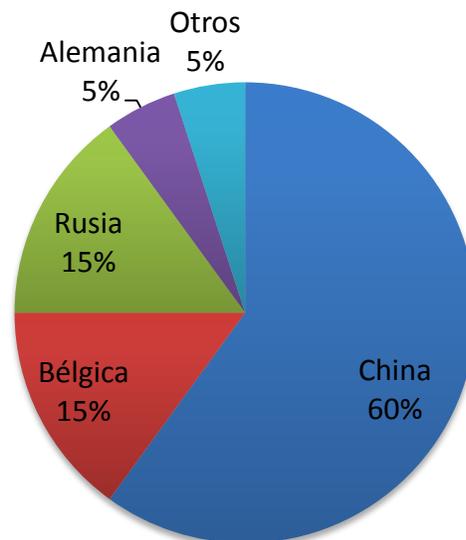


Figura 8. Principales países exportadores de germanio a Estados Unidos de América (USGS 2014).

3.2.2. Indio

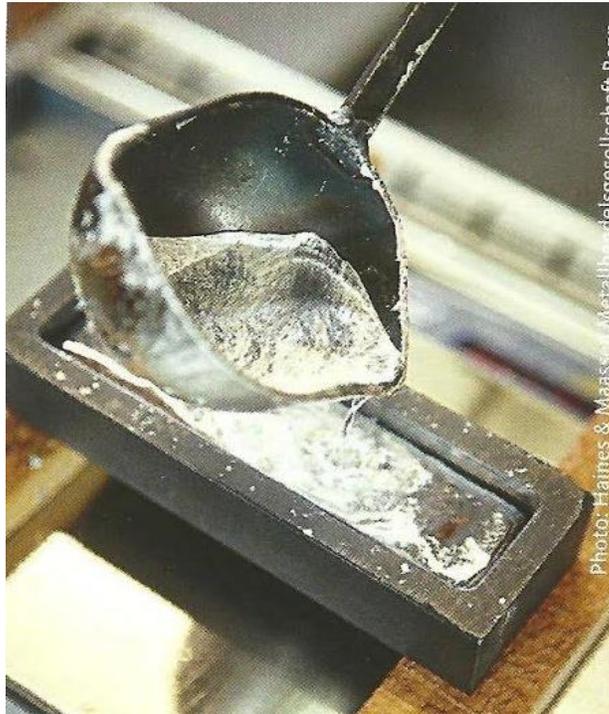


Figura 9. Lingote de indio metálico (13).

Propiedades

El indio es un metal blando, dúctil y fácil de fundir, con un brillo blanco plateado y un muy amplio intervalo en estado líquido desde 150°C hasta más de 2000°C. El indio es estable en aire y agua a temperatura ambiente, ya que forma una capa de óxido que lo estabiliza. Es tostado como óxido de indio a altas temperaturas. Se disuelve en ácidos minerales como ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Tabla 2. Propiedades del indio, mismo que se encuentra en el Grupo IIIA de la tabla periódica de los elementos.

Estado de oxidación	III (I, II)
Potencial estándar de electrodo	-0.343V
Conductividad eléctrica	12.5×10^6 S/m
Conductividad térmica	81.6 W/(m·K)
Densidad	7.31 g/cm ³
Punto de fusión	156.607°C (429.753K)
Masa atómica	114.818 g/mol

Aplicaciones de In

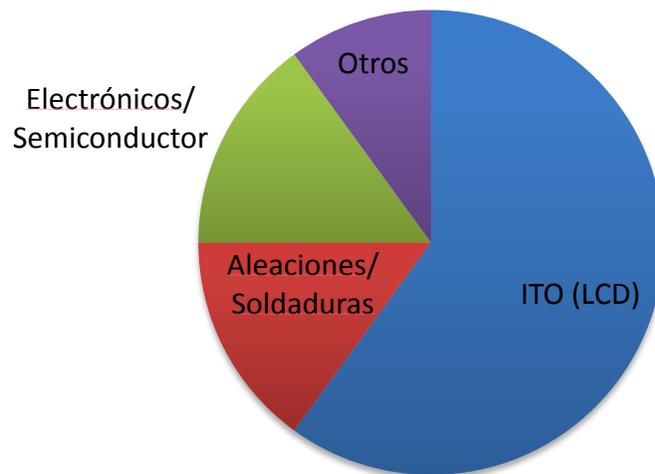


Figura 10. Principales aplicaciones del indio en la actualidad. (USGS 2014).



Usos

La mayor aplicación de indio en la actualidad es el óxido de indio estaño (ITO) con 90% de óxido de indio, el cual es utilizado como conductor eléctrico pero en pantallas planas transparentes, particularmente las de LCD. Cerca de dos tercios del indio producido, es usado para este propósito. Adicionalmente, es utilizado como un elemento aleante en soldadura y electrónicos. Los nuevos elementos fotovoltaicos de película delgada también contienen indio en forma de seleniuro de cobre-indio (CIS).

Aspectos económicos

La producción estimada de indio en el año 2012 fue de 795 toneladas, el precio tuvo pocas variaciones durante el año 2013, cerrando a 680 USD/ Kg.

La cantidad de producción de indio metálico se encuentra cerca de 600 toneladas por año (2009). De ese total, 300 toneladas son actualmente producidas en China y sigue en incremento. Korea es el segundo productor de indio, con 85 toneladas. Cabe destacar que casi las mismas cantidades de indio producido, provienen del reciclaje. El precio ha sido muy cambiante debido al incremento en la demanda de ITO para pantallas LCD.

Abundancia

El indio se encuentra presente en minerales tipo sulfuro en conjunto con zinc, plomo y cobre. La fuente más significativa de indio es la esfalerita (sulfuro de zinc). Los depósitos principales se encuentran en China, Canadá y Perú.

Producción

El indio es co-producido a partir de la producción de zinc. Es extraído de polvos de combustión o escorias resultantes de la tostación de esfalerita; o extraído de residuos de lixiviación del material tostado. Es enriquecido por extracción con tributil fosfato o por precipitación con fosfato de indio. El indio metálico es obtenido

vía electrólisis de cloruro de indio en solución de ácido clorhídrico y hasta cierto punto, a partir de solución de sulfatos.

Países exportadores de In a E.U.A.

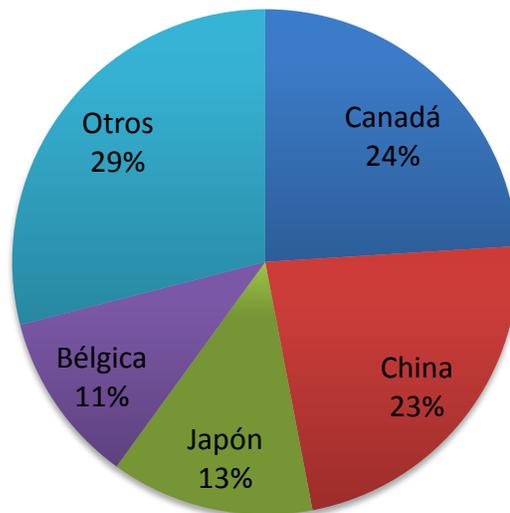


Figura 11. Principales países exportadores de indio a Estados Unidos de América (USGS 2014).

Reciclaje

La producción de residuos de reciclaje de óxido de indio estaño (ITO) es significativa, con un rendimiento de casi 60-70% que es alcanzado en el proceso de recubrimiento (evaporación térmica en alto vacío) para paneles de LCD con ITO y por lo tanto una gran cantidad de ITO puede reciclarse otra vez. Los paneles de LCD sólo han sido reciclados hasta un cierto límite.

Protección ambiental y toxicidad

El indio en estado cero, es considerado no tóxico. Sin embargo, los componentes de indio muestran efectos tóxicos en embriones y teratógenos en animales.



Componentes y aleaciones

El componente químico más importante es el óxido de indio estaño (ITO), que es producido como un óxido mixto dopado de estaño y óxido de indio como objetivo para pulverización catódica. Existen otros compuestos comunes como trisulfato de indio ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$), tricloruro de indio (InCl_3) y trisulfuro de indio (In_2S_3). Las aleaciones de indio son usadas en soldadura blanda (aleaciones de indio-plomo) y en soldadura de vidrio.

Aspectos históricos

El indio fue descubierto por medio de sus líneas de espectro azul en 1863 por el químico Ferdinand Reich y Hieronymus Theodor Richter en la Bergakademie Freiberg. El nombre se deriva del color azul índigo.

3.3. Lixiviación

La lixiviación es la separación de uno o varios solutos contenidos en una fase sólida mediante su contacto con un reactivo líquido que los disuelve selectivamente, pudiendo tratarse de una simple disolución física o de una reacción química que libera al soluto de la matriz sólida.

La lixiviación dinámica se efectúa en tanques con agitación debido a los problemas por sedimentación. La lixiviación estática o dinámica de los minerales o metales componentes de una mena, se efectúa siempre por la reacción química con un agente o agentes lixiviantes en medio acuoso, llevando a cabo una reacción química cuyo equilibrio determinará la solubilidad de cada componente.

Los minerales o componentes estériles deben tener una solubilidad lo suficientemente baja para no disolverse y ser rechazados. A partir de la solución, con una aceptable concentración y grado de pureza, se recuperará el mineral o



metal valioso. Para que se favorezca la reacción del agente químico con el mineral debe haber una permeabilidad de la masa a lixiviar y, posteriormente, se considerarán también otros factores como: la localización de los minerales, su volumen y distribución de tamaños, área expuesta, tamaño de partículas.

Se deben conocer las variables más sensibles del sistema, tales como tamaño de liberación, temperatura, pH, concentración de reactivo, temperatura, etc. (José Martínez Nieto, 1991)

- Temperatura

Al describir distintos tipos de reacciones químicas la temperatura debe afectar poco a poco los fenómenos de difusión en las distintas etapas de lixiviación. Ya que de acuerdo a lo que dice Arrhenius la energía de activación está relacionada con la temperatura, y dependiendo de la reacción química, ésta energía de activación será determinada.

- Densidad de la pulpa

El porcentaje de sólidos debe ser en la mayoría de los casos lo más alto posible para alcanzar una alta concentración del ión metálico en la solución de lixiviación, minimizar los costos de inversión en el circuito de lixiviación por menor capacidad volumétrica y reducir el tamaño y costo subsecuente de espesamiento y filtración.

Sin embargo la densidad está afectada por:

- a) Características del mineral. Los minerales muy finos y arcillosos a densidades altas son muy viscosos, con dificultades de disolución de los reactivos, contactos con los sólidos y manipulación de la pulpa.
- b) El tamaño final. Si el tamaño de grano a lixiviar es muy fino, la molienda en circuito cerrado da pulpas diluidas que obliga a espesarlas.

c) El proceso de lixiviación. Factores como disponibilidad de ácido en solución, concentración en metal y la solubilidad de la sal en solución, definen la densidad más apropiada.

- Tamaño de partícula

Las partículas pequeñas crean una mayor área interfacial entre el sólido y el líquido y una distancia más corta para que el soluto se difunda a través de la partícula y alcance la superficie. Pero si el tamaño de partícula es demasiado pequeño, se forman conglomerados que impiden la circulación del solvente entre partículas y dificultan su separación, provocando que puedan ser arrastradas con el solvente.



Figura 12. Tamaño de partícula y su influencia en la reacción por área de superficie de contacto.

- Tiempo de lixiviación

La economía del proceso de lixiviación es función del grado de disolución o porcentaje de extracción del mineral valioso. Sin embargo, esto no es tan importante como el tiempo necesario para una extracción aceptable, es decir, la velocidad de disolución.



3.4. Resinas de intercambio iónico

Los intercambiadores de iones, por definición, son materiales sólidos insolubles que poseen cationes o aniones intercambiables. Dichos iones pueden ser intercambiados por una cantidad estequiométrica equivalente de otros iones del mismo signo cuando el intercambiador se encuentra en contacto con una solución electrolítica.

Una solución electrolítica es aquella que tiene sales de distintos elementos disueltas, las cuales se encuentran en la solución en forma de iones.

A los materiales que contienen iones intercambiables positivos se les conocen como intercambiadores catiónicos y los que contienen iones intercambiables negativos se conocen como intercambiadores aniónicos. Algunos materiales pueden contener ambos tipos de iones, a éstos se les conoce como intercambiadores anfotéricos.

El intercambio iónico es un proceso que usualmente es usado para denotar procesos de purificación, separación y descontaminación de soluciones acuosas.

La cromatografía de intercambio iónico se lleva a cabo con empaques de columna que tiene grupos funcionales cargados unidos a una matriz polimérica. Los grupos funcionales están enlazados permanentemente y asociados con contraiones de carga opuesta. El mecanismo de retención más común es el intercambio simple de los iones de la muestra y de la fase móvil con el grupo cargado de la fase estacionaria.

