



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EXTRACCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL ELEMENTO ESTRATÉGICO GALIO A
PARTIR DE JALES MINEROS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

QUÍMICA KAREN YOLANDA MACÍAS MACÍAS

**TUTOR: DRA. AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, NOVIEMBRE, 2017



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EXTRACCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL ELEMENTO ESTRATÉGICO
GALIO A PARTIR DE JALES MINEROS**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

QUÍMICA KAREN YOLANDA MACÍAS MACÍAS



**Posgrado
Ciencias
Químicas**

Ciudad de México, México. NOVIEMBRE, 2017

JURADO

PRESIDENTE	Dra. María del Carmen Durán Domínguez
VOCAL	Dr. José Luz González Chávez
VOCAL	Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
VOCAL	Dra. Rosa María Gómez Espinosa
SECRETARIO	Dr. Francisco Martín Romero

Tutor principal

Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez

Sustentante

Química Karen Yolanda Macías Macías

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL PROYECTO

Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

Participación en el *VII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (VII CIDIQ)* 2016 en la UAM Azcapotzalco, Ciudad de México, con el proyecto “Caracterización de jales mineros para recuperación de elementos estratégicos (Ga, In, Ge y tierras raras)”.

Participación en el *XII Simposio Latinoamericano de Química Analítica y Ambiental (XII LASEAC)* 2017 en Manizales, Colombia, con el proyecto “Extracción y recuperación del elemento estratégico Ga a partir de residuos mineros”.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la formación académica brindada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado otorgada bajo el número de becario 583707 y número de CVU 696168.

Al proyecto PAPIIT IA1052616 con el título: "Extracción y recuperación de elementos estratégicos y tierras raras a partir de residuos mineros" por el apoyo otorgado.

A la Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez por dejarme trabajar en este proyecto, por todo su apoyo, consejos y comprensión durante la maestría, por ayudarme a desarrollarme tanto profesional como personalmente y por siempre creer en mí. La admiro mucho.

Al Dr. José Luz González Chávez por ser una parte importante en mi formación académica, por su asesoramiento, consejos y apoyo desde la licenciatura.

A los demás miembros del jurado: A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez, a la Dra. Rosa María Gómez Espinosa, al Dr. Francisco Martín Romero y al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por sus comentarios y correcciones.

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz, Jefa del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, por permitir el uso del equipo e instalaciones a su cargo.

A la Dra. Ofelia Morton, a la M. en C. Elizabeth Hernández y a la I.Q. Sara Ordóñez del Laboratorio de *ICP-MS* del Instituto de Geofísica por todo su apoyo en los análisis de las muestras.

A la M. en C. Raquel Domínguez Martínez del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental por su asesoramiento en los experimentos, por sus consejos, por su paciencia y sobre todo por su amistad.

DEDICATORIA

A mis padres Olivia Yolanda Macías y Arturo Macías y a mis hermanos Alan Macías y Arturo Macías por apoyarme en todo momento y aconsejarme en todo en la vida. Por hacerme siempre una mejor persona e impulsarme a superarme a mí misma cada día.

Al amor de mi vida Josué Hernández, por ser mi compañero de vida, por brindarme cariño y apoyo en todo momento, por darme los mejores consejos y por hacerme la mujer más feliz del mundo.

A mis compañeros de laboratorio: Tania Rico, Ricardo Robledo, Jorge de la Cruz, Thalía García y Leiny López por su amistad. A la Q.F.B. Reyna Roldán y a la M. en I. Zoila Fernández por todo su apoyo en el laboratorio.

DECLARATORIA

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.

Química Karen Yolanda Macías Macías

ÍNDICE

Lista de abreviaturas.....	i
Glosario.....	ii
Índice de tablas.....	iii
Índice de figuras	vi
Índice de gráficos.....	vii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo general.....	4
1.1.2 Objetivos particulares	4
1.2 Hipótesis	5
1.3 Justificación.....	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Elementos estratégicos	6
2.2 Jales mineros	10
2.3 Galio.....	11
2.3.1 Compuestos de Ga (III).....	13
2.3.2 Abundancia.....	13
2.3.3 Usos	15
2.3.4 Importancia económica	16
2.4 Hidrometalurgia.....	18
2.4.1 Lixiviaciones	20
2.4.2 Extracción por disolventes	23
2.4.2.1 Principios básicos de la extracción por disolventes	24
2.4.2.2 Componentes de la extracción por disolventes.....	27
2.4.2.3 Tipos de agentes extractantes.....	28

2.4.2.4 Fenómeno de sinergismo	34
2.4.3 Extracción de Ga	35
2.4.3.1 Extracción de Ga con fosfato de tributilo (<i>TBP</i>) a partir de disoluciones de HCl.....	37
2.4.3.2 Extracción de Ga con óxido de trioctilfosfina (<i>TOPO</i>) a partir de disoluciones de HCl.....	38
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 Preparación de muestras	40
3.2 Caracterización de muestras	40
3.2.1 Caracterización fisicoquímica	40
3.2.1.1 Medición de pH y conductividad eléctrica	40
3.2.2 Caracterización mineralógica.....	41
3.2.2.1 Determinación de porcentaje de tamaño de partícula.....	41
3.2.2.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX).....	41
3.2.3 Caracterización elemental.....	42
3.2.3.1 Análisis semi-cuantitativo por fluorescencia de rayos X (FRX)	42
3.2.3.2 Digestiones ácidas parciales asistidas por horno de microondas para análisis por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector óptico (<i>ICP-OES</i>) y de masas (<i>ICP-MS</i>).....	43
3.2.3.3 Análisis cuantitativo por activación de neutrones con digestión total de elementos y espectroscopía de masas (<i>INAA/TD-MS</i>).....	44
3.3 Pruebas de lixiviación.....	44
3.3.1 Efecto del tiempo de agitación	44
3.3.2 Efecto de la concentración del ácido lixivante (HCl)	47
3.3.3 Lixiviación ácida y reducción con SnCl ₂	47
3.3.3.1 Preparación de la disolución de SnCl ₂ .2H ₂ O 0.5 M.....	50
3.4 Pruebas de extracción por disolventes	50
3.4.1 Efecto del disolvente, proporción acuoso:orgánico y agente extractante	50

3.4.2 Efecto de extracciones secuenciales en dos etapas	53
3.4.3 Tiempo de equilibrio.....	54
3.4.4 Efecto del volumen de la disolución de lavado.....	54
3.4.5 Efecto del pH de la disolución de lavado y evaluación de la presencia de un agente complejante	55
3.4.6 Efecto del tipo de disolución de lavado (<i>stripping</i>).....	55
3.4.7 Evaluación del posible reciclaje del agente extractante <i>TBP</i>	56
3.5 Análisis estadístico de los resultados.....	56
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	57
4.1 Caracterización de muestras	57
4.1.1 Caracterización fisicoquímica	57
4.1.2 Caracterización mineralógica.....	58
4.1.3 Caracterización elemental.....	62
4.2 Pruebas de lixiviación.....	69
4.2.1 Efecto del tiempo de agitación	69
4.2.2 Efecto de la concentración del ácido lixivante (HCl)	78
4.2.3 Lixiviación ácida y reducción con SnCl ₂	80
4.3 Pruebas de extracción por disolventes	81
4.3.1 Efecto del disolvente, proporción acuosa:orgánica y agente extractante	81
4.3.1.1 Análisis del diseño de experimentos.....	86
4.3.2 Efecto de extracciones secuenciales en 2 etapas.....	91
4.3.3 Tiempo de equilibrio.....	94
4.3.4 Efecto del volumen de la disolución de lavado.....	99
4.3.5 Efecto del pH de la disolución de lavado y evaluación de la presencia de un agente complejante	100
4.3.6 Efecto del tipo de disolución de lavado (<i>stripping</i>).....	104
4.3.7 Evaluación del posible reciclaje del agente extractante fosfato de tributilo (<i>TBP</i>).....	107

4.3.8 Mecanismo de extracción	108
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	110
5.1 Conclusiones.....	110
5.2 Recomendaciones.....	111
ANEXO I: Técnicas de análisis y caracterización de muestras	113
ANEXO II: Resultados de microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX).....	123
ANEXO III: Difractogramas de rayos X	126
ANEXO IV: Aspectos estadísticos.....	129
ANEXO V: Resultados complementarios	132
ANEXO VI: Diseño de experimentos.....	142
ANEXO VII: Resultados de los productos lixiviados reducidos.....	143
ANEXO VIII: Espectros de infrarrojo (IR)	146
ANEXO IX: Procesos de obtención de minerales.....	149
ANEXO X: Disposición de los residuos producidos en esta investigación.....	151
BIBLIOGRAFÍA.....	152
Bibliografía de imágenes.....	170

Lista de abreviaturas

ANOVA	Análisis de varianza	LCD	Pantallas de cristal líquido, por sus siglas en inglés
ac:org	Acuoso:orgánico	L.D.	Límite de detección
bco	Blanco	LED	<i>Light emitting diode</i> , por sus siglas en inglés
bco ad	Blanco adicionado	lix	Lixiviado
bco ad red	Blanco adicionado reducido	lix red	Lixiviado reducido
bco lav	Blanco de lavado	M	Metal
bco red	Blanco reducido	[M] _{ac}	Metal en fase acuosa
Ben	Benceno	[M] _{org}	Metal en fase orgánica
CIGS	Cobre, indio, galio y selenio	MEB-EDX	Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X
CE	Conductividad eléctrica	pH	Potencial de hidrógeno
Conc.	Concentración	ppb	Partes por billón
d	Distancia entre dos iones	ppm	Partes por millón
D	Coeficiente de distribución de extracción	Prop	Proporción acuoso:orgánico
D _{Ga}	Coeficiente de distribución de extracción de Ga	r	Relación de volúmenes de la fase orgánica y acuosa
D _{Fe}	Coeficiente de distribución de extracción de Fe	RX	Rayos X
Dil	Diluyente	S	Coeficiente de distribución de re-extracción
DRX	Difracción de rayos X	S _{Ga}	Coeficiente de distribución de re-extracción de Ga
D _X y D _Y	Coeficientes de distribución de un metal X y un metal Y	S _{Fe}	Coeficiente de distribución de re-extracción de Fe
E	Potencial redox	STD	Estándar por sus siglas en inglés
ENH	Electrodo normal de hidrógeno	TBP	Fosfato de tributilo, por sus siglas en inglés
Ext	Agente extractante	TD	Digestión total, por sus siglas en inglés
F	Fuerza de atracción entre dos iones	Tol	Tolueno
FRX	Fluorescencia de rayos X	TOPO	Óxido de trioctilfosfina, por sus siglas en inglés
FS	Factor de separación	USD	Dólares estadounidenses
FS _{Ga/Fe}	Factor de separación de Ga y Fe	U.S.G.S.	<i>U.S. Geological Survey</i> , en inglés
FS _{X/Y}	Factor de separación de un metal X y un metal Y	Valor-P	Valor estadístico de probabilidad
Hex	Hexano	V _{ac}	Volumen fase acuosa
i	Coeficiente estequiométrico	V _{org}	Volumen fase orgánica
GI	Grados de libertad	V _{org} /V _{ac}	Cociente del volumen de fase orgánica entre el volumen de fase acuosa
ICP-MS	Espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas por sus siglas en inglés	X y Y	Metal X y metal Y
ICP-OES	Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente por sus siglas en inglés	Z ₊	Carga de un catión
INAA	Análisis instrumental de activación de neutrones por sus siglas en inglés	Z ₋	Carga de un anión
INAA/TD-MS	Análisis instrumental de activación de neutrones con digestión total y espectrometría de masas	% DER	Desviación estándar relativa, porcentaje
IR	Espectroscopía de infrarrojo	% DPR	Diferencia porcentual relativa, porcentaje
K _{ext}	Constante de equilibrio de extracción	% E	Porcentaje extraído en fase orgánica
K _{re-ext}	Constante de equilibrio de re-extracción		
L.C.	Límite de cuantificación		

Glosario

Conc. STD: Concentración de la disolución estándar de Fe, Ga y Lantánidos (10 µg/L), por sus siglas en inglés

“*Drift*” instrumental: Desviación de la respuesta de un equipo

Int STD: Intensidad de la disolución estándar de Fe, Ga y Lantánidos (10 µg/L), por sus siglas en inglés

Jal: Palabra de origen náhuatl que significa partículas muy finas o arenas, “xalli”

Prom int BCO: Promedio de la intensidad del blanco

Scrubbing: Lavado de impurezas de la fase orgánica

SD int BCO: Desviación estándar, por sus siglas en inglés, de la intensidad del blanco

Stripping: Lavado de fase orgánica cargada para la re-extracción del elemento de interés

Símbolos griegos

β_i = Constante global de formación de complejos

ϵ = Constante dieléctrica del agente diluyente

Φ_n = Fracción del soluto remanente en fase acuosa

Nota: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Lista de los “ <i>critical raw materials</i> ” o materiales estratégicos críticos en la Unión Europea (Modificado de European Commission, 2010).	8
Tabla 2.2. Demanda global de algunos elementos estratégicos o “ <i>critical raw materials</i> ” en el 2006 y su proyección en el 2030 con respecto a su producción en el 2006 (modificado de European Commission, 2010).....	8
Tabla 2.3. Consumo de Ga para productos de uso final en EE.UU. (Traducido de Jaskula, 2016)	16
Tabla 2.4. Producción primaria de In, Ga y Te y sus aplicaciones (Modificado de Iasnikov, 2011)	17
Tabla 2.5. Valores de porcentaje de extracción (% E) en función del coeficiente de distribución de extracción (D).....	25
Tabla 2.6. Ejemplo del cambio en el % E con la variación de la relación de volúmenes de la fase orgánica y acuosa (r).....	26
Tabla 2.7. Valores de constantes dieléctricas para hexano, benceno y tolueno.....	27
Tabla 2.8. Constantes de estabilidad de los cloro-complejos de Ga (III).	36
Tabla 3.1. Claves y sitios de procedencia de las muestras de jales mineros.	40
Tabla 3.2. Constantes globales de formación de complejos con cloruros.....	49
Tabla 3.3. Claves de las muestras en las fases acuosas y de lavado (<i>stripping</i>) según los agentes extractantes, diluyentes y la proporción acuosa:orgánica utilizados.	52
Tabla 3.4. Disoluciones acuosas de lavado de fase orgánica con diferentes valores de pH.	55
Tabla 3.5. Disoluciones acuosas de lavado de la fase orgánica.	56
Tabla 4.1. Muestras de jales mineros en estudio.	57
Tabla 4.2. Resultados de parámetros fisicoquímicos medidos de las muestras de jales mineros.....	58
Tabla 4.3. Contenido en porcentaje de diferentes tamaños de partícula presentes en 1 kg de cada muestra.	59
Tabla 4.4. Promedio de concentraciones de los 3 tamaños de partícula para los 5 jales por medio del análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	60
Tabla 4.5. Minerales presentes en las 5 muestras de jales mineros.	61
Tabla 4.6. Resultados semi-cuantitativos de metales por fluorescencia de rayos X (FRX) para 5 muestras en los 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c).	63