Los empaques cargados negativamente sirven para intercambiar especies catiónicas. Los más comunes son los sulfónicos, los cuales son fuertemente ácidos y tiene las propiedades de los ácidos fuertes cuando está en la forma H.



El proceso primario en la cromatografía de intercambio iónico involucra la adsorción/desorción de materiales iónicos cargados en la fase móvil con una fase estacionaria permanentemente cargadas (de signo contrario).

3.5. Técnica de Espectroscopía con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, con excepción de los gases nobles, haógenos, Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno; en concentraciones que van desde porcentajes (%) hasta ppm o ppb. Las muestras son introducidas en forma líquida (en solución), transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón.

Un espectrómetro de emisión óptico de plasma para análisis elemental está constituido por lo siguiente:

- Plasma: El gas argón que se obtiene a partir de una corriente de alta frecuencia que genera un campo magnético oscilante.
- Sistema de inducción de muestra: Constituido por una bomba peristáltica, nebulizador y cámara de nebulización, que permite el eficaz aporte de muestra con suficiente tiempo de residencia y estabilidad en el plasma.
- Sistema de alimentación de gas: Constituido por el gas (Ar) para transportar la muestra, conformar el plasma y el enfriamiento.
- Sistema Óptico: Permite separar el espectro emitido (radiaciones) en diferentes longitudes de onda.
- Sistema de Tratamiento de Señal: Realiza el análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.



La espectroscopia de Emisión Atómica permite el análisis de una amplia gama de muestras, como catalizadores, óxidos inorgánicos, alimentos, aguas, muestras geológicas, metales, biológicas, clínicas, etc.

Para poder llevar a cabo la transformación de la muestra medible (medio acuoso), se puede realizar una digestión por vía húmeda mediante solución ácida (microondas) o una digestión por vía seca, efectuando una fusión alcalina. Además, para realizar los análisis se debe calibrar el equipo de acuerdo al elemento a analizar, para ello se utilizan estándares trazables o soluciones patrón que cubran un adecuado intervalo de concentraciones y tengan una composición en la matriz o una similar a la de la muestra. También se prepara un blanco, que tiene la misma composición que los demás estándares pero sin analito; su señal debería ser cero pero a veces existe el efecto de ruido de fondo y no se cumple el cero.

Los resultados se representan en una gráfica frente a concentraciones elegidas de los estándares. Generalmente existe una relación lineal entre la señal analítica y la concentración, por ello los datos se ajustan a una recta por el método de mínimos cuadrados según la ecuación de la recta $y=mx+b$, siendo “y” la señal instrumental, “m” la pendiente, “b” la ordenada al origen y “x” las concentraciones de los estándares. Una vez obtenida la gráfica, se interpola la señal de la muestra y se obtiene la concentración del analito en la muestra.



CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1. Diagrama del proceso



Tabla 3. Parámetros empleados en cada prueba de lixiviación realizada.

Parámetro	Tiempo de lixiviación	Concentración de H ₂ SO ₄	Adición de KMnO ₄	Temperatura	Relación S-L (g/ 300 mL)
Tiempo de lixiviación	60, 120, 240, 360 minutos.	300 g/L	13 %	90°C	50 g
Concentración de H ₂ SO ₄	240 minutos	50, 150, 200, 300 g/L	13 %	90°C	50 g
Adición de KMnO ₄	240 minutos	300 g/L	0, 13, 16, 19 %	90°C	50 g
Temperatura	240 minutos	300 g/L	13 %	25, 45, 65, 90°C	50 g
Relación S-L	90 minutos	50 g/L	-	25, 60, 90°C	37.5, 50, 66.6, 100 g

4.2. Preparación de Muestra (jarosita)

4.2.1. Equipo y material utilizado

1. Lodo de jarosita
2. Charolas metálicas
3. Pistilo metálico
4. Separador Jones o cuarteador
5. Balanza analítica
6. Ro-Tap

4.2.2. Metodología

Se comenzó por secar la muestra de jarosita que se encontraba en forma de lodo y ya sedimentada; para que esto ocurriera, la muestra fue esparcida en charolas metálicas (Figura 13); éstas fueron colocadas directo a la luz del sol, el proceso de secado duró aproximadamente 5 días y mientras esto ocurría la jarosita fue triturada manualmente con ayuda del pistilo metálico para disminuir la cantidad de material aglomerado y facilitar así el secado (Figura 14).



Figura 13. Preparación de jarosita de llegada para experimentación. A) La muestra contenida en la cubeta fue homogenizada para su tratamiento. B) La muestra fue colocada en las charolas metálicas para su secado.



Figura 14. Eliminación manual de grumos y exposición a la luz del sol para el proceso de secado.

Posterior al secado la muestra total fue homogenizada por medio de un separador Jones y con esto se tomó un kilogramo de muestra para la experimentación, ya que la muestra total era de aproximadamente 25 Kg en seco (Figura 15). De ahí se tomó muestra para realizar el análisis previo (Ley del jale) y a continuación se clasificaron 100 g, con un Ro-Tap utilizando tamices o mallas #120, 150, 200 y 250 (Figura 16), para estudiar el tamaño de partícula en la lixiviación.



Figuras 15 y 16. Homogenización (cuarteo) y clasificación de tamaños (Ro-Tap).



4.3. Lixiviación

4.3.1. Equipo y material utilizado

1. Soporte universal con pinzas
2. Matraz de tres bocas
3. Refrigerante
4. Parrilla de calentamiento con agitación magnética
5. Barra magnética
6. Termómetro
7. Mangueras
8. Bomba peristáltica
9. Matraz kitasato
10. Bomba de vacío
11. Papel filtro
12. Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
13. Jarosita en polvo
14. Permanganato de potasio ($KMnO_4$)

4.3.2. Metodología

Se ensambló el dispositivo de lixiviación como se muestra en la Figura 18; el refrigerante fue conectado a la bomba peristáltica cuya función es recircular el agua durante el proceso y evitar desperdiciarla (Figura 17). Una vez listo el dispositivo, la muestra de jarosita y el ácido fueron adicionados de acuerdo con los parámetros del experimento a realizar (mostrando las condiciones en la Tabla 3); al terminar el proceso de lixiviación se continuó con la filtración, para así tener el licor lixiviado, mismo que fue analizado químicamente para los resultados.



Figura 17. Acondicionamiento con bomba peristáltica para recirculado de agua durante el enfriamiento.

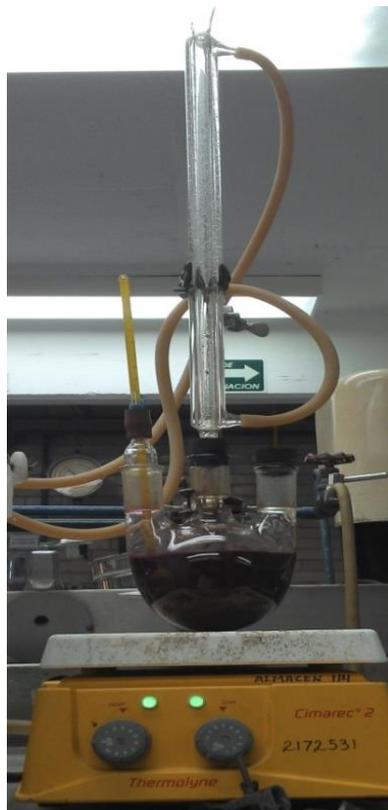


Figura 18. Dispositivo de lixiviación empleado.



4.4. Intercambio iónico

4.4.1. Equipo y material utilizado

1. Soporte universal con pinzas
2. Fibra de vidrio
3. Columnas de cristal
4. Resina catiónica AG 50W-X8 de malla 100-200, BIO RAD (en polvo)
5. Ácido clorhídrico (HCl) ultra alta pureza
6. Agua desionizada MQ Tipo 1 (15).
7. Solución estándar de indio y germanio de 100 ppm respectivamente
8. Tubos de ensayo con tapón
9. Probetas de 1 L y 100 mL

4.4.2. Metodología

Se montaron las columnas en el soporte universal con ayuda de las pinzas, a cada columna se le colocó un poco de fibra de vidrio en la parte inferior a manera de regular el flujo descendiente. Posteriormente se pesaron 20 g de resina para cada columna, mismos que fueron disueltos con un poco de agua de agua desionizada MQ Tipo 1 la cual es de ultra alta pureza, ya que contiene la menor cantidad de sustancias orgánicas, bacterias, partículas, coloides, y pirógenos; para poder estar en forma líquida y adicionarse a las columnas, respectivamente (Figura 19).

Con las resinas en las columnas se comenzó el acondicionamiento de las mismas, el cual se llevó a cabo agregando 100 mL de HCl 4 N, esperando a que éste saliera completamente, y a continuación se agregaron 100 mL de HCl 1 N, llevando el mismo procedimiento.

Nota: Es importante mencionar que las resinas deben limpiarse (acondicionarse) repitiendo lo anterior, cada vez que sean utilizadas, es decir, cada que se agregue solución que nos interese separar.

En seguida se introdujeron 10 mL de solución estándar de indio y germanio de 100 ppm respectivamente, en cada columna; consecuentemente se agregaron 400 mL de HCl 1.7 N para elución, tomando muestras cada 10 mL (goteo) como se observa en la Figura 20, mismas que fueron analizadas químicamente, y con los resultados obtenidos se construyó la curva de extracción.

De la misma manera se lleva cabo el procedimiento cuando se introduce la solución a separar, variando solamente el volumen de solución y concentración de ácido si se requiere, de acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas.



Figura 19. Dispositivos empleados durante la separación de intercambio iónico.



Figura 20. Toma de muestra durante el proceso de intercambio iónico.

4.5. Preparación de muestras para análisis químico

4.5.1. Equipo y material utilizado para soluciones

1. Vasos de teflón
2. Parrilla de calentamiento y campana de extracción
3. Balanza analítica
4. Pipeta de 10 mL
5. Ácido Nítrico (HNO_3) ultra alta pureza
6. Ácido Clorhídrico (HCl) ultra alta pureza



7. Ácido Fluorhídrico (HF) ultra alta pureza
8. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) grado analítico
9. Matraz aforado de 100 mL
10. Agua desionizada MQ Tipo 1
11. Solución estándar de Ge 1000 ppm High Purity trazable a estándar primario de NIST.
12. Solución estándar de In 1000 ppm High Purity trazable a estándar primario de NIST.

4.5.2. Metodología

Las muestras líquidas (licores de lixiviación), se colocaron primeramente en los vasos de teflón previamente etiquetados y fueron calentados en la parrilla a temperatura constante y no mayor a $40^\circ C$ (para evitar ebullición) hasta llegar a sequedad y obtener un polvo. Posteriormente se agregaron 10 mL de HNO_3 y 1 mL de HCl y se volvieron a calentar a la misma temperatura hasta disolver el polvo, si es necesario se agrega 1 mL de H_2O_2 para disolver por completo; esto con el fin de recuperar sales solubles precipitadas, en solución. Las soluciones obtenidas fueron pasadas a un matraz de 100 mL identificado y aforadas con agua desionizada MQ Tipo 1, esto para evitar la contaminación de la muestra por la presencia de partículas, elementos o sustancias el agua pura, ya que la calidad del agua MQ Tipo 1 es ultra pura (15).

De las muestras en polvo se pesaron 0.5 g colocados en los vasos de teflón, se adicionaron 10 mL de HF y fueron calentadas en la parrilla a temperatura constante no mayor a $40^\circ C$ hasta evaporar. Posteriormente se agregaron 10 mL de HNO_3 y 1 mL de HCl para calentar y disolver el polvo previamente obtenido. Nuevamente se agrega H_2O_2 durante la disolución si es necesario. Las soluciones



obtenidas fueron colocadas a un matraz de 100 mL identificado y aforadas con agua desionizada.

Todas las muestras obtenidas se analizaron en un Espectrofotómetro de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) de la marca Perkin-Elmer, Modelo 400, realizando 3 réplicas en cada una; El equipo se ejecutó con las siguientes especificaciones:

- Gas: Ar de nebulización 2 L/min
- Potencia: 1100 Watt
- Frecuencia: 40.68 MHz
- Sistema: Secuencial
- Cámara de nebulización: Tipo Scott resistente a corrosión
- Tipo de Inyector: Inyector de Óxido de Aluminio
- Límites de detección: 0.612 ppm para germanio y 0.326 ppm para indio.
- RSD \leq 1% para 10 réplicas
- Longitud de onda λ_{Ge} = 268.118 nm.
- Longitud de onda λ_{In} = 325.60 nm.



CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1. Análisis por Difracción de Rayos X.

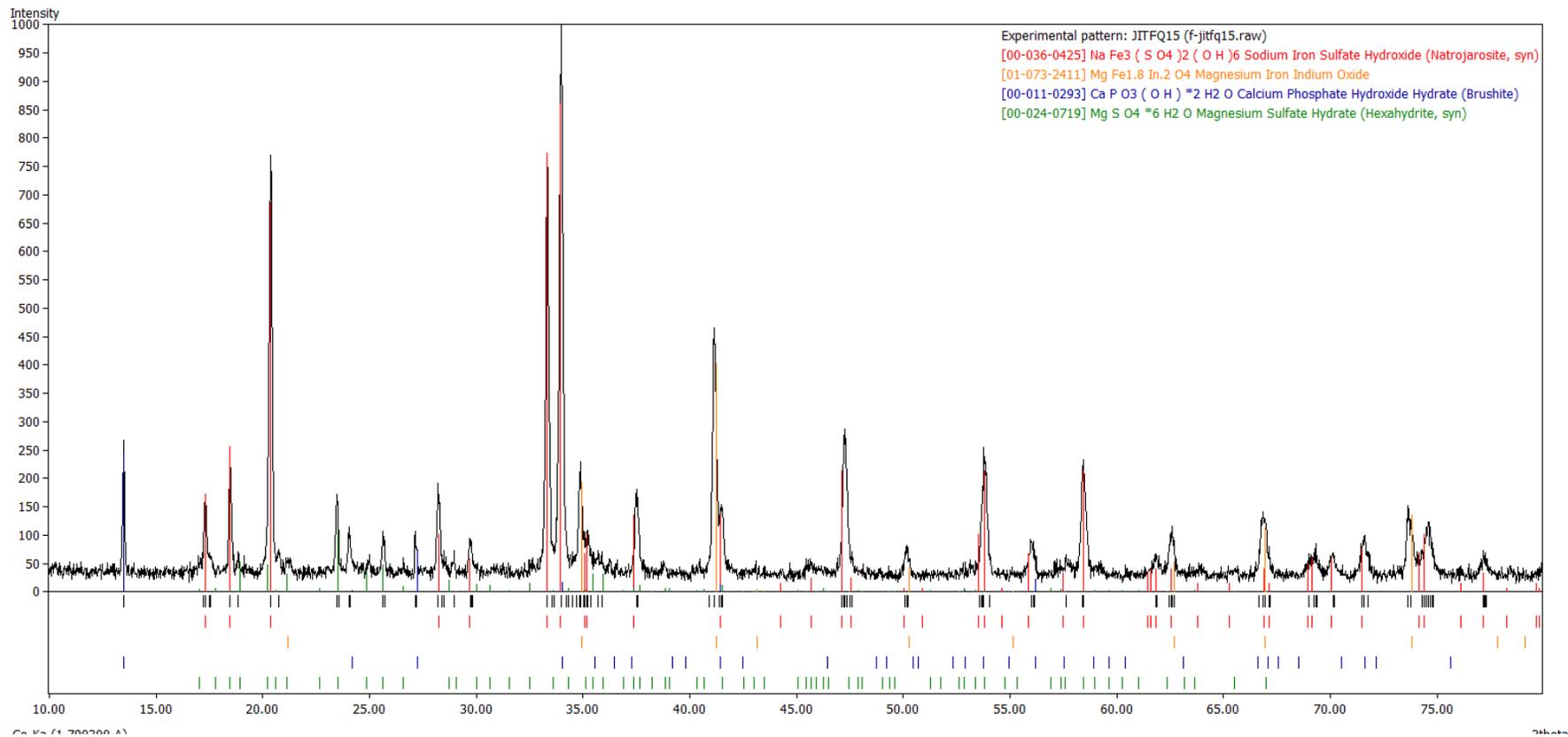


Figura 21. Análisis por DRX de una muestra de jarosita antes de ser sometida al proceso de lixiviación.



Durante la caracterización se demuestra que se trata de un $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ llamado natrojarosita; además la muestra contiene $\text{MgFe}_{1.8}\text{In}_2\text{O}_4$ (óxido de magnesio-hierro-indio), $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hidroxifosfato de calcio dihidratado) y $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de magnesio hexahidratado).

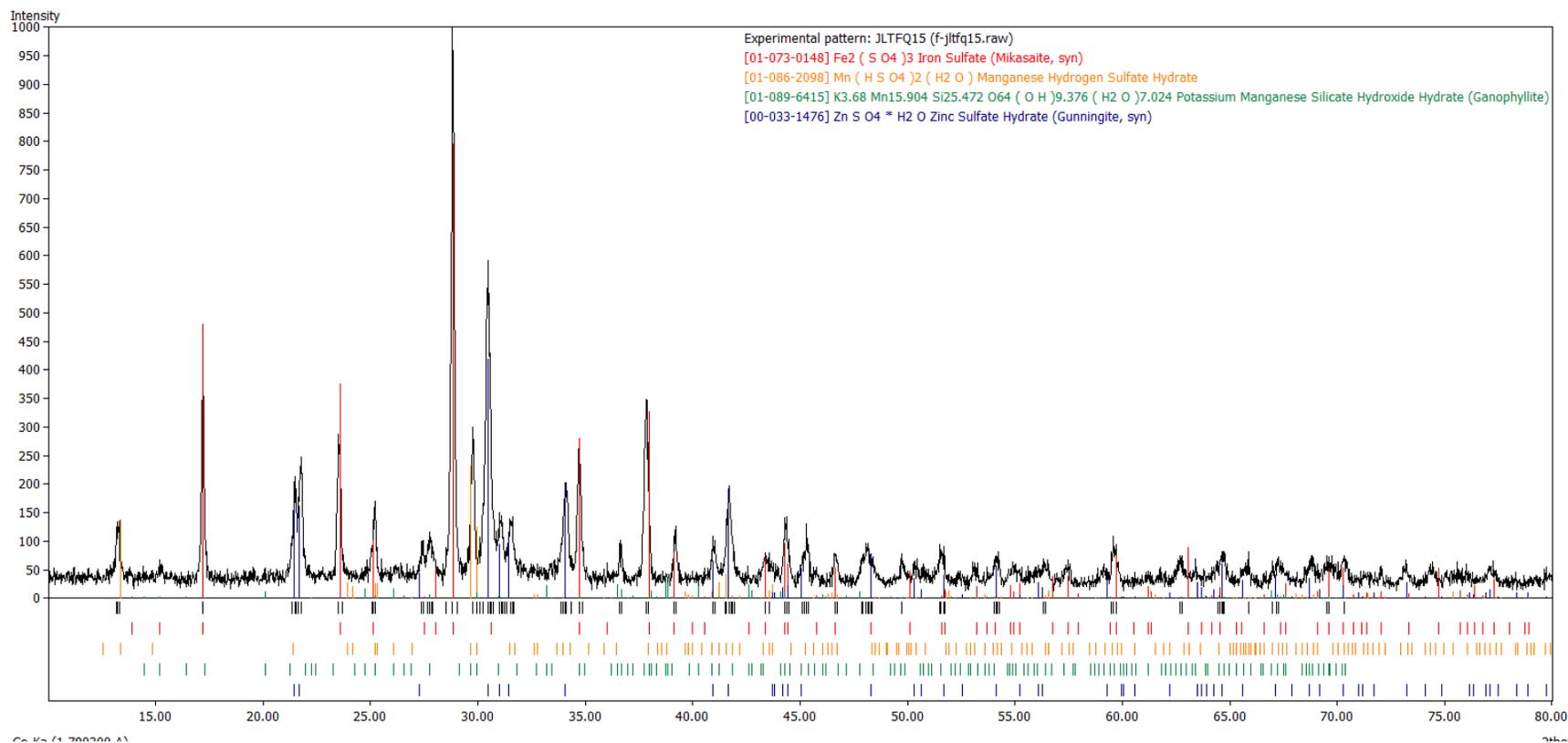


Figura 22. Análisis por DRX de la jarosita después de ser lixiviada.



Para realizar éste análisis por difracción de rayos X, una muestra de licor lixiviado que se encontraba en forma líquida, fue evaporada durante 3 horas a una temperatura de 40°C, hasta obtener así sólo un precipitado de color blanco-amarillento, en el que se encuentran los elementos de interés. Sin embargo, como se observa en la Figura 22, la presencia de indio y germanio en dicho precipitado es imperceptible para el equipo de DRX, ya que se encuentran en muy poca cantidad como se presenta más adelante en los resultados de análisis químico por ICP.

En contraste con la elevada cantidad de Fe y Zn que se encuentran presentes en la muestra desde un inicio, se observa que posterior a la lixiviación se alcanza una mayor cantidad de sulfato de hierro, hidrosulfato de manganeso hidratado, hidroxisilicato de manganeso-potasio, y sulfato de zinc, entre los que se pueden encontrar “atrapados” los compuestos formados de indio y germanio, por lo que no pueden ser detectados directamente.

5.2. Curvas de calibración ICP

Se muestran las curvas de calibración de germanio e indio respectivamente, éstas fueron trazadas realizando un ajuste lineal y posteriormente se obtuvo una ecuación de la recta para interpolar las concentraciones de cada muestra de acuerdo a la emisión que detectó el equipo. Obtenidas las concentraciones en ppm, se realizaron los cálculos adecuados (mostrados en el anexo) para obtener las concentraciones reales de cada muestra para cada elemento.

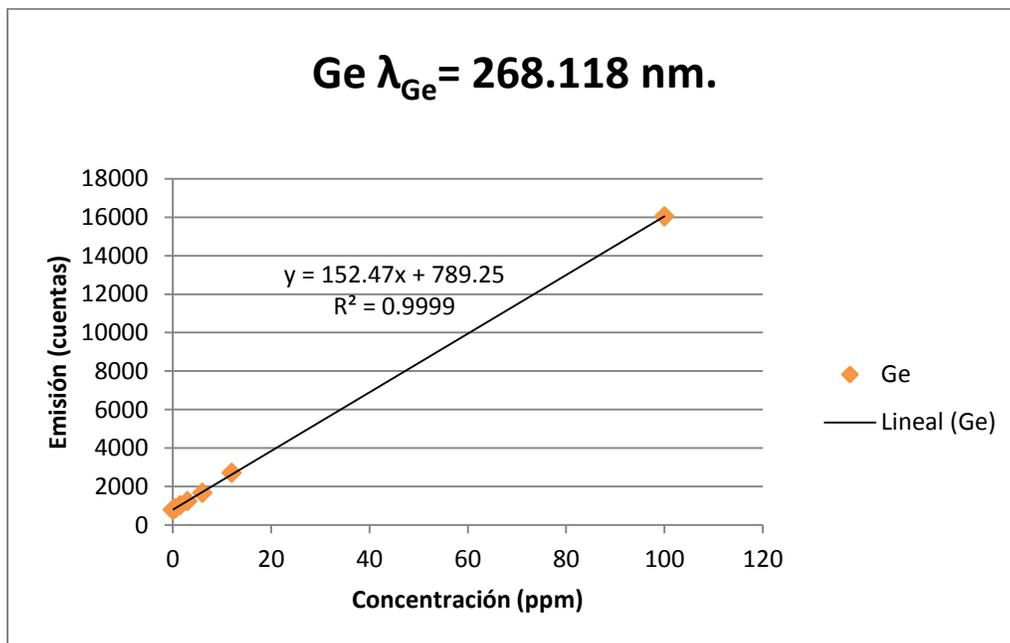


Figura 23. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la primer serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

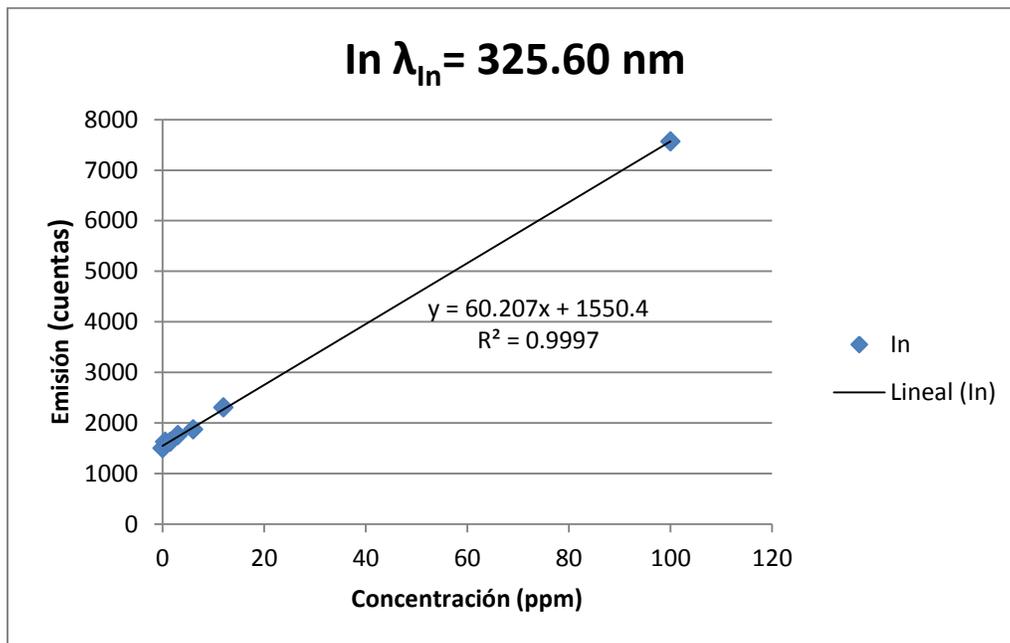


Figura 24. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, trazadas para la primer serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