Tabla 4.7. Resultados cuantitativos por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (<i>ICP-OES</i> , por sus siglas en inglés): 5 muestras de jales mineros en dos tamaños de partícula (a y c).....	64
Tabla 4.8. Resultados de espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (<i>ICP-MS</i> , por sus siglas en inglés) para las 5 muestras en el tamaño de partícula más grande (a). Digestión parcial con HNO_3	66
Tabla 4.9. Resultados del análisis instrumental de activación de neutrones con digestión total y espectrometría de masas (<i>INAA/TD-MS</i> , por sus siglas en inglés) para las 5 muestras en el tamaño de partícula mayor a malla 100 (a). Digestión total con HNO_3 , HCl , HClO_4 , HF	67
Tabla 4.10. Resultados del análisis instrumental de activación de neutrones con digestión total y espectrometría de masas (<i>INAA/TD-MS</i> , por sus siglas en inglés) para la muestra de Michoacán (1271-13) en 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c).	68
Tabla 4.11. Resultados del análisis instrumental de activación de neutrones (<i>INAA</i> , por sus siglas en inglés) para la muestra de Taxco, Gro. 447-15 en 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c).	68
Tabla 4.12. Tiempos de agitación de la lixiviación con HCl 8 M del jal 1271-13.....	70
Tabla 4.13. Resultados del análisis de los lixiviados por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (<i>ICP-MS</i> , por sus siglas en inglés) con diferentes tiempos de agitación.....	70
Tabla 4.14. Cantidad de mg promedio de Fe y Ga lixiviado por kg de jal en función de los tiempos de agitación en horas.	71
Tabla 4.15. Cantidad de mg promedio de La, Ce y Nd lixiviado por kg de jal en función de los tiempos de agitación en horas.....	72
Tabla 4.16. Tiempos de agitación de la lixiviación del jal por duplicado para las dos disoluciones lixiviantes.....	74
Tabla 4.17. Resultados de las concentraciones de Fe y Ga en los lixiviados en mg/L y cantidad en mg por kg de jal.....	74
Tabla 4.18. Cantidades de Fe y Ga en mg por kg de jal para la lixiviación con HCl 8 M y su % de recuperación con respecto al contenido total (evaluados por el análisis instrumental de activación de neutrones con digestión total y espectrometría de masas, <i>INAA/TD-MS</i> , por sus siglas en inglés).	75
Tabla 4.19. Valor-P para las cantidades de Ga y Fe antes y después de 48 horas de agitación con HCl 8 M.....	76
Tabla 4.20. Cantidad de Fe y Ga lixiviado por kg de jal a las 48 horas de agitación con HCl 8 M en los dos estudios de tiempo de equilibrio y el valor estadístico de P.....	77
Tabla 4.21. Cantidades lixiviadas de Fe y Ga en mg por kg de jal para la lixiviación con $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 4 M y su % de recuperación con respecto al contenido total.....	77

Tabla 4.22. Cantidades en mg de Fe y Ga en los lixiviados por kg de jal con HCl con distinta molaridad.....	79
Tabla 4.23. Claves de los blancos y de los lixiviados reducidos y su contenido.....	82
Tabla 4.24. Resultados de las concentraciones iniciales de Fe, Ga, La, Ce y Nd en los 3 lotes de lixiviados reducidos antes de las extracciones (incluyen corrección de blancos y diluciones).	83
Tabla 4.25. Resultados de concentración de Fe, Ga, La, Ce y Nd en las fases de <i>stripping</i> para las 27 extracciones.	84
Tabla 4.26. Porcentajes de Fe, Ga, La, Ce y Nd extraídos con respecto a las cantidades iniciales en los lixiviados reducidos.....	85
Tabla 4.27. Factores y niveles a considerar para las variables de respuesta.....	86
Tabla 4.28. Análisis de varianza para datos de Ga extraído para los 3 factores (extractante, diluyente y proporción ac:org).	86
Tabla 4.29. Análisis de varianza para datos de Fe extraído para los 3 factores (extractante, diluyente y proporción ac:org).	88
Tabla 4.30. Porcentajes de otros metales extraídos en las fases de lavado de las 27 extracciones.	89
Tabla 4.31. Resultados de la concentración y porcentajes de extracción de Fe y Ga para las extracciones secuenciales.....	92
Tabla 4.32. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con extracciones sencillas y secuenciales en dos etapas.	92
Tabla 4.33. Resultados de los porcentajes de extracción en la fase orgánica en función del tiempo de agitación.....	95
Tabla 4.34. Resultados de los porcentajes de extracción en la fase de lavado (<i>stripping</i>) con HCl 0.1 M en función del tiempo de agitación.	97
Tabla 4.35. Valores de los porcentajes promedio para Fe y Ga extraídos en la fase orgánica y en la fase de lavado con HCl 0.1 M con los tres diluyentes.	97
Tabla 4.36. Coeficientes de distribución y factores de separación de Fe y Ga con <i>TBP</i> en benceno en las etapas de extracción y re-extracción (<i>stripping</i>).	98
Tabla 4.37. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con la fase orgánica (<i>TBP</i> en benceno) y con la de lavado usando diferentes volúmenes de disolución de lavado (HCl 0.1 M).....	99
Tabla 4.38. Porcentajes de Ga y Fe extraídos con la fase orgánica y con las diferentes disoluciones de lavado en función del pH.	102
Tabla 4.39. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con la fase de lavado y sus coeficientes de re-extracción en función de los lavados sucesivos con HCl 0.1 M.	104
Tabla 4.40. Resultados de los porcentajes de Fe y Ga extraídos con la fase orgánica y con la fase de lavado en función del tipo de disolución de lavado.....	105

Tabla 4.41. Coeficientes de distribución D_{Fe} y D_{Ga} y su factor de separación $FS_{Ga/Fe}$ en función del tipo de disolución de lavado en las etapas de extracción y re-extracción (<i>stripping</i>).....	106
Tabla 4.42. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con la disolución extractante de <i>TBP</i> en benceno al 10% v/v nuevo y reciclado.....	107
Tabla 4.43. Porcentajes de Fe y Ga en la re-extracción de la fase orgánica reciclada.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Importancia económica y riesgo de escasez de suministro de 41 materiales para la Unión Europea (European Commission, 2010).....	7
Figura 2.2. Cadena de suministro industrial de materiales (Modificado de: U. S. Department of Energy, 2011).....	9
Figura 2.3. Esquema de beneficio de minerales por flotación (Encyclopedia Britannica, Inc, 1999).	10
Figura 2.4. Elemento galio (Elementos Químicos, 2014).	12
Figura 2.5. Precio de galio 99.00% (EE.UU.) 2000–2011 (Metal-Pages.com, 2011).....	17
Figura 2.6. Etapas del proceso hidrometalúrgico (elaboración propia, 2017).	18
Figura 2.7. Vista aérea de una planta de extracción por disolventes de Cu: Faena Radomiro Tomic (Codelco, 2017).	20
Figura 2.8. Procesos de lixiviación: a) Lixiviación por agitación (izq) (Michaud, 2016), b) Lixiviación por percolación (der) (Grupo DaVinci, 2009).	21
Figura 2.9. Procesos de extracción y re-extracción por disolventes (Modificado de Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2013).....	24
Figura 2.10. Reacción de formación de quelatos por una oxima como agente extractante (Modificado de Ros-Moreno, 2009).....	30
Figura 2.11. Formación de una micela inversa por la interacción de un anión metalato con un óxido de fosfina neutro y protonado (Modificado de Wilson et al., 2014).....	32
Figura 2.12. Estructura del fosfato de tributilo (<i>TBP</i>) (Wikipedia, 2006).	32
Figura 2.13. Estructura del óxido de trioctilfosfina (<i>TOPO</i>) (Wikipedia, 2008).	33
Figura 3.1. Muestras de jales mineros.	41
Figura 3.2. Potenciómetro Thermo Scientific Orion Star A211 y Conductímetro Corning 441.	41
Figura 3.3. Equipos de fluorescencia de Rayos X: marca Olympus (izq) y marca Thermo (der).....	42

Figura 3.4. Horno de microondas Ethos Easy para digestiones ácidas.....	43
Figura 3.5. Muestra de jal de mineral de hierro (clave: 1271-13) molida en mortero.	44
Figura 3.6. Lixiviador con agitación axial.....	45
Figura 3.7. Equipo de espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (<i>ICP-MS</i>) marca Thermo Scientific y su automuestreador ASX 520 del Instituto de Geofísica, UNAM.	45
Figura 3.8. Lixiviados del jal 1271-13 con distintas concentraciones de HCl.....	47
Figura 3.9. Filtrado de lixiviados ácidos del jal 1271-13 con HCl 8 M y 48 horas de agitación.	48
Figura 3.10. Diagrama de potencial redox con electrodo normal de hidrógeno (ENH) para Fe^{3+} , Sn^{2+} y Ga^{3+} (elaboración propia).	48
Figura 3.10a. Diagrama de potencial redox con electrodo normal de hidrógeno (ENH) para especies de Fe^{3+} , Sn^{2+} y Ga^{3+} en medio de $[Cl^-] = 8 M$ (elaboración propia).....	49
Figura 3.11. Lixiviado antes y después de la reducción con $SnCl_2$	50
Figura 3.12. Embudos de separación para las extracciones líquido-líquido.	51
Figura 3.13. Fases de lavado de las 27 extracciones.....	53
Figura 4.1. A) Muestra 1271-13b por microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) con 2000 aumentos, B) Análisis elemental.	59
Figura 4.2. Pruebas cualitativas del lixiviado reducido con: a) <i>o</i> -fenantrolina, b) KSCN....	81
Figura 4.3. Hidrólisis de Cupferrón a pH <3 (Bahri et al., 2016a).....	101
Figura 4.4. Diagrama de distribución de especies de Ga^{3+} en función del pH (Bahri et al., 2016a).....	102

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráficos 4.1 y 4.2. Cantidades en mg de Fe y Ga por kg de jal en función de los tiempos de agitación de los lixiviados.....	72
Gráfico 4.3. Cantidades en mg de La, Ce y Nd lixivados por kg de jal en función de los tiempos de agitación.	73
Gráficos 4.4 y 4.5. Cantidades lixiviadas de Fe y Ga en mg por kg de jal y % de recuperación en función del tiempo de agitación en horas para la lixiviación con HCl 8 M.	75
Gráficos 4.6 y 4.7. Cantidades lixiviadas de Fe y Ga en mg por kg de jal en función del tiempo de agitación en horas para la lixiviación con HCl + HNO_3 4 M.	78
Gráficos 4.8 y 4.9. Concentraciones de Fe y Ga en mg/L y porcentajes de recuperación en función de la concentración de HCl para las lixivaciones del jal 1271-13.	79

Gráfico 4.10. Porcentajes extraídos de los elementos Ga, Fe, La, Ce y Nd en las 27 muestras.....	88
Gráfico 4.11. Porcentajes extraídos de los elementos Cu, Al, Ca, Mg y Mn en las 27 muestras.....	90
Gráfico 4.12. Comparación de resultados de las extracciones sencillas con las secuenciales para el porcentaje de Ga extraído.	93
Gráfico 4.13. Comparación de resultados de las extracciones sencillas con las secuenciales para el porcentaje de Fe extraído.....	93
Gráfico 4.14. Porcentajes extraídos de Fe y Ga con la fase orgánica en función del tiempo de agitación con <i>TBP</i> en hexano, benceno y tolueno.....	95
Gráfico 4.15. Porcentaje de Ga extraído con la fase de lavado en función del volumen de lavado utilizado.	100
Gráfico 4.16. Porcentaje de Ga extraído con la fase de lavado en función del pH	103

RESUMEN

Los elementos estratégicos han tomado gran importancia en los últimos años debido al amplio desarrollo tecnológico de la industria electrónica y energética. Uno de los elementos de mayor demanda es el galio, ya que sus compuestos se utilizan como semiconductores principalmente en la fabricación de paneles solares y diodos tipo *LED*. Existen estudios en los que este elemento es recuperado tanto de desechos electrónicos como de residuos generados por actividades mineras. En el presente proyecto se estudiaron 5 jales mineros procedentes de la explotación tanto de yacimientos de hierro como de yacimientos polimetálicos de distintos lugares de la República Mexicana, principalmente de los estados de Michoacán y Guerrero, por medio de su caracterización fisicoquímica (mediante mediciones de pH y conductividad eléctrica), mineralógica (por difracción de rayos X, DRX; por microscopía electrónica de barrido, MEB-EDX) y elemental (por fluorescencia de rayos X, FRX; por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector óptico, *ICP-OES* y de masas, *ICP-MS*; por análisis instrumental de activación de neutrones, *INAA*). Se encontró que la muestra con mayor contenido de Ga (13 mg/kg) fue la del jal de mineral de hierro (clave 1271-13), la cual se lixivió con HCl 8 M durante 48 horas logrando la disolución total del Ga presente. Para separarlo de los demás metales que se encuentran en el lixiviado ácido (como el hierro que se encuentra en grandes cantidades) se realizaron extracciones líquido-líquido con fosfato de tributilo (*TBP*), óxido de trioctilfosfina (*TOPO*) y una mezcla de ambos empleando 3 diferentes disolventes orgánicos: benceno, tolueno y hexano, con 3 diferentes proporciones de las fases acuosa y orgánica (ac:org) de 1:1, 1:3 y 3:1 para estudiar el efecto de estas variables. Se logró extraer hasta el 98% de Ga usando *TBP* con benceno en proporciones de fase acuosa:orgánica de 1:1 en la etapa de extracción. Se extrajo menos del 35% del Fe presente. En la etapa de re-extracción (*stripping*) se logró recuperar hasta el 100% del Ga extraído y menos del 2% de Fe de la fase orgánica con un lavado con H₂SO₄ 0.1 M.