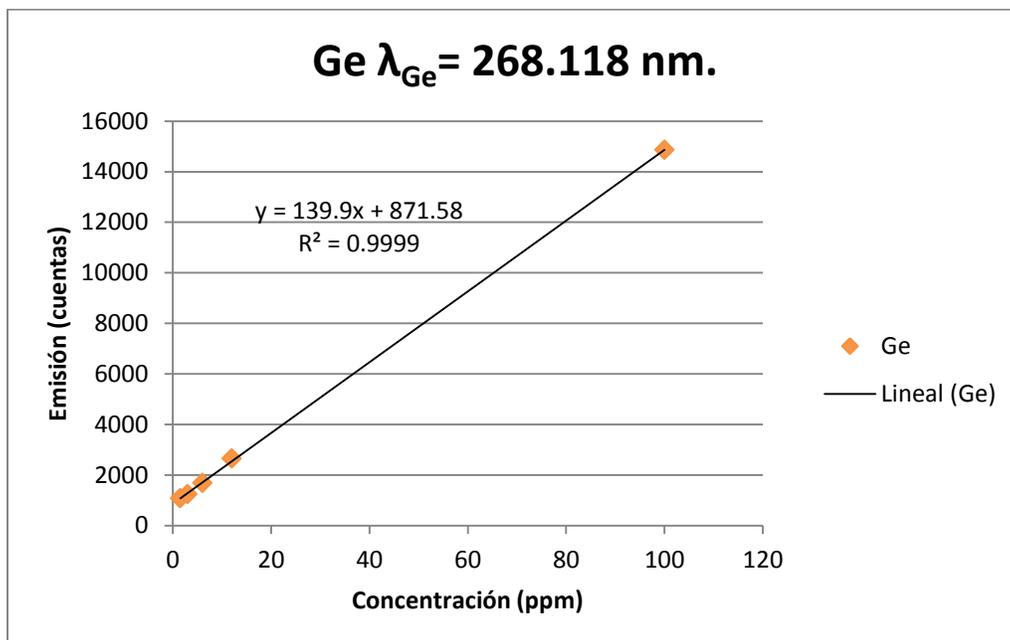


Figura 25. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la segunda serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

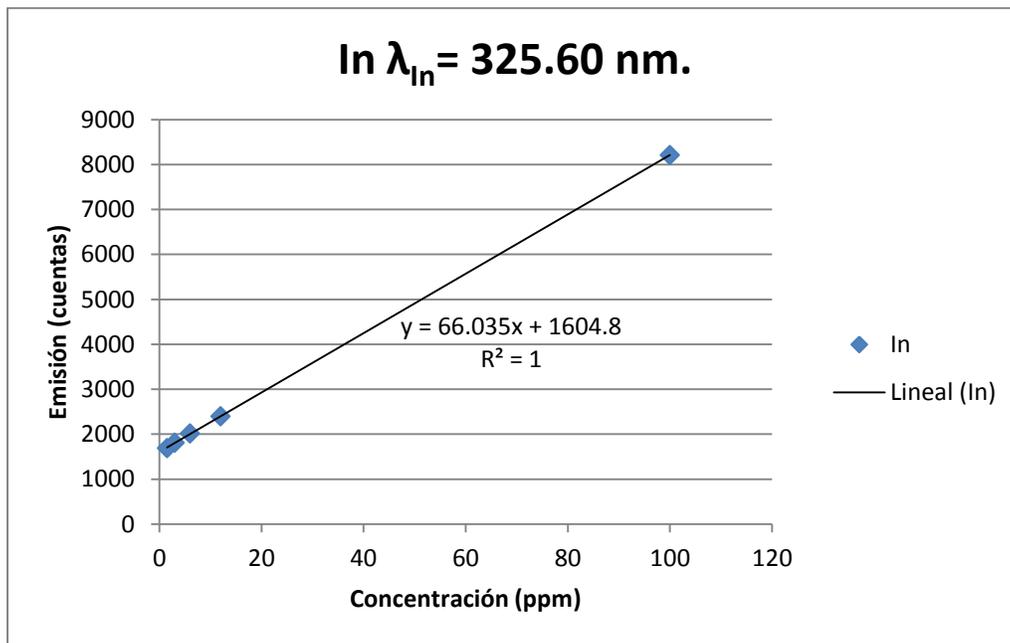


Figura 26. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, con trazadas para la segunda serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

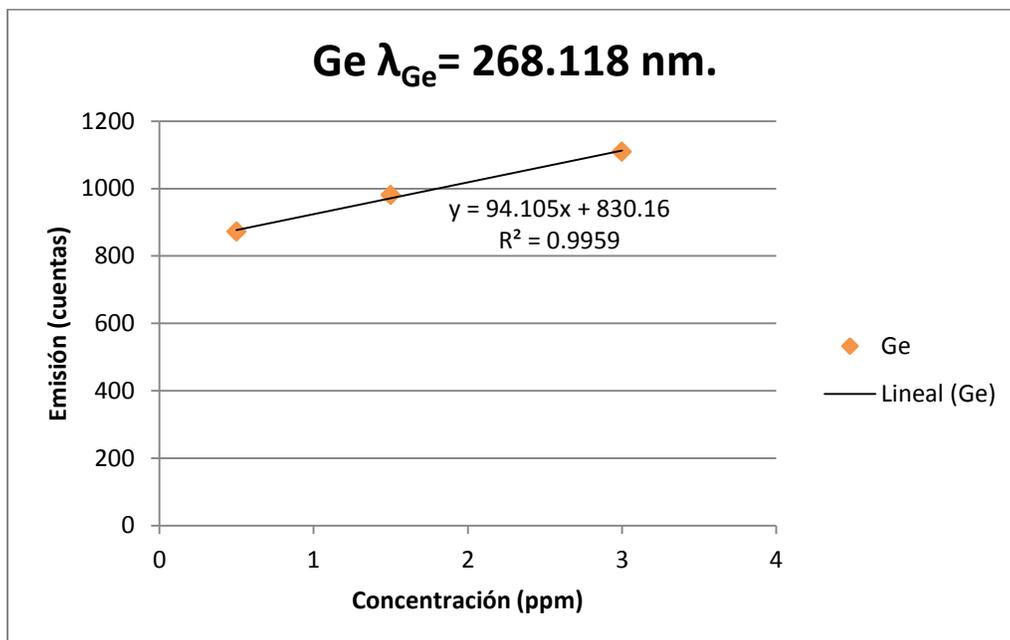


Figura 27. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la tercera serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

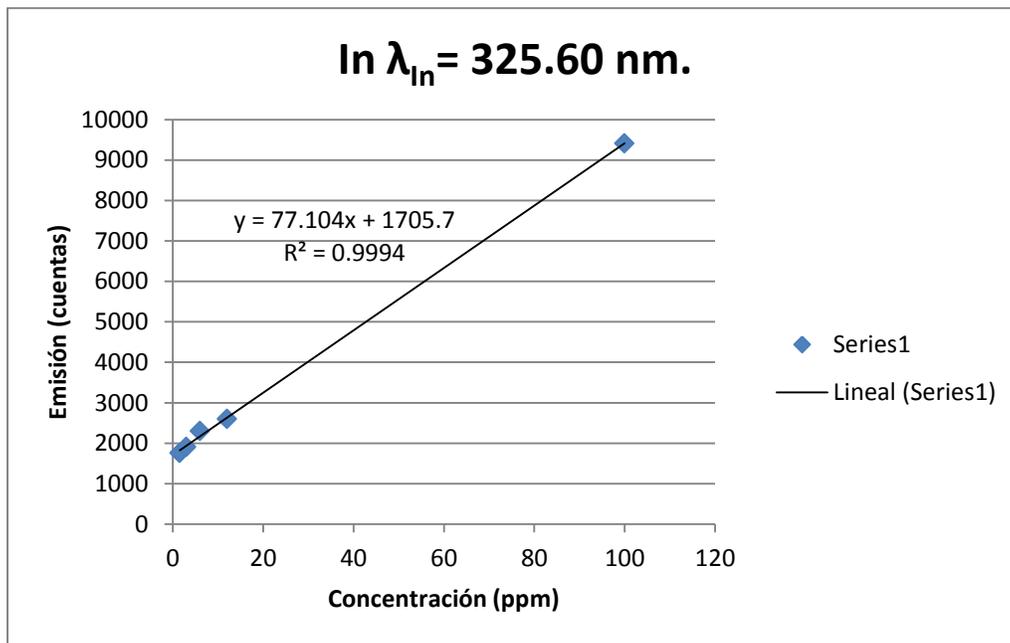


Figura 28. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, trazadas para la tercera serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

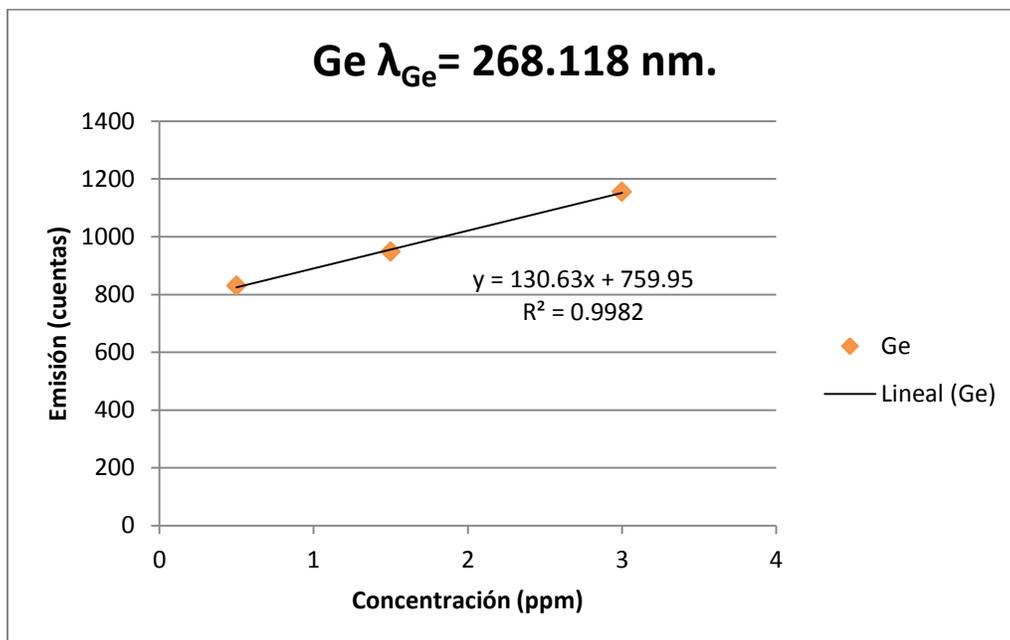


Figura 29. Curva de calibración de germanio y ecuación de la recta, trazadas para la cuarta serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

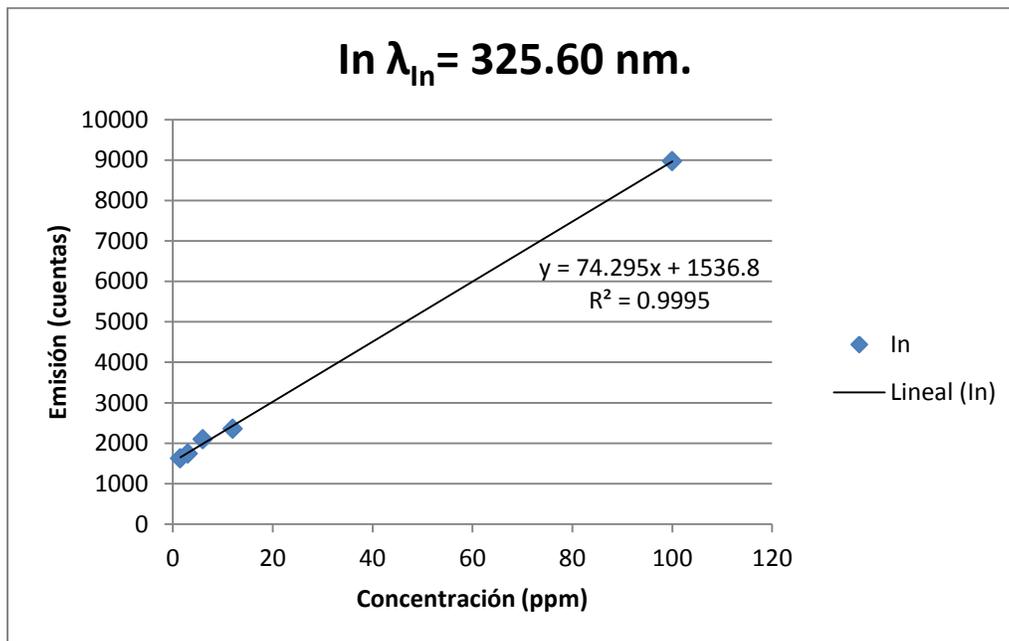


Figura 30. Curva de calibración de indio y ecuación de la recta, trazadas para la cuarta serie de muestras, con datos del equipo de ICP.

En las Figuras 27 y 29 se realizó un ajuste de sólo tres puntos para obtener la ecuación de la recta, ya que resultados de emisión obtenidos para las muestras leídas en esas series se encontraban sólo en ese intervalo, por lo que se cambió el rango dinámico de trabajo.

5.3. Lixiviación

Tabla 4. Resultados del análisis químico por ICP de la muestra inicial (Ley del jale).

Elemento	Concentración (mg /g jarosita)	Concentración (ppm)	SD
Ge	0.155	154.712	0.715
In	0.423	423.178	0.170

Tabla 5. Análisis químico de la muestra entregada, proporcionado por IMMSA. (Ley de jarosita)

Elemento	Concentración (% ton)	Concentración (ppm)
Fe	28.6	286000
Zn	9.1	91000
Cu	1.17	11700
Pb	0.93	9300
Cd	0.14	1400

Los resultados correspondientes a cada muestra de las pruebas de lixiviación previamente analizadas, fueron relacionados con las concentraciones iniciales obtenidas para germanio e indio, respectivamente, mostrados en la Tabla 4; para así obtener los porcentajes de extracción (Cálculos mostrados en el Anexo 8.1.

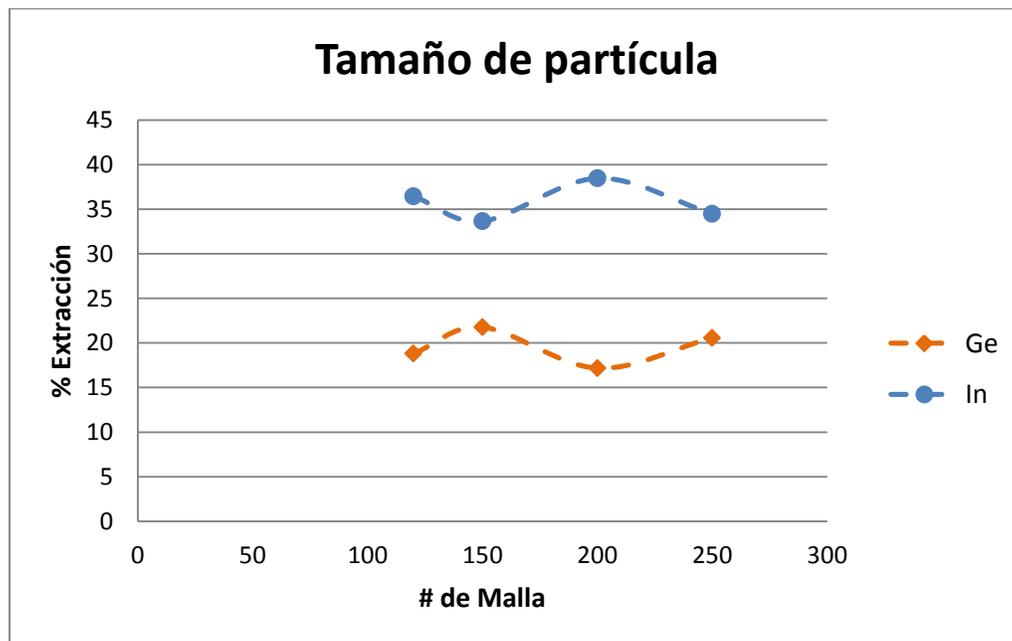


Figura 31. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de lixiviación llevado a cabo con 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a una concentración de 300 g/L, adicionando 13% de KMnO₄, a 90°C, durante 4 h.



Se observa en la Figura 31 que durante la lixiviación de jarosita clasificada a diferentes tamaños de partícula, se obtienen mayores porcentajes de extracción para indio (de 33% hasta 38%) que para germanio (de 17% a 22%). En ambos casos el porcentaje de extracción no varía sensiblemente en el intervalo de tamaños de partícula estudiado; además se realizó un experimento con muestra no clasificada, resultando una extracción de Ge de 22% y para In cercana al 37%; esto indica que ambos metales se encuentran en el tamaño óptimo (liberados), por lo que durante la reacción con los reactivos, la difusión del soluto se lleva a cabo sin dificultades, de esta manera se sabe que no es necesario realizar una reducción de tamaño de partícula, es por esto que para posteriores experimentos se utilizó jarosita sin clasificar.

Al realizar los análisis de las muestras obtenidas en los experimentos de tamaño de partícula, éstas no fueron sometidas a un cambio de matriz (de SO_4^{2-} a NO_3^-) es por esto que los valores adquiridos son mayores a los demás.

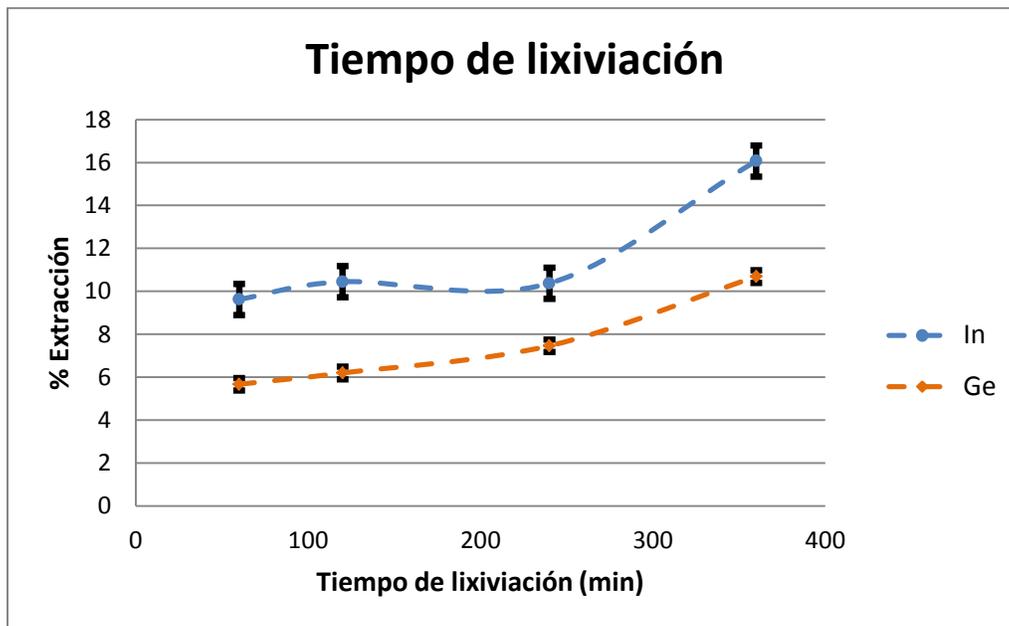


Figura 32. Efecto del tiempo de lixiviación con las siguientes condiciones durante la experimentación: 50 g de jarosita, 300 mL de H_2SO_4 a 300 g/L, 13% de $KMnO_4$, a $90^\circ C$.

En las pruebas a diversos tiempos de lixiviación, desde 60 hasta 360 minutos; durante 360 minutos se logra una mayor lixiviación de Ge (11% de extracción) y de In (16% de extracción). Se observa en la Figura 32, que si se incrementa aún más el tiempo de lixiviación, aumenta mínimamente la recuperación de ambos metales. Es posible que la concentración de los metales en solución a largo tiempo se incremente debido a la disminución del volumen de la solución en el reactor, por la toma de muestras; es importante mencionar que en un proceso industrial calentar a $90^\circ C$ por 6 horas para obtener sólo un poco más del material de valor no resulta rentable, es por esto que sólo se toman en cuenta los primeros 3 puntos de la gráfica, los cuales a su vez presentan una tendencia casi lineal para ambos metales, de ahí se estima que el tiempo de lixiviación óptimo se encuentra entre 60 y 90 minutos, lo que significa que bajo estas condiciones la reacción de la jarosita con los reactivos se ha llevado a cabo completamente.

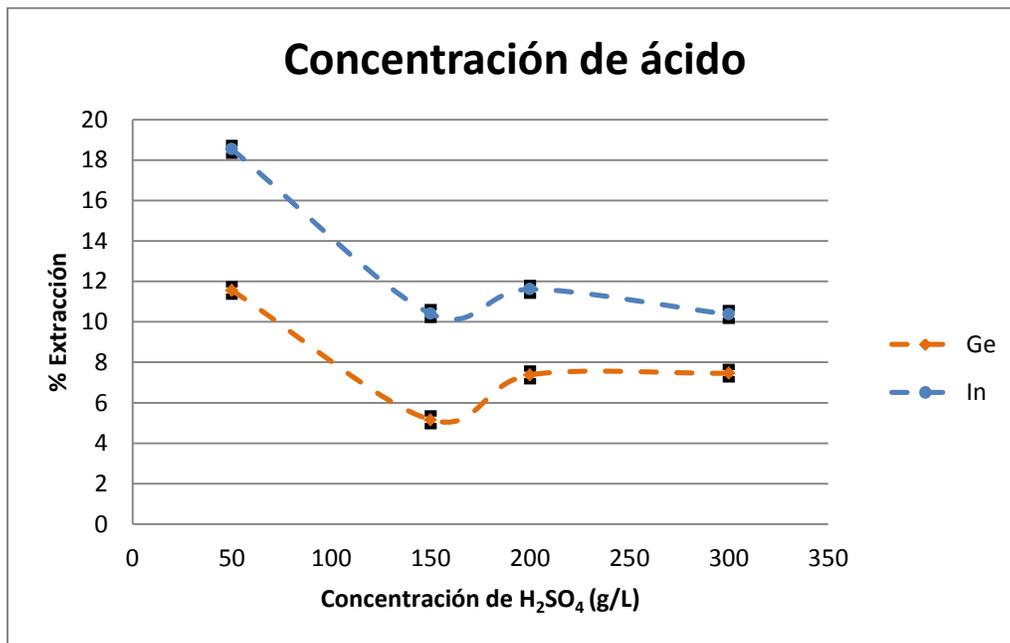


Figura 33. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la extracción bajo las siguientes condiciones de experimentación: 50 g de jarosita, 13% de KMnO₄, 90°C, 4 horas.

Durante las pruebas de lixiviación con diferentes concentraciones de ácido, se obtuvo que con una concentración de 50 g/L, el indio y germanio extraído es de 18.5 y 11.5 % respectivamente, siendo éstas las mayores recuperaciones alcanzadas en este experimento. En la Figura 33 se observa que al incrementarse la concentración del ácido, disminuye la cantidad lixiviada de ambos metales; sin embargo, después de los 150 g/L de ácido sulfúrico se incrementa un poco, pero al llegar a los 200 g/L de ácido se mantiene constante el porcentaje de extracción; de esto puede inferirse que el indio y germanio a estas condiciones requieren de estar con el menor estado de oxidación para disolverse, tal como se encuentran en el residuo de jarosita, además de que. cationes con menor carga (1⁺ y 2⁺) presentan una mejor afinidad (fuerza iónica) por los aniones (SO₄²⁻), mismos que al encontrarse en mayor concentración que los cationes limitan la disolución de In y Ge, ya que el ácido sulfúrico también presenta un comportamiento oxidante.

Asimismo, como se muestra en los diagramas de Pourbaix (Anexo 8.2, Figuras 39 y 40), la zona de predominancia de cationes de In y Ge con su menor valencia se encuentra a valores de pH ácido y a potenciales de equilibrio menores a cero (negativos).