Palabras clave: Jales, reciclaje, galio, extracciones líquido-líquido

ABSTRACT

Strategic elements have taken great importance in recent years due to the extensive technological development of the electronics and energy industry. One of the elements of greatest demand is gallium, since its compounds are used as semiconductors mainly in the manufacture of solar panels and LED diodes. There are studies in which gallium is recovered from both electronic waste and waste generated by mining activities. In this project, it was studied 5 mine tailings from the exploitation of both iron deposits and polymetallic deposits from different parts of Mexico, mainly from the states of Michoacán and Guerrero. The physicochemical (by pH and electric conductivity), mineralogical (by X-ray diffraction, XRD and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis, SEM-EDX) and elemental characterization (by X-ray fluorescence, XRF, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with optic detector, ICP-OES and with a mass spectrometer detector, ICP-MS; and instrumental neutron activation analysis, INAA) was done. It was found that the sample with the highest content of Ga (13 mg/kg) was the iron tailing (code 1271-13), which was leached with 8 M HCl for 48 hours, achieving total dissolution of all the Ga present. To separate and concentrate Ga from other elements contained on the leachate acid (like Fe in important quantity), there were performed experiments of liquid/liquid solvent extraction with tributylphosphate (TBP), trioctylphosphine oxide (TOPO), and a mixture of both, with 3 different solvents: benzene, toluene and hexane at 3 different proportions of the aqueous and organic phase (1:1, 1:3 and 3:1) to study the effect of these parameters. The results indicate that it was possible to extract up to 98% of Ga with tributylphosphate (TBP) in benzene with aqueous:organic proportion of 1:1 in the extraction stage, and less than 35% of the Fe present. In the stripping stage it was possible to recover up to 100% of the extracted Ga and less than 2% of the organic phase Fe with 0.1 M H₂SO₄.

Keywords: Tailings, recycling, gallium, liquid-liquid extractions

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han buscado alternativas para la recuperación de los llamados elementos estratégicos, que son aquellos que son esenciales para la fabricación de nuevas tecnologías, como Ga, In y Ge. Por lo tanto, tienen un gran valor económico para la industria aeroespacial, automotriz y electrónica principalmente (European Commission, 2010).

Elementos como el galio e indio son utilizados en la industria de semiconductores, también son usados para fabricar diodos tipo *LED* (*light emitting diode*, en inglés) de distintos colores, además de diodos láser. Tienen aplicaciones para la fabricación de pantallas de cristal líquido (*liquid crystal display*, *LCD*, en inglés), espejos y paneles solares. Aleaciones de galio e indio de bajo punto de fusión (líquidas a temperatura ambiente) permiten su uso en termómetros que sustituyan a los fabricados con mercurio (Habashi, 1997). El germanio es utilizado como material conductor en transistores y para la fabricación de anteojos y lentes para microscopio o cámaras fotográficas (Mastalerz y Drobniak, 2012).

El galio es considerado como un elemento estratégico debido a su amplio uso en el desarrollo de nuevas tecnologías tanto de la industria electrónica como energética (Habashi, 1997). Debido a su importancia tecnológica, su demanda ha ido aumentando con el tiempo; sin embargo, este metal no se encuentra en la naturaleza en su forma elemental aislada, sino en muy pequeñas concentraciones en minerales de otros metales (Mihaylov y Distin, 1992).

La mayor parte del galio que se produce mundialmente proviene de los procesos de obtención de aluminio a partir de bauxita y de los residuos generados a partir de la obtención de zinc. Sin embargo, el suministro limitado de este elemento, en relación con su demanda, ha provocado que se busquen nuevas opciones como la recuperación o el reciclaje de materiales que lo contengan (U.S. Department of Energy, 2011).

Estos elementos estratégicos se pueden recuperar a partir de los residuos que generan tanto la industria electrónica como la industria minera en el beneficio de otros metales como Fe, Zn, Pb y Cu (Falagán et al., 2017; Wood y Samson, 2006).

Está reportado que uno de los mejores métodos para la obtención de trazas de metales estratégicos como el Ga es la extracción con disolventes orgánicos, ya que es posible obtener una buena selectividad y buenos rendimientos manipulando los agentes extractantes y disolventes y las proporciones de fase acuosa-orgánica utilizadas (Gupta et al., 2007a).

La industria minera en México ha producido y seguirá produciendo grandes cantidades de residuos mineros (jales mineros) (Salas-Megchún, 2014), los cuales pueden tener un gran potencial para generar ganancias económicas si se logran obtener de ellos ciertos elementos de interés industrial, por lo que el presente proyecto tiene como objetivo estudiar la viabilidad de extraer al elemento estratégico Ga presente en un residuo de mineral de hierro (jal de hierro), con el fin de recuperarlo para satisfacer la demanda que se tiene de este elemento a un bajo costo y con el menor número de operaciones.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Estudiar la posibilidad de extraer al elemento estratégico Ga a partir de residuos mineros de la explotación, tanto de minerales de hierro como de minerales polimetálicos, ofreciendo una fuente alternativa para la obtención de este elemento.

1.1.2 Objetivos particulares

- Realizar la caracterización fisicoquímica, mineralógica y elemental de cinco jales mineros (de hierro y polimetálicos).

- Identificar los jales que presentan mayores concentraciones de elementos estratégicos (principalmente Ga) para su posible recuperación.
- Seleccionar entre las técnicas de análisis disponibles la mejor técnica de cuantificación de Ga en las muestras.
- Desarrollar un procedimiento para la recuperación del elemento Ga a partir de los jales mineros seleccionados.
- Proponer un método de extracción líquido-líquido por medio de un diseño de experimentos.

1.2 Hipótesis

Los elementos estratégicos como Ga, In, Ge y tierras raras se encuentran junto con minerales de otros elementos por lo que durante el beneficio de minerales de Fe, Pb y Zn se pueden liberar algunos de estos elementos, los cuales podrán ser recuperados de jales tanto de minerales de hierro como polimetálicos (de Ag y Zn) mediante métodos de separación como la extracción por disolventes.

1.3 Justificación

Está reportado que los residuos generados por actividades mineras, como los jales mineros, pueden contener cantidades importantes de elementos de gran valor económico, que pueden ser recuperados por diversas técnicas de separación (Falagán et al., 2017), por lo que es importante estudiar la posibilidad de la recuperación de elementos estratégicos a partir de estos residuos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Elementos estratégicos

Los elementos estratégicos o “*critical raw materials*” en inglés, son aquellos elementos que son considerados de gran importancia para el desarrollo de nuevas tecnologías en el sector industrial y energético. Son diferentes de los metales preciosos debido a que éstos no son tan fundamentales para el desarrollo tecnológico y también difieren de los elementos base como cobre, hierro, plomo y zinc debido a que éstos, en general, se encuentran en una abundancia relativamente mayor y son obtenidos generalmente de fuentes primarias (Vulcan, 2010).

Existen varias clasificaciones sobre los elementos que se consideran estratégicos y los que no. En algunos artículos se les considera a los elementos Cu, Cd, Ni, Zn y Co como estratégicos debido a su importancia económica y por ser elementos base para la fabricación de materiales industriales (Cote, 2000). Sin embargo, con el fuerte avance tecnológico en el desarrollo de nuevos materiales, se han estado utilizando otros elementos cuyas fuentes de obtención son secundarias, es decir, por lo general se encuentran como subproductos en minerales de otros elementos mayoritarios, por lo que su producción es limitada (Vulcan, 2010).

Según la Comisión Europea, los “*critical raw materials*” son aquellos elementos o compuestos de gran importancia económica y tecnológica cuya producción es escasa o limitada y está sujeta a cambios de oferta y demanda por cuestiones políticas, económicas y geográficas (European Commission, 2010).

En la Figura 2.1 se muestra un esquema de 41 materias primas según su importancia económica y su riesgo de escasez de suministro. Se puede observar que elementos como el cromo, níquel, zinc, manganeso y vanadio son de mayor importancia económica que la mayoría de los “*critical raw materials*”, sin embargo, estos últimos tienen un mayor riesgo de escasez de suministro, por lo que su importancia recae en su capacidad de producción (European Commission, 2010).

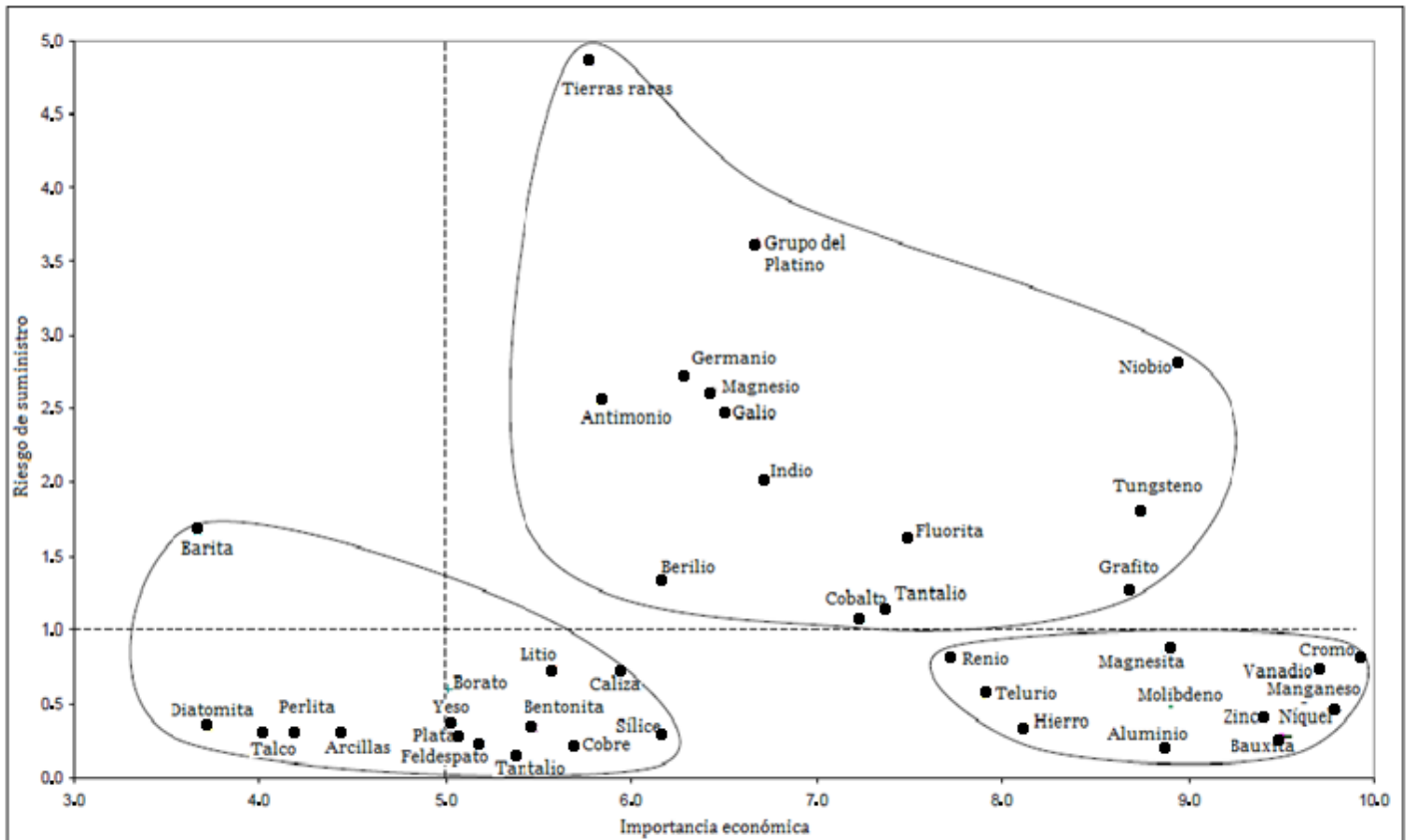


Figura 2.1. Importancia económica y riesgo de escasez de suministro de 41 materiales para la Unión Europea (European Commission, 2010)

Los elementos del grupo de las “tierras raras” (lantánidos e itrio y escandio) son los que tienen un mayor riesgo de suministro, por lo que en algún momento pueden escasear, lo que aumentaría su importancia económica en gran medida. Elementos como el germanio, magnesio, galio e indio tienen una importancia económica y un riesgo de suministro en nivel medio (Wood y Samson, 2006); sin embargo, esto puede cambiar dependiendo de la oferta y demanda de estos elementos a nivel mundial (European Commission, 2010).

Están reconocidos por la Unión Europea como “*critical raw materials*” los siguientes elementos: Galio, indio, germanio y las “tierras raras” (Tabla 2.1).

La demanda a nivel mundial de estos elementos conforme van emergiendo nuevas tecnologías va en aumento y se pronostica que para el año 2030 su demanda superará su producción si ésta no aumenta también (European

Commission, 2010). Tal es el caso del galio, indio, germanio, neodimio, platino y tantalio (Tabla 2.2).

Tabla 2.1. Lista de los “critical raw materials” o materiales estratégicos críticos en la Unión Europea (Modificado de European Commission, 2010)

Antimonio	Indio
Berilio	Magnesio
Cobalto	Niobio
Fluorita (CaF ₂)	Grupo del Platino (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru y Os)
Galio	Tierras raras (Lantánidos e Itrio y Escandio)
Germanio	Tantalio
Grafito	Tungsteno

Para la industria de las energías limpias es imprescindible tener una alta disponibilidad de estos elementos, por lo que es necesario contar con otras fuentes de obtención además de la minería (U. S. Department of Energy, 2011). Por esta razón se ha puesto más atención en fomentar una cultura del reciclaje de materiales que contengan elementos estratégicos, así como de aumentar la eficiencia en los procesos de manufactura de estos materiales (Dodson et al., 2012; Redlinger et al., 2015; Tuncuk et al., 2012).

Tabla 2.2. Demanda global de algunos elementos estratégicos o “critical raw materials” en el 2006 y su proyección en el 2030 con respecto a su producción en el 2006 (Modificado de European Commission, 2010)

Elemento	Producción en 2006 (ton)	Demanda de tecnologías emergentes 2006 (ton)	Demanda de tecnologías emergentes 2030 (ton)
Galio	152	28	603
Indio	581	234	1 911
Germanio	100	28	220
Neodimio	16 800	4 000	27 900
Platino	255	muy pequeña	345
Tantalio	1 384	551	1 410
Paladio	267	23	77

En la Figura 2.2 se muestra la cadena de suministro industrial en la que se ilustran los pasos que se llevan a cabo para obtener productos y materiales finales con diversas aplicaciones, desde la extracción de elementos a partir de los minerales.

Estos productos finales, e incluso los residuos generados en el procesamiento de los materiales, tienen una alta capacidad de reciclaje y reutilización en cualquiera de las etapas que conforman la cadena de producción (U. S. Department of Energy, 2011).



Figura 2.2. Cadena de suministro industrial de materiales (Modificado de: U. S. Department of Energy, 2011)

Algunos de los elementos estratégicos pueden ser recuperados de residuos mineros, tanto de procesos pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos, principalmente en la obtención de elementos como Fe, Zn y Au (Dodson et al., 2012). Las cantidades de desechos mineros disponibles para la extracción de elementos es de millones y hasta billones de toneladas, incluyendo jales de minerales de Fe y de algunos otros minerales y éstos están almacenados en toda la Unión Europea (BRGM, 2001).