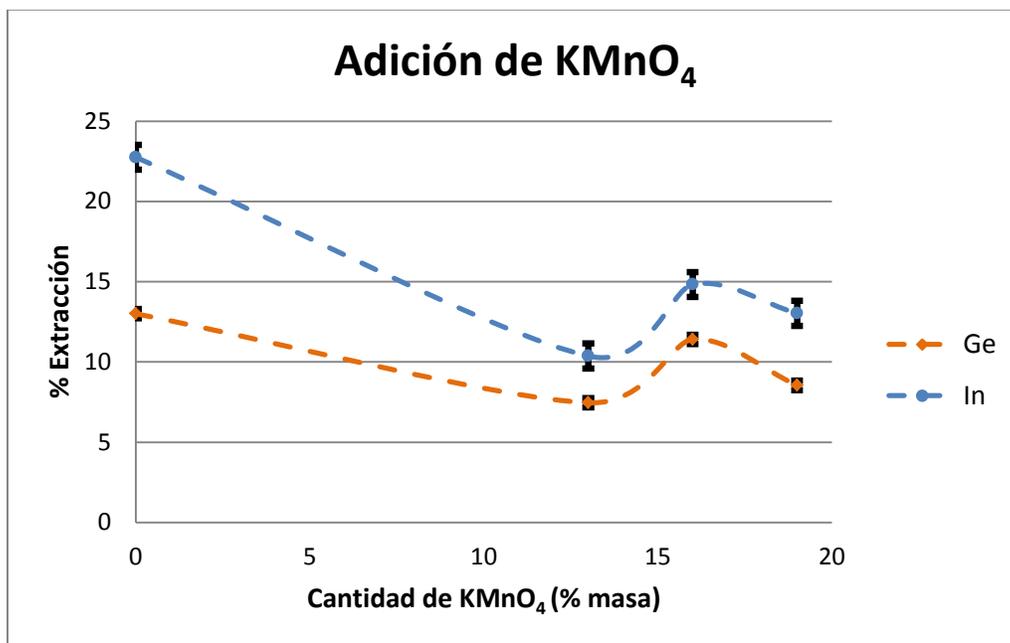


Figura 34. Influencia de la adición de KMnO_4 en el proceso de lixiviación, bajo las siguientes condiciones: 50 g de jarosita, 300 mL de H_2SO_4 a 300 g/L, 90°C, 4 horas.

En la Figura 34 donde se grafica el porcentaje de extracción de Ge e In en función del porcentaje de permanganato de potasio adicionado, se observa que el porcentaje de lixiviación de ambos elementos disminuye al incrementarse el porcentaje de adición de éste agente oxidante. Los incrementos de extracción de Ge e In con 0% de concentración de permanganato son de 13% y 22.7% respectivamente, en comparación con los de 11.5% de Ge y 18.5% de In mostrados en la Figura 33, cuyas condiciones de experimentación son las mismas, muestran el efecto negativo del permanganato en la lixiviación a diferencia de lo

afirmado por Li Cunxiong *et al* (2011); ya que como se mencionó anteriormente, elevar el estado de oxidación de In y Ge no es favorable para su disolución, además de que el KMnO_4 reacciona con el Fe presente en la solución, formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que es un coloide de difícil filtración y que además puede atrapar en su matriz iones de interés.



Debido a estos resultados, para algunos experimentos se evitó la adición de KMnO_4 . Cabe destacar que al adicionar KMnO_4 , las soluciones obtenidas presentaban una coloración púrpura o café muy oscuro dependiendo del tiempo transcurrido y de la concentración del ácido; es decir, que el permanganato cumplía o no su función de oxidar (Fe) y reducir al Mn. Y de lo contrario, al no adicionar KMnO_4 , las soluciones no presentaban esa coloración y además quedaba en el fondo del matraz y aglomerado en el agitador magnético una pequeña cantidad de polvo negro (Figura 35) que se trata de un óxido de hierro (Fe_3O_4).



Figura 35. Óxido de hierro (Fe_2O_3) obtenido durante la lixiviación sin KMnO_4 .

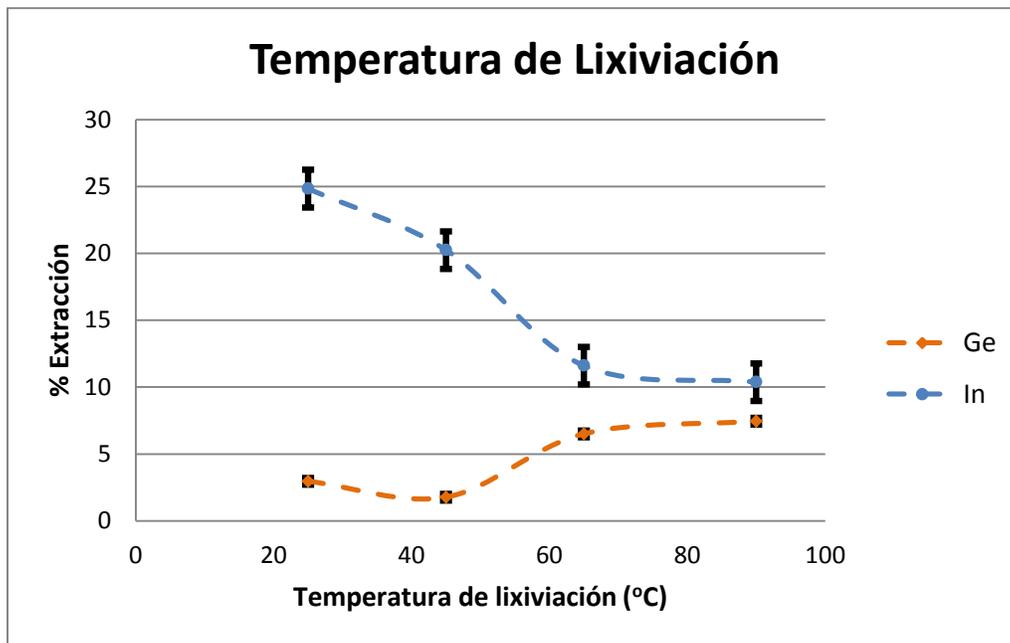
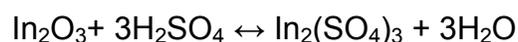


Figura 36. Influencia de la temperatura de lixiviación bajo las siguientes condiciones experimentales: 50 g de jarosita, 300 mL de H₂SO₄ a 300 g/L, 13% de KMnO₄, durante 4 horas.

Se determinó también la temperatura óptima de lixiviación, la cual resultó ser de 60°C para germanio y 25°C para In, bajo las condiciones empleadas en dichos experimentos. Como se observa en la gráfica de la Figura 36, la extracción de germanio se incrementa de 25 a 60°C y después permanece constante, este comportamiento se debe a la baja solubilidad del compuesto de germanio; en el caso del indio la mayor extracción se obtuvo a 25°C y después la extracción decrece. Se puede deducir que de acuerdo al comportamiento que presentan ambos metales en éste experimento, la reacción del compuesto de Ge formado es menos exotérmica que la reacción de formación del compuesto de indio.

Se infiere que durante la lixiviación, los compuestos formados son:



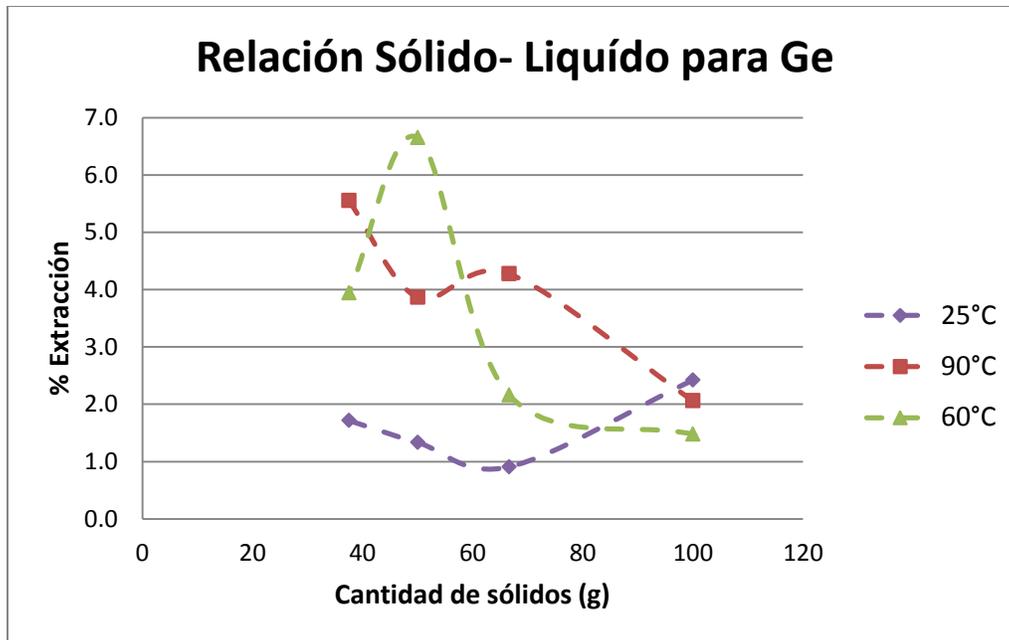


Figura 37. Efecto de la relación sólido-líquido en la extracción de Ge con las siguientes condiciones experimentales: 50 g de jarosita, 300 mL de H_2SO_4 a 50 g/L, durante 1.5 h, a las diversas temperaturas mostradas.

Las gráficas de las Figuras 37 y 38 tienen como objetivo mostrar la variación de la cantidad de sólidos con respecto a la recuperación de germanio e indio, respectivamente, a 3 diferentes temperaturas, sin adicionar permanganato y con una baja concentración de ácido (50 g/L). Se observa que para el caso de germanio la mejor recuperación se obtuvo con 50 g de jarosita, a una temperatura de 60°C; para indio se observa un comportamiento muy similar a 60 y 90°C, pero es importante señalar que la cantidad de jarosita adicionada no debe sobrepasar los 60 g; debido a la baja acidez las recuperaciones son pequeñas, ya que como se mencionó anteriormente, la concentración de aniones sulfato es importante durante la disolución de los cationes In y Ge, que en este caso, es insuficiente.

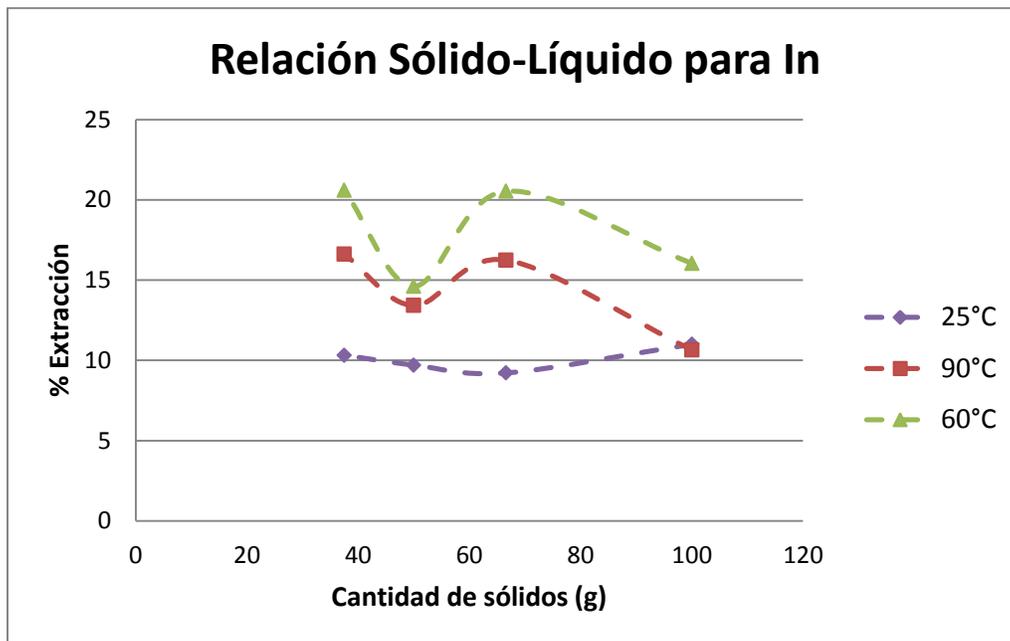


Figura 38. Efecto de la relación sólido-líquido en la extracción de In con las siguientes condiciones experimentales: 50 g de jarosita, 300 mL de H_2SO_4 a 50 g/L, durante 1.5 h, a las diversas temperaturas mostradas.

5.4. Intercambio iónico

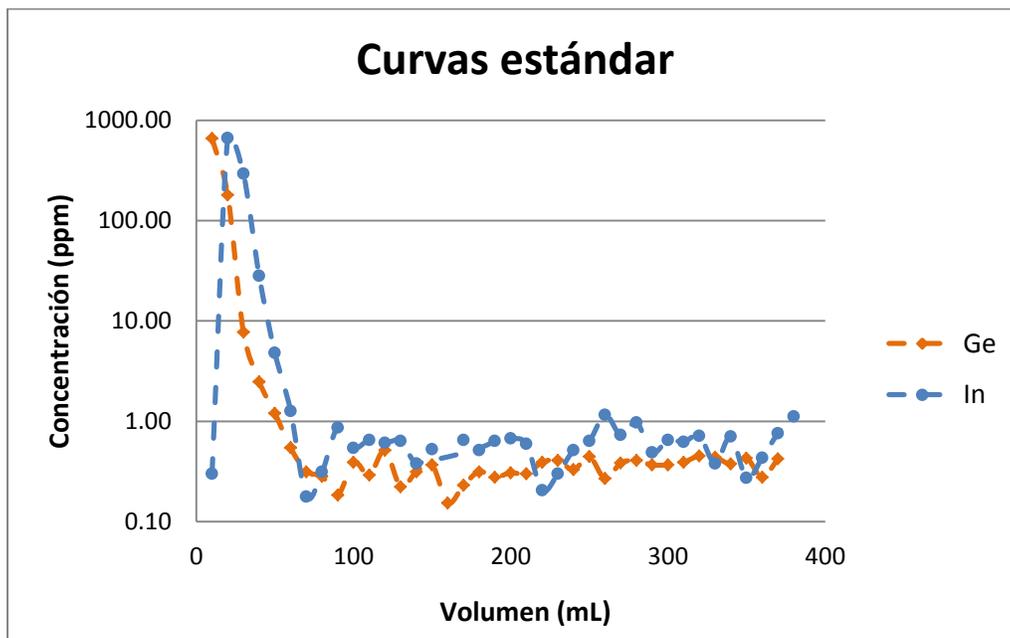


Figura 39. Curva estándar de In y Ge para la recuperación por intercambio iónico.



En la Figura 39 se muestran los resultados de la prueba parcial para la recuperación de indio y germanio, mismos que se encuentran en el rango de extracción de las resinas utilizadas, por lo que se concluye es apropiado su uso para el proceso de recuperación de indio y germanio.

En esta grafica se observa una mayor separación con los primeros 90 mL del eluyente usado, lo que es bueno ya que se reduce el consumo de reactivos. Dadas las pruebas realizadas se debe considerar hacer una variación respecto al número de platos teóricos de la columna, esto es incrementar la longitud de la columna para obtener una separación más definida y selectiva de los componentes; tomando en cuenta también, que la presencia de Fe y Cu puede intervenir durante la extracción, ya que esta resina bajo las condiciones empleadas puede extraer otros elementos.

Escala de extracción de algunos elementos con la resina AG 50W-X8 malla 200-400: REEs > Ba > Sr > Cr > Ca > Ni > Co > Fe > Mn > Mg > Cu > V > P > K > Na > Al > Ti.



CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.



6.1. Conclusiones

- En éste trabajo experimental se encontraron relativamente bajas recuperaciones (13% de Ge y 22% de In) de germanio y de indio en solución de ácido sulfúrico, sin embargo, se afirma que es posible lixiviar ambos metales.
- A diferencia de lo sugerido en la literatura, no es necesario adicionar permanganato de potasio durante la concentración de indio y germanio, ya que disminuye el porcentaje de recuperación de ambos elementos, al reaccionar con el Fe presente en la jarosita, formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que puede atrapar en su matriz a los iones de interés.
- El compuesto de germanio formado ($\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$), es menos soluble en solución ácida que el compuesto formado de indio ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$); además de que la jarosita contiene un porcentaje de Ley mayor de indio que de germanio.

6.2. Recomendaciones

- ✓ Estudiar una segunda etapa de lixiviación del residuo obtenido (agotativos), para extraer la mayor cantidad posible de ambos metales.
- ✓ Realizar otro tipo de caracterización física y química de la jarosita y la solución lixiviada, ya que con los métodos empleados en este trabajo no fue posible detectar fases de los elementos estudiados que permitan la recuperación eficaz del germanio y del indio.
- ✓ Optimizar los parámetros para la separación en la resina de intercambio iónico; como variar la longitud de columna y el pH del eluyente.



CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.



7. Referencias

1. Stuhlpfarrer, P.; Luidold, S.; Antrekowitsch, H.; *Recycling Potential of Special Metals like Indium, Gallium and Germanium*. European Metallurgical Conference 2013, Weimar, Alemania,, 1249-1261.
2. European Commission Enterprise and Industry (2012). Internet: <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b-en.pdf> (acceso 26-05-2014).
3. SMG Indium Resources (2012). Internet: <http://www.smg-indium.com/Market.html>
4. Li Cunxiong; Wei Chang; Xu Honsheng; Deng Zhigan; Liao Jiqiang; Li Xingbin; *Extraction of Indium and Germanium from Zinc Plant Residues*. European Metallurgical Conference 2011, V. 2, 433-439.
5. Niederschlag, Elke; Stelter, Michael; *145 years with Indium- a Metal for the future?*. ERZMETALL 62, 2009 No. 1, 17-22.
6. Juárez S. Faustino; *Tratamiento de Residuos Mineros*: Internet: <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/FJS.pdf> (acceso 21-10-2014).
7. Cortinas De Nava, C.; *Manejo de los relaves o jales mineros*. 2008; Instituto Nacional de Ecología (INE). Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del INE. Internet: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetitas/155/cortinas.html> (acceso 21-10-2014).
8. Martínez Nieto, José; Llorente Gómez, Emilio; *Minería Química*, 1991. IGME. Internet: <http://books.google.es/books?id=29xW6aOhcXgC&printsec=frontcover&dq=inauthor:%22JOSE+AUTOR+MARTINEZ+NIETO%22&hl=es&sa=X&ei=PStwVlrjKoWqNtiZhOAO&ved=0CCIQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false> (acceso: 22-10-2014).



9. Varios autores; Lixiviación; Universidad Autónoma Metropolitana. Internet: http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/lixiv_introd.pdf (acceso 22-10-2014).
10. Varios autores; Hidrometalurgia; Universidad de Atacama. Internet: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf> (acceso 27-10-2014).
11. Hampel, Clifford. *Rare Metals Handbook*. 2nd Edition. Ed. Krieger. 1971. 188-197, 220-237.
12. Marcel Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers. Cebelcor. 1974. 436-442, 464-474.
13. Contreras Ordaz, Guadalupe. *Estudio de los parámetros para la precipitación del hierro de soluciones que serán tratadas en el proceso pirohidro-electrometalúrgico del zinc*. 1986. 16-35.
14. M. Kul, Y. Topkaya; *Recovery of Germanium and Other Valuable Metals from Zinc Plant Residues*. Hydrometallurgy 92 (2008), 87-94.
15. Langner, Bernd; *Metals Lexicon*. 2nd Edition; Aurubis AG. 2012. 36, 37, 41, 42.
16. Kirk, Othmer. *Enciclopedia Temática de Química*. Tomo 3. Ed. Ciencia y Técnica. 2005. 748, 802.
17. Merk Millipore, Water in the laboratory: Internet: <https://www.emdmillipore.com/MX/es/water-purification/learning-centers/tutorial/grades/eSqB.qB.3IUAAAFAcqIkiQz8,nav> (acceso: 09-01-2015).
18. Varios Autores. Instituto de Catálisis y Petroquímica; *Espectroscopía de Emisión Atómica ICP-OES*; Internet: http://www.icp.csic.es/archivos/uapoyo/Castellano/Descripcion_tecnicas/Descripcion%20ICP.pdf (acceso: 09-01-2015)



-
- 19.** Soria Juárez, Ricardo; *Aplicación de la Técnica Analítica de Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma*.
Internet: <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/60%20Apkicaci%C3%B3n%20de%20la%20t%C3%A9cnica.pdf> (acceso: 09-01-2015)
- 20.** US Patents (2014): <http://www.google.com/patents/CN103509948A?cl=en>
- 21.** US Patents (2014): <http://www.google.com/patents/CN103882228A?cl=en>



CAPÍTULO 8.

ANEXOS.



8.1. Cálculos realizados para los resultados.

Cálculos realizados para obtener los resultados con los valores generados por el equipo de ICP.

- a) De las curvas de calibración se generó una ecuación de la recta, de la forma $y=mx+b$, donde “y” representa la emisión (cuentas) de la muestra y “x” la concentración de la muestra en ppm; de la ecuación lograda se despejó “x” para obtener la concentración del analito en la muestra.

Ejemplo

De la Figura 21 $y=152.47x+789.25$; despejando $x = \frac{y-789.25}{152.47}$

Si se leyeron 3008 cuentas, se sustituyó dicho valor en “y” para obtener la concentración en mg/L:

$$x = \frac{3008 - 789.25}{152.47} = 14.552 \frac{mg}{L} \text{ o } ppm$$

- b) Para obtener la concentración real de la muestra; es decir, la concentración de analito en la cantidad de muestra analizada; se realizó lo siguiente:

$$\text{Concentración Real } \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{\text{Concentración calculada (mg/L)} * \text{Volumen de muestra (L)}}{\text{Cantidad de muestra (g)}}$$

Ejemplo (continuación)

Al preparar la muestra se aforó el matraz a 100 mL y la muestra inicial lixiviada fue de 50 g.

$$\text{Concentración real} = \frac{(14.552) * (0.1L)}{50} = \frac{0.029 \text{ mg Ge}}{g \text{ jarosita}}$$



c) Por último se obtuvo la concentración en ppm de la siguiente manera.

$$\frac{0.029 \text{ mg Ge}}{\text{g jarosita}} * \left(\frac{1 \text{ g Ge}}{1000 \text{ mg Ge}} \right) * \left(\frac{1000 \text{ g jarosita}}{1 \text{ Kg jarosita}} \right) * \left(\frac{1000 \text{ Kg jarosita}}{1 \text{ ton jarosita}} \right)$$
$$= 29.1 \frac{\text{g Ge}}{\text{ton jarosita}} \text{ o ppm}$$

8.2. Diagramas de Pourbaix

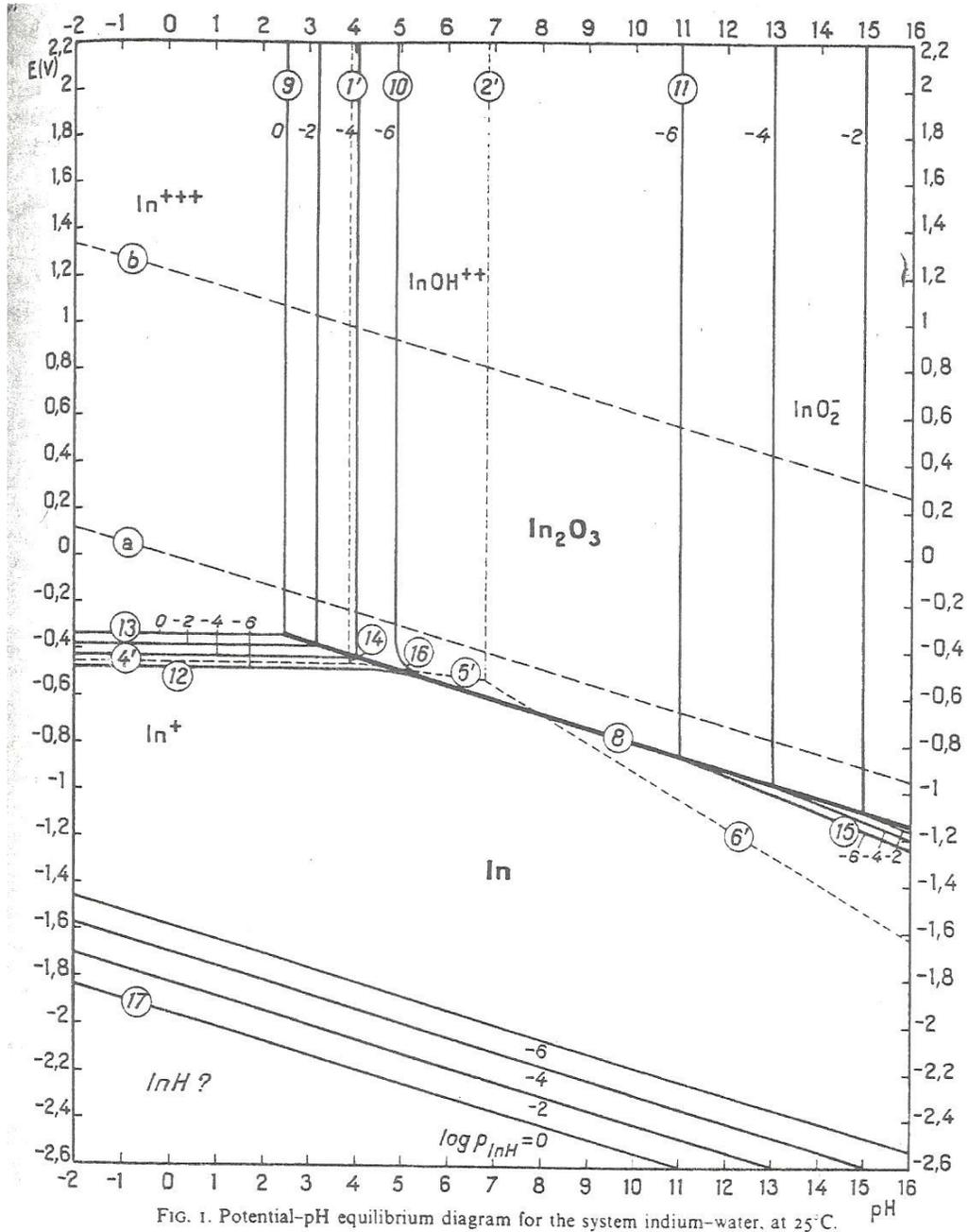


Figura 39. Diagrama de Pourbaix (equilibrio de potencial- pH) del sistema indio-agua a 25°C.