De acuerdo con la información de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, se estima que hay más de 100 000 sitios mineros inactivos o abandonados en ese país (EPA, 1997; Rivera y Jacinto, 2009). En México, se desconoce la cantidad de sitios mineros inactivos (Rivera y Jacinto, 2009), sin embargo, la mayor generación de residuos mineros provienen de la producción de Cu, Fe y Zn, principalmente en los estados de Michoacán, Zacatecas y Sonora (INEGI, 2015).

2.2 Jales mineros

Los jales mineros, también llamados colas, relaves o *tailings* en inglés (EPA, 2000; Gutiérrez-Ruiz y Moreno-Turrent, 1995), son los residuos generados durante los procesos de beneficio de minerales (EPA, 2000; Santos-Jallath et al., 2013). El beneficio de minerales consiste en separar y concentrar a los minerales de alto valor económico (mena) de los que no lo tienen (ganga), removiendo así impurezas y preparando al mineral de valor para su posterior refinación (Cortinas de Nava, 2008; EPA, 2000).

Las técnicas de beneficio de minerales aprovechan las diferencias físicas que tienen los minerales de valor de los que no, logrando así su separación por métodos fisicoquímicos como la concentración por gravedad, la separación magnética, electrostática y por flotación (EPA, 2000).

La flotación de minerales es la técnica de separación más utilizada en la industria minera (Figura 2.3) debido a que es adaptable a tamaños de partícula muy pequeños, además de que se obtienen muy buenos rendimientos (Azañero-Ortiz, 2008).

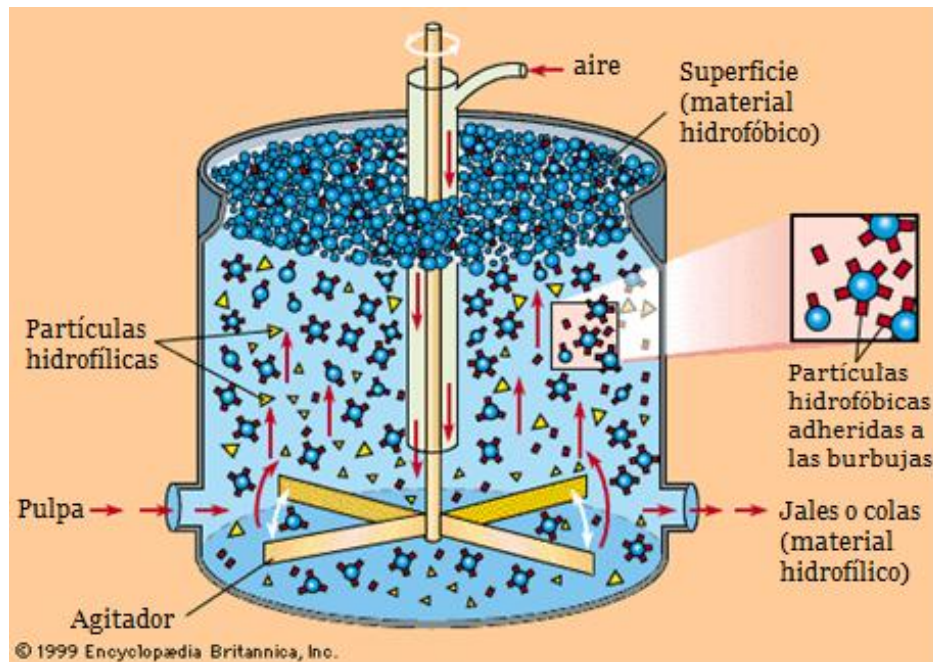


Figura 2.3. Esquema de beneficio de minerales por flotación (Encyclopedia Britannica, Inc, 1999)

Esta técnica consiste en añadir reactivos químicos en un tanque a las partículas del mineral en agua, tanto mena como ganga, (previamente molidas), para que las de la mena se adhieran a burbujas creadas por la inyección de aire al sistema, quedando así en la superficie para su remoción (EPA, 2000). Todo lo que queda en el fondo se considera residuo y es conocido en México como jal (EPA, 2000) (Figura 2.3), palabra proveniente del náhuatl “*xalli*” que significa partículas muy finas (Cabrera, 2002).

Los procesos de beneficio de minerales no son 100% eficientes, es decir, no todo el metal del mineral que entra al proceso es extraído, ya que cierta porción de éste, por muy pequeña que sea, queda dentro de los jales mineros (EPA, 2000). Así mismo, es usual que se aproveche esta característica para concentrar dentro de los jales a todos los minerales que no sean de interés comercial (BRGM, 2001).

Sin embargo, esto puede verse desde otra perspectiva si los minerales que quedan en los jales comienzan a tener un interés económico y un potencial de recuperación de elementos de gran valor industrial (Dodson et al., 2012; Mishra et al., 2010).

2.3 Galio

El galio es un metal blando, grisáceo en estado líquido y plateado brillante en estado sólido (Figura 2.4). Funde a temperaturas cercanas a temperatura ambiente (p. fus. 29.78°C) (Fowler y Sexton, 2015) como el mercurio e incluso si se sostiene en la mano comienza a fundir. Tiene un punto de ebullición de 2 403°C, por lo que el intervalo de temperatura en el que se mantiene en su forma líquida es muy amplio (Greenwood y Earnshaw, 1997).

La densidad del Ga líquido es de 6.095 g/cm³ a 29.8°C y la del sólido es de 5.904 g/cm³ a 24.6°C. El metal se expande un 3.2% al solidificar y flota en el líquido al igual que el hielo en el agua (Greenwood y Earnshaw, 1997; Habashi, 1997).

Es un elemento que se encuentra en el cuerpo en cantidades muy pequeñas, alrededor de 0.7 mg en una persona de 70 kg. Además, no existen datos que indiquen que sea tóxico o dañino para la salud (Lenntech, 2016).

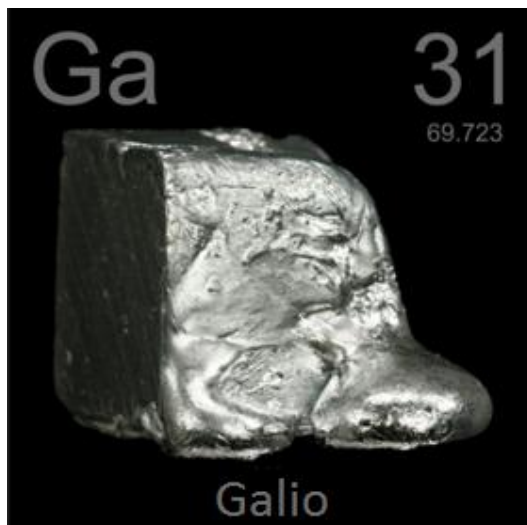


Figura 2.4. Elemento galio (Elementos Químicos, 2014)

Este metal fue descubierto en 1875, sin embargo, no fue hasta 1970 que tomó importancia debido al hallazgo de que algunos compuestos de galio con elementos del grupo 15 (N, P, As, Sb, Bi) tienen propiedades semiconductoras, por lo que así comenzó el interés comercial por este elemento (Frenzel et al., 2016; Habashi, 1997).

El galio metálico es atacado lentamente por ácidos minerales, pero rápidamente por agua regia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) y por disoluciones concentradas de NaOH . La valencia más común del galio es +3 y forma hidróxidos, óxidos y sales. Los óxidos e hidróxidos de galio son parecidos a los de aluminio, como Ga_2O_3 , $\text{Ga}(\text{OH})_3$ y GaOOH . **Los haluros de galio tienen carácter covalente, por lo que se llegan a solubilizar en disolventes no polares.** En disolución acuosa, el galio forma iones coordinados octaédricos con el agua $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y puede ser extraído con HCl o H_2SO_4 (Habashi, 1997).

Los complejos de galio de mayor interés industrial son los de haluro $[\text{GaX}_4]$, cuyas sales de oxonio R_3O^+ tienen buena solubilidad en disolventes orgánicos, **por lo**

que se aprovecha esta propiedad para la extracción y purificación del metal.

Otros compuestos de interés industrial son los quelatos coordinados octaédricamente con p-di-cetonas y 8-hidroxiquinolinas, los cuales son solubles en disolventes orgánicos (Habashi, 1997).

2.3.1 Compuestos de Ga (III)

Los haluros de galio (GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , GaF_3) son poco volátiles, tienen puntos de ebullición mayores a los 200°C . El GaCl_3 puede ser extraído por medios orgánicos como éteres (R-O-R) a partir de disoluciones 6 N de HCl, por lo que es posible aprovechar esta propiedad para separarlo de otros elementos (Habashi, 1997).

El Ga_2O_3 es un polvo blanco que se obtiene por calentar el nitrato o el sulfato; es soluble en ácidos para formar sales de galio, y en medios alcalinos para formar galatos. Los hidróxidos y oxo-hidróxidos de galio son precipitados gelatinosos a partir de las disoluciones de sales de galio; son solubles tanto en ácidos como en bases fuertes. El Ga_2S_3 es amarillo y es soluble en agua, formando H_2S . El $\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ cristaliza de disoluciones hidratadas de sulfato de galio. El $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ cristaliza de disoluciones de ácido nítrico. El GaN es obtenido al calentar el Ga con amoníaco a temperaturas cercanas a los $1\ 000^\circ\text{C}$; no es atacado por la mayoría de los ácidos, pero se transforma poco a poco en Ga_2O_3 cuando se encuentra en contacto con aire caliente (Habashi, 1997).

2.3.2. Abundancia

La abundancia del Ga en la corteza terrestre es relativamente pequeña, de 16 a 19 partes por millón (Moskalyk, 2003; U. S. Geological Survey, 2013). El galio no se encuentra en su forma elemental de manera aislada en la naturaleza, sino que se encuentra en muy pequeñas concentraciones en minerales de otros metales como Al o Zn (Baldwin et al., 1980; Chen et al., 2017; De Schepper, 1979; Dumortier et al., 2005; Greenwood y Earnshaw, 1997).

La mayor parte del galio que se produce mundialmente proviene de los procesos de obtención de aluminio a partir de bauxita ($\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$) por medio del proceso Bayer¹ (Phipps et al., 2008), cuyos licores residuales contienen entre 70 y 200 mg/L de galio (Greenwood y Earnshaw, 1997; Habashi, 1997; Moskalyk, 2003; Puvvada et al., 1996; Yang et al., 2011). También es producido a partir de los residuos generados de la obtención de zinc (Bahri et al., 2016b; Chen et al., 2017; Gupta et al., 2007b; Hoffman, 1934; Kinoshita et al., 2004; Kumbasar y Tutkun, 2006; Liu et al., 2017b; Nusen et al., 2016).

El contenido promedio total de Ga en la bauxita es de 50 ppm (Jaskula, 2017) y los yacimientos de Zn también pueden contener cantidades comparables con la bauxita (U.S. Geological Survey, 2011). Sin embargo, solamente una fracción del galio presente en la bauxita o en los minerales de zinc es recuperable y los factores que determinan su recuperación tienen que ver con procesos privados o patentados (U.S. Department of Energy, 2011).

Otras grandes reservas de galio se encuentran contenidas en minerales de fosfatos, ya que cuando el fósforo es producido electrotérmicamente a partir del fosfato, el galio se concentra en las cenizas producidas, y puede ser recuperado de éstas (Gupta et al., 2007b; Katrak y Agarwal, 1981; Mihaylov, 1991).

También se puede obtener de menas de carbón y de minerales como la germanita $\text{Cu}_3(\text{Fe,Ge})\text{S}_4$ y la gallita (CuGaS_2) (Baldwin et al, 1980). Sin embargo, ninguna de estas fuentes de galio son explotadas debido a que éste se encuentra en concentraciones que van de 0.005 a 0.1% (Moskalyk, 2003) y no es económicamente rentable recuperarlo (Katrak y Agarwal, 1981). Sin embargo, si se lograra extraer de más fuentes, como del reciclaje de materiales, a un bajo costo, éste podría volverse rentable.

Actualmente sólo el 10% de los productores de alúmina extraen galio. La distribución global de la capacidad de refinación de galio se estima de la siguiente

¹ Proceso mediante el cual la bauxita es disuelta con NaOH para la obtención de alúmina (Al_2O_3) (Hind et al., 1999)

manera: Japón 40%, China 35%, Eslovaquia 10%, Estados Unidos 10% y el Reino Unido 5% (U.S. Department of Energy, 2011).

2.3.3. Usos

El galio es considerado como un elemento estratégico debido a su amplio uso en la fabricación de tecnologías de vanguardia. Su uso más amplio es en la industria de los semiconductores (Moskalyk, 2003), ya que se pueden fabricar materiales que tengan largos tiempos de operación con bajos consumos de energía, buena resistencia a la radiación y la capacidad de convertir señales eléctricas en ópticas (U.S. Geological Survey, 2015).

Compuestos como el arseniuro de galio (GaAs) y el nitruro de galio (GaN) son capaces de convertir la electricidad directamente en luz (Moskalyk, 2003), por lo que es un componente clave en la fabricación de diodos tipo *LED* y diodos láser (Gupta, 2007b), utilizados para la fabricación de pantallas tipo *LCD*, teléfonos celulares, tabletas electrónicas, etc. (Dutrizac y Chen, 2000; Jaskula y Foley, 2013).

Forma parte del compuesto CIGS (CuInGaSe_2), el cual es un semiconductor utilizado en algunos tipos de paneles solares por su alta eficiencia fotovoltaica (Bleiwas, 2010). Otro material del que forma parte es el galinstano, el cual consiste en una aleación de bajo punto de fusión de galio, indio y estaño que se utiliza en muchos termómetros médicos, sustituyendo a los fabricados con mercurio (Lowe, 2009).

Otras aplicaciones incluyen la fabricación de materiales magnéticos, junto con otros elementos como hierro, magnesio, litio, itrio y gadolinio (Hov et al., 1980; Kellogg, 2003). También es utilizado en la industria militar para estabilizar al plutonio en las armas nucleares (Hecker, 2000; Murthy, 2010).

Las cantidades de Ga y de sus compuestos que son consumidas para la fabricación de aparatos electrónicos oscilan entre los 37 800 y 35 800 kg del año

2013 al 2014 (Jaskula, 2016). En lo que más se utiliza el Ga es en circuitos integrados análogos y en la fabricación de diodos de tipo láser y *LED* (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Consumo de Ga para productos de uso final en EE. UU. (Traducido de Jaskula, 2016)

Uso final	2013	2014
Aparatos optoelectrónicos:	kg	kg
Diodos láser y diodos LED	8 460	14 500
Fotodetectores y celdas solares	922	732
Circuitos integrados:		
Análogos	23 900	14 700
Digitales	4 200	5 620
Investigación y desarrollo	312	182
TOTAL	37 800	35 800

Incluye Ga metálico y compuestos de Ga producidos localmente

2.3.4. Importancia económica

Cerca del 70% de la refinación de galio a nivel mundial se lleva a cabo en China (Tabla 2.4) y los mayores productores son compañías privadas (European Commission, 2010). El 30% de la capacidad de producción, que se lleva a cabo principalmente en Europa, EE.UU. y Japón, depende de las fuentes de materiales reciclables de galio; sin embargo, las cantidades del metal producidas a partir de desechos electrónicos varían con respecto a los precios en el mercado y de la disponibilidad y abundancia de dichos materiales (Strategic Metal Investments, 2013).

A lo largo de la historia los precios de Ga han aumentado y disminuido constantemente. En 1928 su precio era de \$50 000 USD por kg, en 1965 un kg costaba \$1 000 USD, similar al precio del oro en ese momento (\$1 100 USD por kg) y en 1986 un kg de Ga costaba \$450 USD (Greenwood y Earnshaw, 1997; Habashi, 1997).

Durante el año 2000 se observó un aumento exagerado en la demanda de este metal debido a que las expectativas con respecto al lanzamiento de nuevos aparatos electrónicos fueron demasiado altas (\$2 300 USD/kg), sin embargo, en el periodo 2001- 2006 se presentó una recesión económica importante que abatió el

precio de galio, manteniéndolo en valores menores a los \$500 USD/kg hasta el 2007-2008 (U.S. Department of Energy, 2011) (Figura 2.5).

Tabla 2.4. Producción primaria de In, Ga y Te y sus aplicaciones (Modificado de Iasnikov, 2011)

Características como subproductos	Producción primaria y contenido típico como subproductos de otros metales	Países con mayores reservas.	Países con mayor refinación de los subproductos	Aplicaciones principales de los subproductos
Indio (In)	Zinc ~2.8 toneladas de indio por 100 toneladas de zinc metálico	China, otros	China, Japón, Corea del Sur, Canadá y Sudamérica	Aleaciones Pantallas de cristal líquido (LCD) Diodos tipo LED Celdas solares
Galio (Ga)	Bauxita y zinc ~5 kg por 100 toneladas de bauxita	No disponible	China, Japón, Estados Unidos, Eslovaquia y Reino Unido	Aleaciones Circuitos integrados Diodos tipo LED Celdas solares
Telurio (Te)	Cobre ~2.5 kg de telurio por 500 toneladas de mineral de cobre producido	Estados Unidos, Perú, otros	Japón, Perú, Canadá, Estados Unidos y China	Aleaciones Producción de hule Celdas solares Fibras sintéticas



Figura 2.5. Precio de galio 99.00% (EE.UU.) 2000–2011 (Metal-Pages.com, 2011)

Desde el 2010, varios factores han aumentado la demanda y costo del galio, incluyendo la recuperación económica global, el aumento en la demanda de aparatos electrónicos como los “*smartphones*”, que contienen cantidades mayores

de galio que los celulares convencionales, el aumento en la demanda de diodos tipo *LED* en la industria electrónica y el agotamiento en las reservas de este metal (U.S. Geological Survey, 2013).

Sin embargo, a pesar de este incremento, los precios del metal han ido decreciendo debido a que la capacidad de producción se ha ido expandiendo a gran escala. Entre 2010 y 2016 la capacidad de producción de China aumentó de 140 a 600 ton métricas anualmente, y los precios cayeron de \$700 USD/kg a \$400 USD/kg (Jaskula, 2017; Strategic Metal Investments, 2017).

Esto provoca que los productores minoritarios se vean afectados por la baja de los precios de Ga, teniendo también los consumidores un acceso limitado y dependiente de China para su adquisición. Esto ha generado que se busquen nuevas opciones como la recuperación o el reciclaje de materiales que contengan a este elemento, entre otros (Dodson et al., 2012; U.S. Department of Energy, 2011).

2.4 Hidrometalurgia

La metalurgia extractiva es una disciplina que incluye la utilización de métodos tanto físicos como químicos para extraer metales desde sus minerales y de otros materiales que los contengan (Cáseres-Arenas, 2007; Domic-Mihovilovic, 2001). Se divide en 3 disciplinas diferentes según el tipo de método que se utilice: Cuando se llevan a cabo procesos en fase acuosa se llama *Hidrometalurgia*, cuando se hace uso de altas temperaturas en seco se llama *Pirometalurgia* y cuando se utilizan métodos electrolíticos se llama *Electrometalurgia* (Domic-Mihovilovic, 2001).

En general, la *hidrometalurgia* se desarrolla en 3 etapas fisicoquímicas (Figura 2.6).

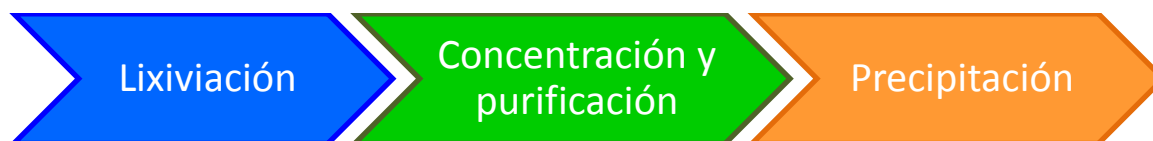


Figura 2.6. Etapas del proceso hidrometalúrgico (elaboración propia, 2017)

- **Lixiviación** o disolución selectiva de metales desde los sólidos que los contienen mediante el uso de una disolución acuosa.

En esta etapa intervienen el material sólido de origen y el agente lixivante (disolvente) en disolución acuosa, además del uso ocasional de algún agente oxidante o reductor o incluso el mismo lixivante puede tener esta propiedad o contener una sustancia que la tenga. La lixiviación puede ser asistida mediante el empleo de presión distinta a la atmosférica y temperaturas inferiores o superiores a temperatura ambiente (Domic-Mihovilovic, 2001).

-**Concentración y purificación** de los elementos disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos en disolución acuosa.

Esta etapa comprende los procesos de adsorción y extracción, mediante resinas tanto sólidas como líquidas de intercambio iónico. El uso de resinas líquidas recibe el nombre de *Extracción por disolventes*, en la cual se utilizan sustancias orgánicas líquidas disueltas en medios no polares (Domic-Mihovilovic, 2001).

-**Precipitación** o recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso, en la que se obtiene el metal o un compuesto que lo contiene en forma sólida.

En esta etapa se utilizan varios métodos, como cristalización, cementación y precipitación electrolítica. Este último es parte de los procesos de electro-obtención o electrodeposición, en los que el metal se disuelve desde un ánodo y se precipita en un cátodo por medio de su reducción (Domic-Mihovilovic, 2001).

En general el proceso hidrometalúrgico más común y simplificado consta de la lixiviación de los minerales, una extracción por disolventes y finalmente la electrodeposición en celdas electrolíticas (Figura 2.7).

La hidrometalurgia tiene la capacidad de hacer separaciones selectivas de distintos metales, así como el control de impurezas. Si se utiliza un lixivante lo suficientemente selectivo es posible tratar minerales de leyes cada vez más bajas en forma directa y eficiente (Domic-Mihovilovic, 2001).



Figura 2.7. Vista aérea de una planta de extracción por disolventes de Cu “Faena Radomiro Tomic” (Codelco, 2017)

2.4.1 Lixiviaciones

La lixiviación es un proceso que consiste en disolver los componentes mayoritarios o los elementos traza deseados de una muestra que puede ser sólida o líquida. También recibe el nombre de disolución selectiva y si se trata de una muestra sólida es conocida como un tipo de extracción sólido-líquido (Valcárcel-Cases y Gómez-Hens, 1988).

Existen diferentes tipos de lixiviación, ésta puede ser ácida, en medio alcalino o incluso sólo con agua. Pueden emplearse agentes oxidantes, reductores y hasta complejantes para facilitar la solubilidad de las especies de interés (Simpson, 2003).

Las técnicas de lixiviación pueden ser por percolación o por agitación (Figura 2.8). La técnica de percolación consiste en dejar estático al mineral y pasar sobre él o debajo de él, al agente lixivante para provocar la disolución de los componentes de interés. Por otro lado, la técnica de agitación consiste en mantener al mineral en movimiento, ya sea mecánico o neumático, en contacto con el agente lixivante

(Gupta, 2003). Normalmente se obtienen mejores resultados de recuperación en tiempos menores con la agitación que con la percolación, aunque sea necesaria una mayor inversión económica debido a la cantidad de energía que se requiere para mantener el sistema de agitación (Gupta, 2003).

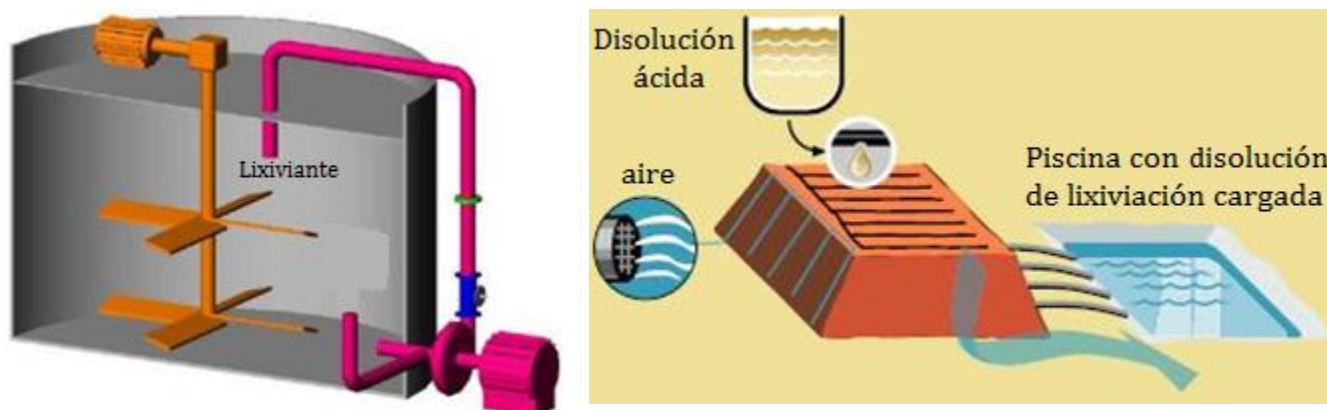


Figura 2.8. Procesos de lixiviación: a) Lixiviación por agitación (izq) (Michaud, 2016), b) Lixiviación por percolación (der) (Grupo DaVinci, 2009)

Para que un proceso de lixiviación sea exitoso es esencial que el metal de interés sea soluble en el lixivante y que éste no sea costoso. El metal tiene que ser económicamente recuperable de la disolución y las impurezas que se lixivien junto con él sean capaces de ser removidas en los procesos siguientes de separación y purificación (Gupta, 2003).

Otra característica de gran importancia a tomar en cuenta al realizar una lixiviación es la velocidad a la que ésta se efectúe, ya que por lo general se busca lograr un rendimiento óptimo en el menor tiempo posible. Como estos procesos generalmente se llevan a cabo a temperatura ambiente, suelen ser de cinéticas lentas, por lo que a veces es necesario aplicar tiempos prolongados de interacción entre el sólido y el líquido (Simpson, 2003).

Como por lo general las lixivitaciones que se llevan a cabo no son lo suficientemente selectivas, es necesario realizar una serie de pasos de purificación para lograr concentrar la disolución de los elementos de interés (Gupta, 2003).

Las técnicas de purificación de lixiviados más conocidas son: intercambio iónico, adsorción con carbón activado y extracción con disolventes (Gupta, 2003):

Intercambio iónico:

Consiste en hacer pasar una disolución con el metal de interés disuelto, a través de una resina orgánica o inorgánica sólida, en donde se llevará a cabo la adsorción del ion metálico por el intercambio de éste por otra especie iónica similar (Areal-Guerra y Tomás-Romagosa, 1974; Gupta, 2003).

Posteriormente, la resina cargada es lavada con un eluyente para liberar al ion metálico y así regenerar a la resina. Para que los procesos de purificación y separación sean eficientes, la resina tiene que ser selectiva para el ion metálico que interese separar y discriminante de los demás iones (Gupta, 2003).

Adsorción por carbón activado:

En este caso el adsorbente es carbón activado, el cual al entrar en contacto con la disolución rica en la especie de interés (lixiviado), la separa de las demás especies presentes por adsorción; después se realiza el lavado del carbón activado para liberar a la especie adsorbida. Este proceso de adsorción es un tipo de intercambio iónico que se da únicamente en la superficie del material, por esta razón es limitado en comparación con las resinas de intercambio iónico convencionales (Gupta, 2003).

Extracción por disolventes:

La extracción por disolventes, también llamada extracción líquido-líquido, es un proceso que implica el paso de una serie de metales disueltos en forma de iones de una fase acuosa a otra fase líquida, inmiscible con ella, conocida como fase orgánica. Durante el contacto líquido-líquido se produce un equilibrio en el cual las especies en disolución se distribuyen en las fases acuosas y orgánicas de acuerdo con sus respectivas solubilidades (Simpson, 2003).

2.4.2 Extracción por disolventes

La extracción por disolventes es una de las mejores técnicas para separación y purificación de lixiviados debido a su alta selectividad (Gupta, 2003). Esta técnica es aplicada cuando se conoce qué es lo que se tiene que separar de qué y cuando se sabe cómo se va a llevar a cabo la separación (Gupta, 2003).

En la extracción por disolventes se ponen en contacto una disolución enriquecida proveniente de los procesos de lixiviación, con una fase orgánica líquida capaz de extraer y separar al metal de interés de los demás elementos presentes en la fase acuosa original (lixiviado) (Soto-Barinotto y Solís-Solís, 2012). Posteriormente, al separar las fases, la fase orgánica cargada es puesta en contacto con una disolución acuosa para recuperar al metal de nuevo en fase acuosa (Gupta, 2003; Ros-Moreno, 2009).

Esta técnica permite purificar lixiviados, pasando de una disolución acuosa normalmente diluida y que contiene varios iones metálicos a una disolución acuosa normalmente concentrada y conteniendo un solo ion metálico (Ros-Moreno, 2009).

Es un proceso que prácticamente se da en dos etapas reversibles: la extracción y la re-extracción de elementos (Figura 2.9) (Soto-Barinotto y Solís-Solís, 2012). La primera es el paso del elemento de interés de la fase acuosa enriquecida a la orgánica “limpia”. La segunda es el “lavado” o “*stripping*” de la fase orgánica cargada, la cual implica el paso del elemento de interés de la fase orgánica a una acuosa “limpia”, regenerando a la fase orgánica (Ros-Moreno, 2009). Puede existir una etapa intermedia de depuración (*scrubbing*) de la fase orgánica cargada para eliminar impurezas antes del lavado (*stripping*) (Gupta, 2003).