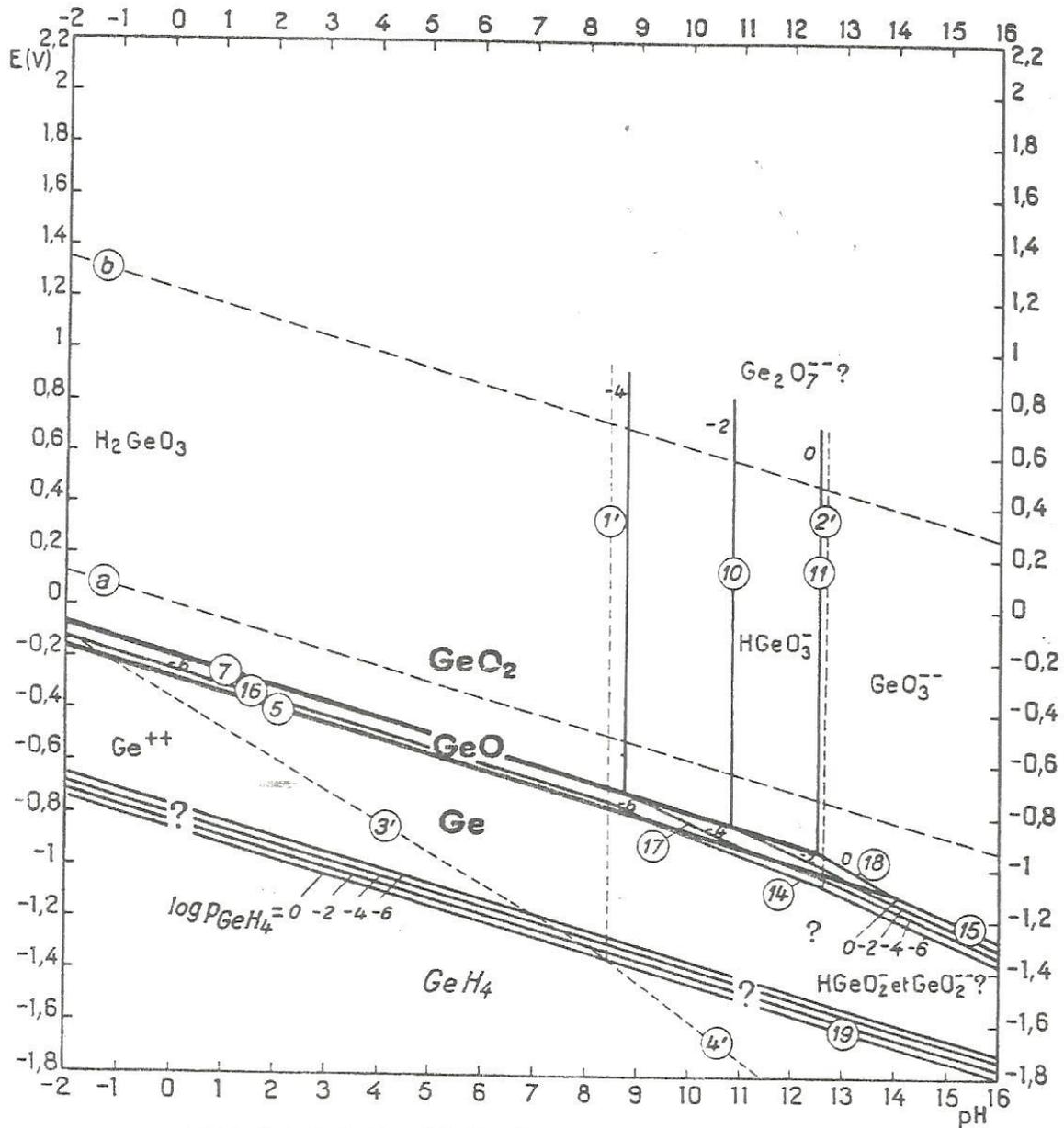


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system germanium-water, at 25°C. (Considering brown hydrated GeO and quadratic GeO₂.)

Figura 40. Diagrama de Pourbaix (equilibrio de potencial- pH) del sistema germanio-agua a 25°C.



Tabla 6. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 23 y 24).

Concentración (ppm)	Emisión de Ge	Emisión de In
0	780	1502
0.5	860	1628
1.5	1020	1626
3	1232	1759
6	1655	1870
12	2702	2304
100	16030	7569

Tabla 7. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 25 y 26).

Concentración (ppm)	Emisión de Ge	Emisión de In
0	1027	1756
1.5	1072	1820
3	1246	1892
6	1680	2035
12	2644	2354
100	14854	8036



Tabla 8. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 25 y 26).

Concentración (ppm)	Emisión de Ge	Emisión de In
0	809	1642
0.5	872	-
1.5	980	1755
3	1109	1905
6	1343	2301
12	2046	2599
100	-	9414

Tabla 9. Resultados de la curva de calibración obtenidos del equipo de ICP para In y Ge (Ver Figuras 27 y 28).

Concentración (ppm)	Emisión de Ge	Emisión de In
0	736	1562
0.5	830	-
1.5	948	1622
3	1155	1740
6	1433	2098
12	2148	2356
100	-	8969



Tabla 10. Resultados de Ge e In obtenidos durante el estudio del tamaño de partícula en la lixiviación.

# Malla	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Concentración Ge (ppm)	% Extracción Ge	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Concentración In (ppm)	% Extracción In
120	0.029	29.104	18.812	0.154	154.288	36.459
150	0.034	33.669	21.762	0.142	142.429	33.657
200	0.027	26.572	17.175	0.163	162.758	38.461
250	0.032	31.832	20.575	0.146	145.983	34.497
Sin clasificar	0.035	34.640	22.390	0.156	155.816	36.820

Tabla 11. Resultados de Ge e In obtenidos durante el estudio del tiempo de lixiviación.

Tiempo de Lix. (hr)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	% Extracción Ge	SD	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
60	0.009	8.769	5.668	0.219	0.041	40.729	9.625	0.418
120	0.010	9.584	6.195	0.185	0.044	44.196	10.444	1.256
240	0.012	11.543	7.461	0.442	0.044	43.894	10.373	0.581
360	0.017	16.532	10.686	0.318	0.068	68.009	16.071	0.652



Tabla 6. Resultados de Ge e In durante el estudio de la concentración de ácido sulfúrico, obtenidos en la lixiviación.

Conc. de H ₂ SO ₄ (g/L)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	% Extracción Ge	SD	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
50	0.018	17.876	11.554	0.298	0.078	78.433	18.534	0.082
150	0.008	7.983	5.160	0.213	0.044	44.045	10.408	0.065
200	0.011	11.414	7.378	0.286	0.049	49.139	11.612	0.527
300	0.012	11.543	7.461	0.442	0.044	43.894	10.373	0.581

Tabla 7. Resultados de Ge e In durante el estudio de la adición de permanganato de potasio, obtenidos en la lixiviación.

Adición de KMnO ₄ (%)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	SD	% Extracción Ge	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
0	0.020	20.120	0.328	13.005	0.096	96.283	22.752	1.676
13	0.012	11.543	0.442	7.461	0.044	43.894	10.373	0.581
16	0.018	17.647	0.351	11.406	0.063	62.734	14.824	0.636
19	0.013	13.215	0.045	8.542	0.055	55.138	13.029	0.221



Tabla 8. Resultados de Ge e In durante el estudio de la temperatura, obtenidos en la lixiviación.

Temperatura (°C)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	% Extracción Ge	SD	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
25	0.005	4.581	2.961	0.262	0.105	105.115	24.840	1.078
45	0.003	2.751	1.778	0.110	0.086	85.673	20.245	1.901
65	0.010	10.070	6.509	0.187	0.049	49.109	11.605	0.071
90	0.012	11.543	7.461	0.442	0.044	43.894	10.373	0.581

Tabla 12. Resultados de Ge e In obtenidos en el proceso de lixiviación con el estudio de la relación sólido- líquido a 25°C.

Relación S-L a 25°C (g/300 mL)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	% Extracción Ge	SD	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
37.5	0.002	1.716	1.109	1.129	0.010	10.317	2.438	0.175
50	0.001	1.333	0.861	1.610	0.010	9.709	2.294	0.620
66.6	0.001	0.909	0.587	1.403	0.009	9.217	2.178	0.398
100	0.002	2.421	1.565	1.109	0.011	11.002	2.600	0.565



Tabla 13. Resultados de Ge e In obtenidos en el proceso de lixiviación con el estudio de la relación sólido- líquido a 60°C.

Relación S-L a 60°C (g/300 mL)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	% Extracción Ge	SD	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
37.5	0.004	3.941	2.547	1.134	0.021	20.610	4.870	0.567
50	0.007	6.649	4.298	1.201	0.015	14.611	3.453	0.674
66.6	0.002	2.162	1.397	0.632	0.021	20.537	4.853	0.452
100	0.001	1.478	0.955	0.691	0.016	16.047	3.792	0.653

Tabla 14. Resultados de Ge e In obtenidos en el proceso de lixiviación con el estudio de la relación sólido- líquido a 90°C.

Relación S-L a 90°C (g/300 mL)	Concentración Ge (mg Ge/ g jarosita)	Conc. Ge (ppm)	% Extracción Ge	SD	Concentración In (mg In/ g jarosita)	Conc. In (ppm)	% Extracción In	SD
37.5	0.006	5.550	3.587	0.644	0.017	16.611	3.925	0.539
50	0.004	3.865	2.498	0.591	0.013	13.418	3.171	0.321
66.6	0.004	4.274	2.762	1.209	0.016	16.247	3.839	0.613
100	0.002	2.060	1.331	3.279	0.011	10.652	2.517	0.137



Tabla 15. Concentración de Ge de las muestras obtenidas durante el proceso de intercambio iónico.

Muestra	Volumen (mL)	Concentración (ppm)	Muestra	Volumen (mL)	Concentración (ppm)
1	10	658.61	19	200	0.31
2	20	179.78	20	210	0.30
3	30	7.72	22	220	0.39
4	40	2.48	23	230	0.41
5	50	1.20	24	240	0.33
6	60	0.54	25	250	0.44
7	70	0.31	26	260	0.27
8	80	0.28	27	270	0.38
9	90	0.18	28	280	0.41
10	100	0.39	29	290	0.37
10	110	0.29	31	300	0.37
11	120	0.51	32	310	0.39
12	130	0.22	33	320	0.45
13	140	0.31	34	330	0.44
14	150	0.37	35	340	0.38
15	160	0.15	36	350	0.43
16	170	0.23	37	360	0.28
17	180	0.31	38	370	0.42
18	190	0.28			



Tabla 16. Concentración de In de las muestras obtenidas en el proceso de intercambio iónico.

Muestra	Volumen (mL)	Concentración (ppm)	Muestra	Volumen (mL)	Concentración (ppm)
1	10	0.30	20	210	0.59
2	20	662.79	21	220	0.20
3	30	293.35	22	230	0.30
4	40	28.19	23	240	0.51
5	50	4.81	24	250	0.64
6	60	1.27	25	260	1.16
7	70	0.18	26	270	0.73
8	80	0.31	27	280	0.97
9	90	0.86	28	290	0.49
10	100	0.54	29	300	0.65
11	110	0.65	30	310	0.62
12	120	0.61	31	320	0.72
13	130	0.64	32	330	0.38
14	140	0.38	33	340	0.70
15	150	0.53	34	350	0.27
16	170	0.65	35	360	0.43
17	180	0.51	36	370	0.76
18	190	0.64	37	380	1.12
19	200	0.68			