La “extracción” y la “re-extracción” se producen por la dispersión de una fase en la otra en forma de pequeñas gotas que favorece la transferencia de materia y se realiza por medio de la agitación mecánica. (Ros-Moreno, 2009). La etapa de re-extracción también es conocida como etapa de lavado, descarga o “*stripping*”, en inglés, de la fase orgánica (Gupta, 2003).

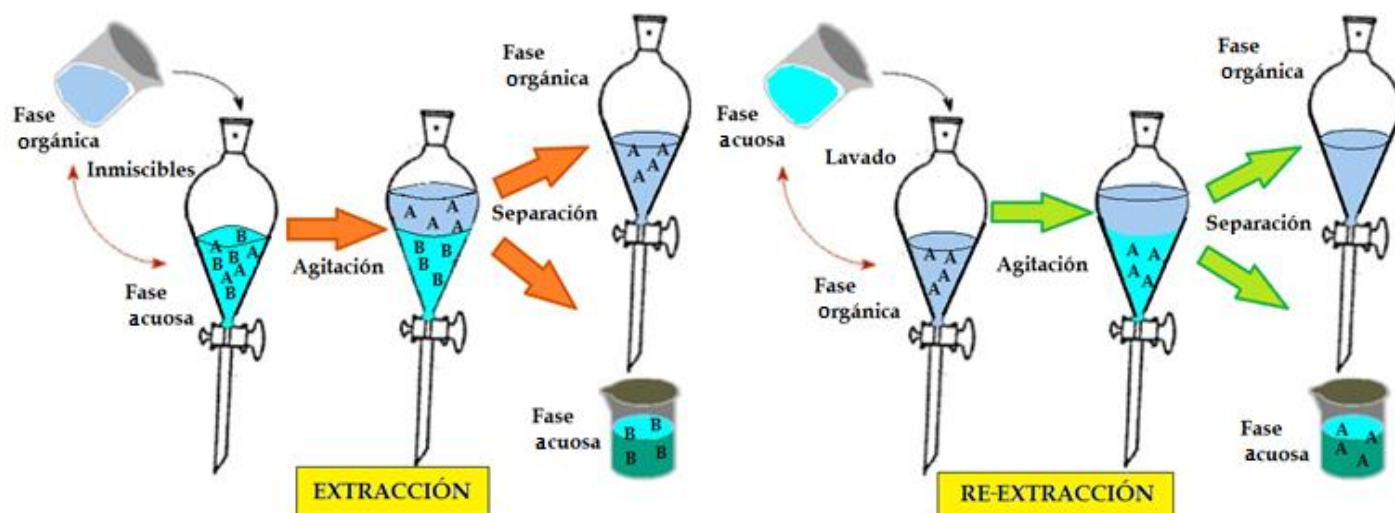


Figura 2.9. Procesos de extracción y re-extracción por disolventes (Modificado de Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2013)

2.4.2.1 Principios básicos de la extracción por disolventes

Coeficiente de distribución D

En la etapa de extracción (después del contacto de las fases), el metal de interés se distribuye entre la fase orgánica y la acuosa de la que proviene, hasta llegar al equilibrio. Su concentración en el equilibrio dependerá de su afinidad relativa o solubilidad en ambas fases (Cáseres-Arenas, 2007; Rydberg et al, 2004).

A la relación de concentración del metal en la fase acuosa y orgánica se le conoce como coeficiente de distribución (de extracción) D (Cáseres-Arenas, 2007; Ros-Moreno, 2009; Soto-Barinotto y Solís-Solís, 2012) (ec. 2.1):

$$D = \frac{\text{Concentración del metal } M \text{ en fase orgánica}}{\text{Concentración del metal } M \text{ en fase acuosa}} = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ac}} \quad (2.1)$$

Mientras mayor sea el valor de D en el equilibrio, mayor será la extracción del metal M en la fase orgánica (Gupta, 2003). Si $D > 10$, el porcentaje extraído en la fase orgánica es $> 90\%$, y si $D > 100$, el porcentaje extraído es $> 99\%$ siempre y cuando se tengan volúmenes iguales de fase orgánica y acuosa (Valcárcel-Cases y Gómez-Hens, 1988).

Por otra parte, la etapa de re-extracción (*stripping*) tiene su propio coeficiente S y es inverso al de extracción, del cual sus valores deben ser mayores a 1 para tener una buena re-extracción (Cáseres-Arenas; 2007; Gupta, 2003).

$$S = \frac{\text{Concentración del metal } M \text{ en fase acuosa}}{\text{Concentración del metal } M \text{ en fase orgánica}} = \frac{[M]_{ac}}{[M]_{org}} \quad (2.2)$$

Porcentaje de extracción (% E)

El porcentaje de extracción, también conocido como *factor de recuperación*, representa la eficiencia o el rendimiento de una extracción líquido-líquido y es representado por el cociente entre la masa del analito extraída en la fase orgánica y la masa inicial (Valcárcel-Cases y Gómez-Hens, 1988) (ec. 2.3).

$$\% E = \frac{\text{masa del analito extraído}}{\text{masa inicial del analito}} \quad (2.3)$$

Se puede calcular también con el valor del coeficiente de distribución de extracción, D. Cuando se trabaja con volúmenes iguales de fase orgánica V_{org} y acuosa V_{ac} , el porcentaje de extracción se calcula como se muestra en la ecuación 2.4 (Rydberg et al., 2004) y cuando se utilizan volúmenes distintos ($V_{ac} \neq V_{org}$) se calcula como en la ecuación 2.5 (Gupta, 2003; Ros-Moreno, 2009).

$$\% E = \frac{D}{1+D} \times 100 \quad (2.4)$$

$$\% E = \frac{D}{D + \frac{V_{ac}}{V_{org}}} \times 100 \quad (2.5)$$

Con esta relación se obtuvieron valores teóricos de porcentaje de extracción en función del valor del coeficiente de distribución con $V_{ac}=V_{org}$ (Tabla 2.5).

Tabla 2.5. Valores de porcentaje de extracción (% E) en función de D

D	% E
20	95
25	96
50	98
100	99
1000	99.9

Para que una extracción con disolventes se considere práctica se necesita contar con porcentajes de extracción altos (>90%) en una sola operación de extracción (Rydberg et al., 2004).

Relación de volúmenes ($r = V_{org}/V_{ac}$)

En los procesos de extracción es posible que no se utilicen volúmenes iguales de fase orgánica y acuosa ($r \neq 1$), por lo que estas diferencias deben ser tomadas en cuenta en el cálculo del porcentaje de extracción (Rydberg et al., 2004).

$$\% E = \frac{D * r}{1 + D * r} \times 100 \quad (2.6)$$

Las condiciones ideales son en las que se tiene un valor de r grande ($V_{org} > V_{ac}$) (Rydberg et al., 2004). En la Tabla 2.6 se muestra un ejemplo suponiendo un valor de D de 20.

Tabla 2.6. Ejemplo del cambio en el % E con la variación de r con una D=20

Valor de D (ejemplo)	Proporción ac:org	Valor de r	Porcentaje de extracción (% E)
20	3:1	0.33	86.8
20	1:1	1	95.2
20	1:3	3	98.4

Factor de separación (Selectividad)

Este factor mide qué tanto se extrae en la fase orgánica una especie en comparación con otra en el mismo sistema. Si se quiere realizar la separación de dos iones metálicos de la fase acuosa (X y Y), el factor de separación se expresa así (Gupta, 2003; Soto-Barinotto y Solís-Solís, 2012):

$$FS_{X/Y} = \frac{D_X}{D_Y} \quad (2.7)$$

Cada elemento tendrá su coeficiente de distribución (D_X y D_Y) y al relacionarlos se puede obtener una medida de qué tan selectiva está siendo la extracción frente a uno u otro elemento (Cáseres-Arenas; 2007). No existe separación alguna si el

valor de FS_{XY} es igual a 1 (Gupta, 2003) y mientras mayor sea, mayor será la separación de las dos especies.

2.4.2.2 Componentes de la extracción por disolventes

Fase acuosa

La fase acuosa es la disolución cargada con el elemento de interés disuelto en la etapa de lixiviación. Puede ser una disolución ácida, básica o neutra (Simpson, 2003).

Fase orgánica

La fase orgánica es una disolución que consta de los siguientes elementos:

-Agente diluyente: Es la sustancia orgánica inmiscible en agua, en la que se encuentra disuelto el agente extractante (Simpson, 2003). Se pueden utilizar sustancias no-polares como benceno hexano, queroseno, etc. (Gupta, 2003). Antes se le consideraba inerte, pero últimamente se ha reconocido que tiene importante influencia en el proceso general de extracción, mejorando la velocidad de separación de fases en algunos casos (Gupta, 2003; Simpson, 2003).

La constante dieléctrica del agente diluyente es un factor que puede influir en el tipo de interacción que éste tendrá con el complejo extractante-soluto (Tabla 2.7).

Tabla 2.7. Valores de constantes dieléctricas de hexano, benceno y tolueno

Diluyente no polar	Constante dieléctrica (ϵ)	Fuente
Hexano	2.0	Rydberg et al. (2004)
Benceno	2.3	
Tolueno	2.4	

-Agentes modificadores de fase: Son sustancias que no son esenciales en la extracción, sin embargo, en algunos casos son agregadas a la fase orgánica para favorecer la interacción entre las fases. También se les utiliza para evitar que se forme una tercera fase o bien para aumentar la solubilidad del extractante durante los procesos de extracción y re-extracción (Gupta, 2003; Ros-Moreno, 2009).

Generalmente se utilizan alcoholes de cadena larga, como el isodecanol, o agentes extractantes neutros (Gupta, 2003).

-Agente extractante: Es un compuesto orgánico que tiene uno o varios grupos funcionales que son capaces de interactuar o reaccionar químicamente con una especie en particular de la fase acuosa (Simpson, 2003).

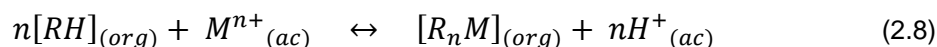
El extractante es la parte clave para que una extracción tenga éxito, por lo que es necesario que cumpla con la mayoría de las siguientes características (Domic-Mihovilovic, 2001; Gupta, 2003; Simpson, 2003):

- Habilidad de extraer al metal de interés en el valor de pH en el que se necesite para la extracción.
- Alta selectividad.
- Altas velocidades de extracción y re-extracción.
- Solubilidad total en el diluyente orgánico y que tenga una solubilidad restringida en la fase acuosa.
- Elevado coeficiente de distribución o reparto, con el fin de extraer el máximo del elemento de interés con el mínimo de cantidad a usar.
- Estable químicamente en todas las etapas de la extracción.
- Con propiedades físicas adecuadas para la transferencia de masa y separación de fases, como densidad o viscosidad.
- Con facilidad de regeneración en la re-extracción.
- De baja toxicidad y baja inflamabilidad.
- Accesible y económico.

2.4.2.3 Tipos de agentes extractantes

Una manera de clasificar a los extractantes orgánicos está basada en el tipo de reacción de extracción que presenten. Al respecto se pueden distinguir los agentes extractantes catiónicos (ácidos), aniónicos (básicos), de formación de quelatos y de solvatación (neutros) (Gupta, 2003; Simpson, 2003).

Agentes extractantes catiónicos (ácidos): Son especies orgánicas cuyos grupos funcionales son ácidos, como los ácidos carboxílicos o compuestos organofosforados ácidos (Gupta, 2003). La reacción que se lleva a cabo es mediante el intercambio del protón del agente de extracción presente en la fase orgánica y el ion de interés de la fase acuosa (ec. 2.8) (Ros-Moreno, 2009; Rydberg et al., 2004).



donde:

$[RH]_{org}$: Extractante ácido en fase orgánica.

M^{n+} : Ion metálico en fase acuosa.

$[R_nM]_{org}$: Especie organometálica neutra en fase orgánica.

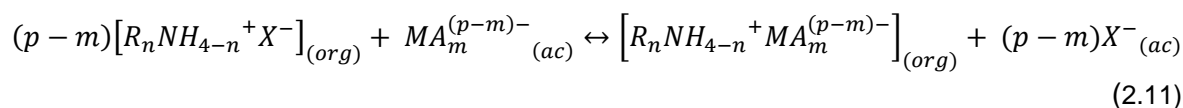
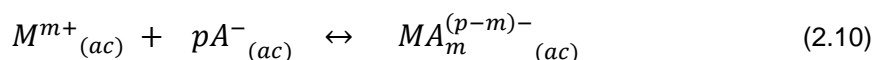
nH^+ : Liberación de protones en fase acuosa.

Este proceso se favorece a valores de pH mayores de 2 (Chen et al., 2017).

Agentes extractantes aniónicos (básicos): Son sustancias orgánicas intercambiadoras de aniones. Usualmente son sales ácidas de aminas primarias (RNH_2), secundarias (R_2NH) o terciarias (R_3N), las cuales necesitan protonarse por medio de un ácido HX antes de que puedan actuar como intercambiadores aniónicos (ec. 2.9) (Gupta, 2003; Kaminski, 1970).



La extracción se produce por asociación iónica entre un complejo aniónico metálico $MA_m^{(p-m)-}$ (ec. 2.3) en la fase acuosa y el extractante orgánico protonado $[R_nNH_{4-n}^+X^-]$ formando un par iónico $[R_nNH_{4-n}^+MA_m^{(p-m)-}]$ (ec. 2.9) (Ros-Moreno, 2009) (ec. 2.11).



Agentes extractantes por formación de quelatos: Son agentes de extracción que tienen una molécula que es capaz de formar quelatos o iones complejos con el catión metálico a extraer (Ros-Moreno, 2009). Se utilizan generalmente hidroxioximas (hidroxi: OH⁻, oxima: =N-OH) y la extracción se efectúa mediante la formación de enlaces entre el metal y los grupos -hidroxi y -oxima, liberando iones H⁺ y formando estructuras encapsuladas del metal (Gupta, 2003; Ros-Moreno, 2009) (Figura 2.10).

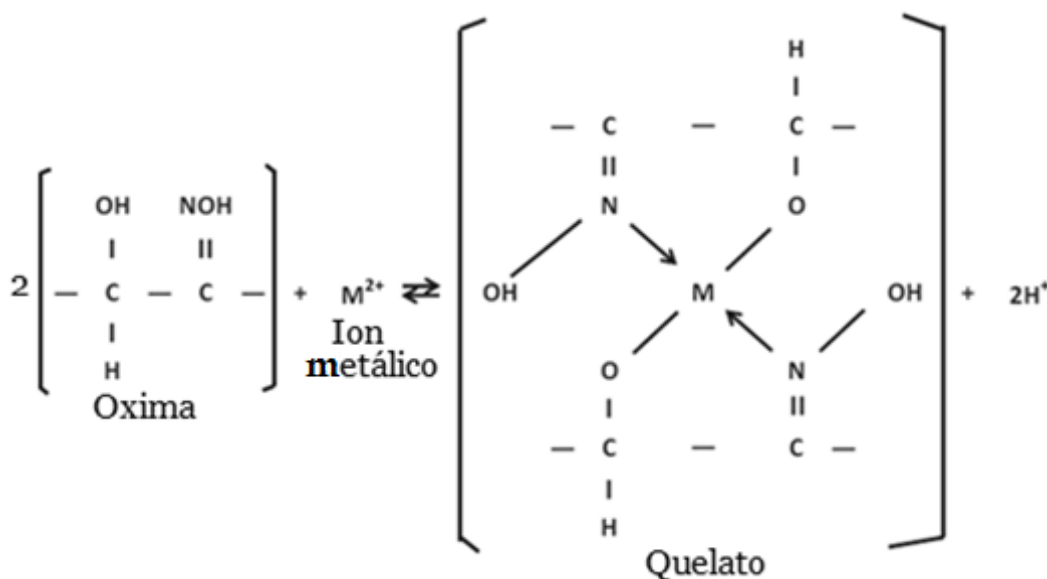
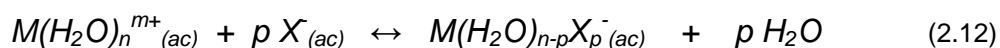


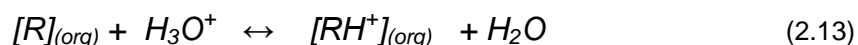
Figura 2.10. Reacción de formación de quelatos por una oxima como extractante (Modificado de Ros-Moreno, 2009)

Agentes extractantes de solvatación (neutros): Son reactivos extractantes que cuentan con un par de electrones para donar. Usualmente se utilizan óxidos de fosfinas (R_nP=O) y alquilfosfatos (R_nO₃P=O) (Wilson et al., 2014). Se coordinan con el ion metálico solvatado M(H₂O)_n^{m+}, que puede estar formando complejos con ligantes que estén presentes en la fase acuosa X, formando especies neutras (sales: M(H₂O)_nX_p) o iónicas (aniones metalatos: M(H₂O)_{n-p}X_p⁻) (Domic-Mihovilovic, 2001) (ec. 2.12).



La relativa estabilidad de los iones metalatos formados inicialmente en la fase acuosa es de gran importancia ya que puede modificar los coeficientes de distribución en las extracciones (Wilson et al., 2014).

Los agentes extractantes neutros se comportan de manera diferente según el medio en el que reaccionen, ya que si se ponen en contacto con disoluciones muy ácidas de sales metálicas, el átomo de oxígeno de las fosfinas ([R]: -P=O) puede protonarse (Gupta, 2003; Wilson et al., 2014) (ec. 2.13).



El agente extractante protonado interactúa con los iones metalatos formando pares iónicos con una carga global neutra, transfiriéndolos así hacia la fase orgánica (Wilson et al., 2014). El par iónico $[(RH^+)_r \cdot M(H_2O)_{n-p}X_p^-]$ puede estar libre o no de moléculas de agua, según haya sido la interacción (Gupta, 2003) (ec. 2.14).



En algunos casos el rol principal de un extractante no es actuar como ligante, sino como surfactante (Wilson et al., 2014), por lo que el mecanismo de solvatación también se puede representar por la formación de micelas inversas (medio hidrofílico adentro y medio hidrofóbico afuera) en la fase orgánica, que encapsulan al ion metalato por la interacción de iones hidronio H_3O^+ y moléculas de agua con las moléculas del extractante (Figura 2.11) (Wilson et al., 2014).

Debido a que este mecanismo de extracción se caracteriza por la formación de interacciones muy débiles (formación de complejos de esfera externa), en general la descarga del reactivo de la fase orgánica se ejecuta con facilidad, incluso mediante el uso de agua (Domic-Mihovilovic, 2001).

El diseño de extractantes orgánicos neutros que sean muy selectivos es un reto, ya que como éstos no entran a la esfera de coordinación interna del ion metálico, es difícil predecir qué preferencia puede tener un metal por un arreglo geométrico en específico con el extractante (Wilson et al., 2014).

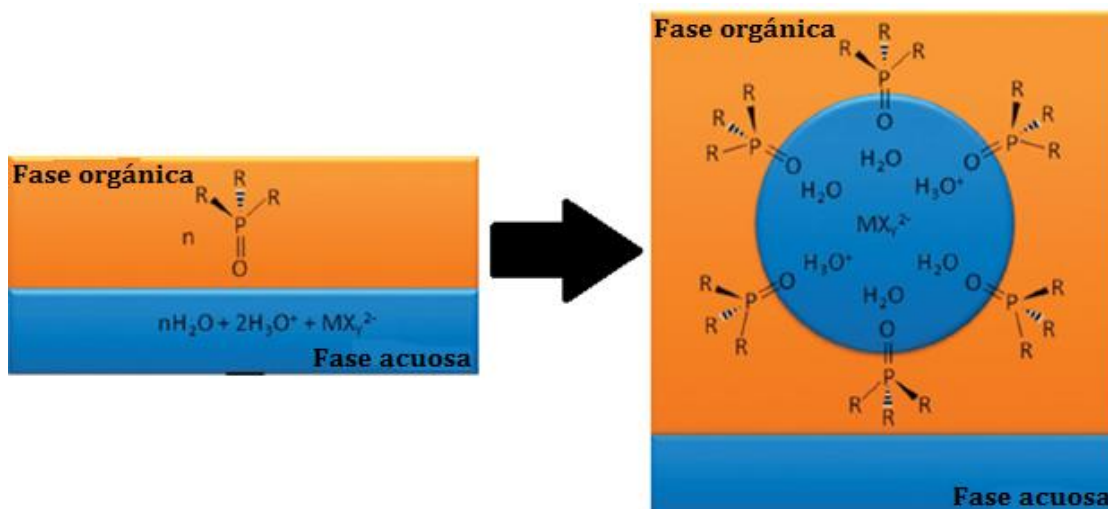


Figura 2.11. Formación de una micela inversa por la interacción de un anión metalato con un óxido de fosfina neutro y protonado (Modificado de Wilson et al., 2014)

Los reactivos más utilizados como agentes extractantes neutros son el fosfato de tributilo (*TBP*, en inglés) y el óxido de trioctilfosfina (*TOPO*, en inglés) (Domic-Mihovilovic, 2001).

Fosfato de tributilo (TBP, en inglés)

Es un compuesto organofosforado caracterizado por tener un grupo fosfato ((RO)₃P=O) con tres cadenas de butilos (Figura 2.12). Es insoluble en agua y completamente soluble en disolventes orgánicos (Baaden et al., 2001). A temperatura ambiente es un líquido incoloro, su punto de ebullición es de 289°C y su densidad es de 0.98 g/mL (Merck, 2017).

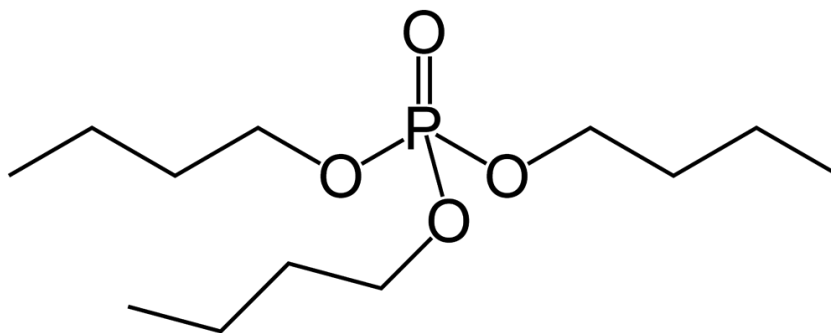


Figura 2.12. Estructura del fosfato de tributilo (*TBP*) (Wikipedia, 2006)

Es considerado como un extractante neutro con la capacidad de extraer tanto especies neutras (sales) como iónicas (aniones y cationes) (Wilson et al., 2014).

Dependiendo de su concentración en los disolventes orgánicos y de la acidez de la fase acuosa con la que se ponga en contacto, éste puede comportarse como un surfactante o un modificador de interfases y puede ser utilizado de ese modo en las extracciones (Baaden et al., 2001).

Óxido de trioctilfosfina (*TOPO*, en inglés)

Este compuesto organofosforado cuenta con un grupo funcional de óxido de fosfina ($R_nP=O$), en donde R_n son 3 cadenas de -octilos (Figura 2.13) También es conocido comercialmente como Cyanex 921® (Mishra et al., 2010). A temperatura ambiente se encuentra en estado sólido en forma de cristales. Funde entre 50 y 54°C; su punto de ebullición es de 212°C y su densidad es de 0.88 g/mL (Merck, 2015).

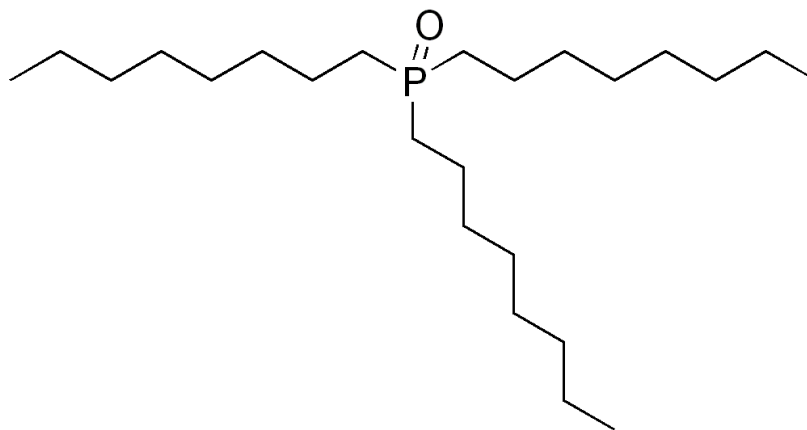


Figura 2.13. Estructura del óxido de trioctilfosfina (*TOPO*) (Wikipedia, 2008)

Su solubilidad en diluyentes orgánicos es altamente influenciada por la temperatura, teniendo así un incremento considerable a temperaturas mayores a 25°C (White y Ross, 1961).

Las extracciones con *TOPO* prácticamente sólo se pueden utilizar para medios acuosos ácidos, especialmente con HCl en concentraciones mayores a 3 M, ya que si se utiliza ácido nítrico, éste puede co-extraerse en el proceso (White y Ross, 1961).

Existen agentes extractantes comerciales que están compuestos por mezclas de varios óxidos de fosfina, como el Cyanex 923® de la marca Cytec®, el cual es una mezcla de 4 óxidos de trialquifosfina, dentro de los cuales se encuentra el *TOPO* (Cytec Industries Inc., 2014). La ventaja de estas mezclas frente a la utilización únicamente del *TOPO* reside en que éstas son líquidas y son completamente miscibles en prácticamente todos los diluyentes orgánicos, incluso a temperaturas menores a 25°C (Cytec Industries Inc., 2008), sin embargo, éstas son más costosas.

2.4.2.4 Fenómeno de sinergismo

Algunos de los extractantes utilizados en la extracción por disolventes tienen características muy versátiles, es decir, son capaces de extraer diferentes tipos de iones metálicos, ya sean cationes, aniones metalatos o sales metálicas (Wilson et al., 2014).

Los óxidos de fosfina y los fosfatos de trialquilo (como el *TOPO* y el *TBP*) son algunos ejemplos de esto, ya que en sus formas protonadas son capaces de extraer aniones metalatos y en sus formas neutras, sales metálicas (Baaden et al., 2001; Wilson et al., 2014). Por este motivo una de las tácticas más empleadas en hidrometalurgia para obtener mejores resultados en la separación y purificación de metales es la utilización de mezclas de extractantes (Wilson et al., 2014).

Al fenómeno en el cual aumenta la eficiencia de una extracción mediante el uso de mezclas de extractantes se le conoce como “sinergismo” (Gupta, 2003; Ros-Moreno, 2009).

Existen diversos mecanismos por los cuales se pueden dar las interacciones entre los extractantes y los iones metálicos a extraer, ya que muchas veces puede llevarse a cabo más de un tipo de interacción, ya sea electrostática, por enlaces de hidrógeno o por otras interacciones electrostáticas supramoleculares², por lo que es difícil conocer exactamente la estructura que tienen las especies que se forman en la fase orgánica durante la extracción (Wilson et al., 2014).

² Son interacciones no covalentes entre moléculas (Rodríguez-Riobó, 2007)

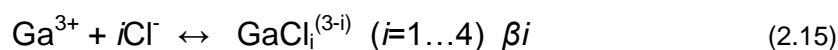
2.4.3 Extracción de Ga

Una de las técnicas más utilizadas para la recuperación de Ga de diversas matrices es la extracción por disolventes, principalmente de medios ácidos (Chen et al., 2017; Lahiri et al., 1996).

Existen varios estudios de extracción de Ga que se realizan en medio ácido, y muchos de ellos se realizan con HCl en altas concentraciones (dependiendo de las especies que se quieran recuperar) (Baba et al., 1986; Katsuta et al., 2012; Kinoshita et al., 2004; Mihaylov y Distin, 1992).

En el caso del elemento Ga, su extracción por disolventes se favorece cuando éste proviene de disoluciones (lixiviados) con HCl (Baldwin et al., 1980; Moskalyk, 2003), ya que con la presencia de iones Cl^- , éste forma especies del tipo $GaCl_i^{(3-i)}$ que son de fácil extracción con reactivos extractantes accesibles, como el *TBP* o el *TOPO* (Baba et al., 1986; De Schepper, 1979; Kumbasar y Tutkun, 2004; 2006; Sato et al., 1984).

Con estas condiciones de lixiviación (HCl), los iones metálicos trivalentes pueden estar presentes en forma de cloro-complejos $MCl_i^{(3-i)}$ (Baba et al., 1986; Wood y Samson, 2006) (ec. 2.15) con números de coordinación de 4 y 6 (Wood y Samson, 2006) y pueden encontrarse solvatados o no (Wilson et al., 2014).

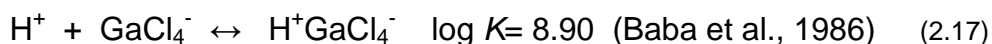


$$\beta_i = \frac{[GaCl_i^{(3-i)}]}{[Ga^{3+}][Cl^-]^i} \quad (2.16)$$

Las especies que puede estar formando el elemento Ga con cloruros dependen de la concentración de éstos en la disolución (Mihaylov y Distin, 1992). De acuerdo con las constantes de estabilidad, a bajas concentraciones de HCl (0.1-6.0 M) las especies dominantes de Ga (III) en disoluciones acuosas son Ga^{3+} y $[GaCl]^{2+}$ (Payne, 2016). A concentraciones mayores de HCl (>6.0 M) se encuentra presente la especie $[GaCl_4]^-$ (Hoffman, 1934; Katsuta et al., 2012; Kinoshita et al., 2011;

Kumar-De, 2003; Payne, 2016; Wood y Samson, 2006; Yamamoto y Katoh, 1999; Yang et al., 2011).

Otras fuentes indican que en estas condiciones el Ga puede estar formando el par iónico $H^+GaCl_4^-$ (Baba et al., 1986) que puede ser extraído por solvatación (Baba et al., 1986; Hoffman, 1934; Mihaylov, 1991; Mihaylov y Distin, 1992):



Las constantes de estabilidad de los cloro-complejos de Ga (III) se encuentran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Constantes de estabilidad de los cloro-complejos de Ga (III)

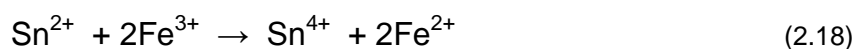
Constantes globales de formación $GaCl_i^{(3-i)}$				Fuente
$GaCl^{2+}$	$GaCl_2^+$	$GaCl_3$	$GaCl_4^-$	
$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	
-0.64	-2.18	-3.90	-6.74	Baba et al. (1986)
-0.60	-2.30	-4.50	-5.80	Wood y Samson (2006)

Los complejos que forma con fluoruros son los más estables. Los complejos con sulfatos son más débiles que los formados con hidróxidos y fluoruros, pero más estables que los de cloruros. Los complejos con fosfatos son bastante estables ($GaHPO_4^+$ $\log \beta=7.26$ y $Ga_2(HPO_4)^{4+}$ $\log \beta=7.73$) (Wood y Samson, 2006).

Uno de los mayores interferentes en la extracción de Ga (III) ($r_{\text{iónico}}=0.62 \text{ \AA}$) es el Fe (III) ($r_{\text{iónico}}=0.64 \text{ \AA}$), ya que en presencia de HCl, forma complejos con cloruros de estructura similar a los de Ga, por lo que éste puede co-extraerse con facilidad (Kumbasar y Tutkun, 2006; Langstrom y Velikyan, 2016; Mihaylov, 1991). El Fe (III) puede formar las especies $FeCl_4^-$ y $HFeCl_4$, las cuales compiten con la extracción de Ga (Mihaylov y Distin, 1992).

Esto se corrige si el Fe (III) presente en la disolución de lixiviación se reduce a Fe (II), ya que esta especie no es extraída por los extractantes de solvatación *TBP* y *TOPO* (Mihaylov y Distin, 1992).

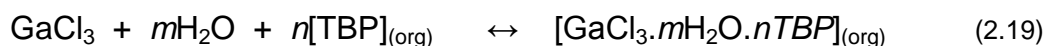
El Fe (III) se puede reducir a Fe (II) con Sn^{2+} , que pasa a Sn^{4+} , sin reducir al Ga (III) (Langstrom y Velikyan, 2016):



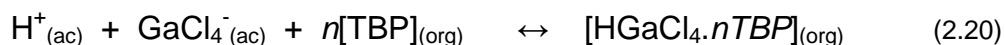
Está reportado que se han utilizado extractantes de diversos tipos para la recuperación de Ga, desde agentes quelantes (Bahri et al., 2016a; Nakayama y Egawa, 1997), ácidos carboxílicos (Gupta et al., 2007a), hasta aminas de altas masas moleculares (Katsuta et al., 2012; Mihaylov, 1991; Nusen et al., 2016). Sin embargo, el uso de éstos tiene sus limitaciones, como tiempos de equilibrio muy prolongados o la necesidad de incluir un modificador de fases (Gupta et al., 2007b; Yang et al., 2011), por lo que en este trabajo se decidió trabajar con *TBP* y *TOPO*, los cuales son extractantes de solvatación de fácil obtención y accesibles económicamente.

2.4.3.1 Extracción de Ga con *TBP* a partir de disoluciones de HCl

Existen estudios que reportan que al aumentar la concentración de HCl (de 4 a 7 M), aumenta el coeficiente de distribución de Ga D_{Ga} hasta llegar a un máximo ($D_{\text{Ga}} > 10^1$) (De Schepper, 1979; Kinoshita et al., 2011; Mihaylov y Distin, 1992). A bajas concentraciones de ácido, la especie que se extrae por solvatación es GaCl_3 (ec. 2.19) (Mihaylov y Distin, 1992).

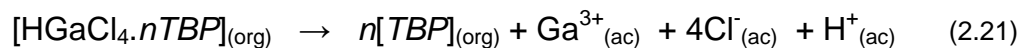


Al aumentar la concentración de HCl y así mismo la acidez de la disolución, se forma adicionalmente la especie HGaCl_4 (Kumbasar y Tutkun, 2006), la cual también es extraída por solvatación (Mihaylov y Distin, 1992; Yang et al., 2011) (ec. 2.20).



Al poner en contacto la fase orgánica cargada ($\text{HGaCl}_4 \cdot n\text{TBP}$) proveniente de la extracción, con una disolución acuosa de re-extracción de baja acidez (por

ejemplo con HCl 0.1 M), se lleva a cabo la disociación del complejo extraído (ec. 2.21) (Kumbasar y Tutkun, 2006).



Se han encontrado mejores resultados de extracción de Ga cuando el *TBP* está diluido entre 1 y 10% con algún disolvente alifático o aromático, que cuando se utiliza sin diluir, con una concentración mínima de 4 M de HCl en la disolución acuosa (De Schepper, 1979).

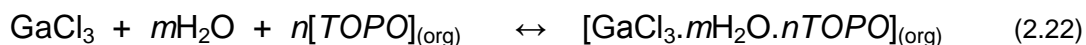
Cuando el Ga se encuentra en disoluciones con alto contenido de Fe (III), se recomienda reducirlo a Fe (II) con Fe metálico o con algún otro agente reductor (De Schepper, 1979; Mihaylov y Distin, 1992).

Se han obtenido porcentajes altos de extracción de Ga (97-99%) proveniente de disoluciones de HCl (> 4 M) con alto contenido de otros metales, entre ellos Fe (Mihaylov y Distin, 1992; Mishra et al., 2000) y porcentajes de re-extracción mayores al 50% de Ga, con un contenido de Fe alrededor del 1% (Mihaylov y Distin, 1992).

3.4.3.2 Extracción de Ga con TOPO (Cyanex 921) a partir de disoluciones de HCl

Los mecanismos de extracción de Ga con *TOPO* no han sido tan estudiados como los de *TBP*, pero ambos tienen comportamientos químicos similares, como la dependencia con el pH (Kumbasar y Tutkun, 2004).

De manera similar a la extracción de Ga con *TBP*, en condiciones de baja acidez, la especie que se forma es $[\text{GaCl}_3.n\text{TOPO}]$ solvatada o no (ec. 2.22), mientras que al aumentar la acidez, la especie formada es $\text{HGaCl}_4.n\text{TOPO}$ (ec. 2.23) (Gupta et al., 2007b; Mihaylov, 1991; Mihaylov y Distin, 1992; Mishra et al., 2000).



El Fe (III) también se extrae con *TOPO* de disoluciones con HCl formando las especies $[\text{FeCl}_3 \cdot n\text{TOPO}]$ y $[\text{HFeCl}_4 \cdot n\text{TOPO}]$, por lo que también es necesaria su reducción antes de realizar la extracción de Ga (White y Ross, 1961).

Existen estudios que reportan que la extracción de Ga con *TOPO* en disoluciones de HCl no se da a concentraciones menores a 7 M (Kumbasar y Tutkun, 2004; White y Ross, 1961). Se ha logrado extraer hasta el 97% de Ga proveniente de lixiviados ácidos con una extracción de otros metales presentes (Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu y Al) menor al 14% (Kumbasar y Tutkun, 2004).

Para la re-extracción (*stripping*) de Ga se pueden utilizar varios ácidos como HCl, HNO_3 , H_2SO_4 en concentraciones bajas (≈ 0.1 M) (Ahmed et al., 2013; Gupta et al., 2007a; Katsuta et al., 2012).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de muestras

Se obtuvieron 5 muestras de jales mineros, 4 de una zona minera de Taxco de Alarcón, Guerrero y una de Lázaro Cárdenas, Michoacán, México (Anexo IX) (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Claves y sitios de procedencia de las muestras de jales mineros

Muestra (clave de campo)	Clave	Lugar de procedencia	Color
Jal no oxidado	446-15	Taxco, Gro., México	Café oscuro
Jal oxidado	447-15	Taxco, Gro., México	Amarillo
Jal de mineral de hierro	1271-13	Lázaro Cárdenas, Mich., México	Gris
Fraile jal oxidado	1446-15	Taxco, Gro., México	Amarillo
Concha jal oxidado	1447-15	Taxco, Gro., México	Café oscuro

Las muestras de jales (aproximadamente 25 kg) se colocaron en charolas de plástico durante 48 horas para su secado al aire, después se prosiguió con su cuarteo (homogeneizado) y su almacenamiento en bolsas de plástico (NMX-AA-132-SCFI-2016).

3.2 Caracterización de muestras

3.2.1 Caracterización fisicoquímica

3.2.1.1 Medición de pH y conductividad eléctrica

Se siguió el método EPA 9045D (EPA 2004) para la determinación de pH en suelos y residuos.

Se pesaron 20 g de cada muestra (Figura 3.1), se les agregaron 60 mL de agua desionizada y se pusieron en agitación orbital durante 5 min a 240 rpm. Posteriormente se dejaron en reposo durante una hora y se les midió el pH con un potenciómetro Thermo Scientific OrionStar A211 y la conductividad eléctrica se midió con un conductímetro marca Corning 441 (Figura 3.2).



Figura 3.1. Muestras de jales mineros



Figura 3.2. Potenciómetro Thermo Scientific OrionStar A211 y Conductímetro Corning 441

3.2.2 Caracterización mineralógica

3.2.2.1 Determinación de porcentaje de tamaño de partícula

Se realizó el tamizado de las muestras utilizando tamices de malla 100 y 250 durante 40 minutos para obtener el porcentaje de 3 diferentes tamaños de partícula para cada muestra: a: >malla 100 ($>149 \mu\text{m}$), b: entre mallas 100 y 250 ($<149 \mu\text{m}$ y $>62.5 \mu\text{m}$), y c: <malla 250 ($<62.5 \mu\text{m}$). Se calcularon los porcentajes correspondientes para cada tamaño de partícula presentes en cada muestra.

3.2.2.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

Las muestras de menor tamaño de partícula (c: $<62.5 \mu\text{m}$) fueron pulverizadas y enviadas a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria,

USAI, de la Facultad de Química, UNAM, para su análisis por difracción de rayos X (DRX).

Por otra parte, las muestras en sus 3 tamaños de partícula se analizaron en un microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) marca Hitachi TM-1000.

3.2.3 Caracterización elemental

3.2.3.1 Análisis semi-cuantitativo por fluorescencia de rayos X (FRX)

Se analizaron las submuestras de los diferentes tamaños de partícula de las 5 muestras, para un total de 15 muestras por fluorescencia de rayos X con dos equipos: Thermo Scientific Niton FXL y Olympus (Figura 3.3), ambos en modo “suelo” y modo “mina”. Cada equipo da un barrido de una gran cantidad de elementos presentes en cada muestra sin necesidad de darles un tratamiento previo y no es una técnica destructiva, por lo que las muestras quedan intactas para realizar más análisis con ellas.



Figura 3.3. Equipos de fluorescencia de rayos X: marca Olympus (izq) y marca Thermo (der)

3.2.3.2 Digestiones ácidas parciales asistidas por horno de microondas para análisis por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector óptico (ICP-OES) y de masas (ICP-MS)

Se pesaron aproximadamente 0.2 g de cada muestra en una balanza analítica marca Ohaus Discovery en su tamaño de partícula mayor y menor (a: >malla 100 y c: <malla 250). Posteriormente se colocaron en los recipientes de teflón (*liners*) agregando 10 mL de HNO₃ concentrado. Se siguieron los controles de calidad establecidos en el laboratorio: En total se colocaron en el horno de microondas 10 muestras problema, 1 muestra duplicada, 1 blanco (HNO₃ concentrado) y un blanco adicionado (2 mL de una disolución patrón de 25 µg/mL de Ga, In, Ge y tierras raras).

Se colocaron en un horno de microondas marca Ethos Easy (Figura 3.4) con el siguiente programa de calentamiento: rampa de temperatura hasta 175°C con mantenimiento durante 4.5 min y con un tiempo de enfriamiento de 30 min. Posteriormente se filtraron con papel Whatman No. 42 y se aforaron con agua desionizada en matraces volumétricos de 25 mL para su posterior análisis por ICP-OES. Para ICP-MS únicamente se analizaron las muestras de mayor tamaño de partícula (a: >malla 100) con una dilución 1:10 para disminuir la acidez de las muestras digeridas.



Figura 3.4. Horno de microondas Ethos Easy para digestiones ácidas

3.2.3.3 Análisis cuantitativo por activación de neutrones con digestión total de elementos y espectroscopía de masas (INAA/TD-MS)

Las muestras fueron analizadas en Canadá por Activation Laboratories Ltd., para el barrido total de elementos por medio de una digestión total con 4 ácidos: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 y HF para el análisis por espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (*ICP-MS*) y por análisis instrumental de activación de neutrones (*INAA*).

Los resultados de la caracterización de los 5 jales mineros arrojaron que la muestra que tuvo el mayor contenido del elemento estratégico Ga fue la muestra con clave 1271-13 (Figura 3.5), que corresponde al jal de mineral de hierro proveniente de Lázaro Cárdenas, Michoacán, por lo que los siguientes experimentos se realizaron con esta muestra.

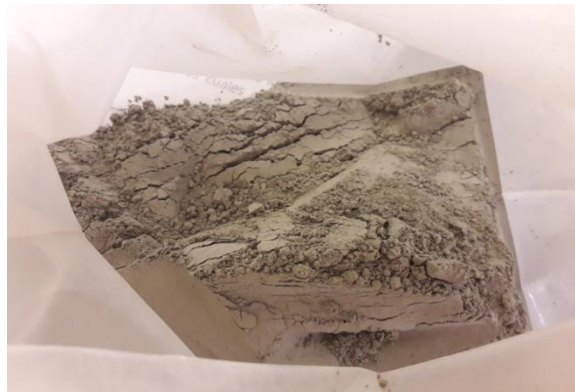


Figura 3.5. Muestra de jal de mineral de hierro (clave: 1271-13) molida en mortero

3.3 Pruebas de lixiviación

3.3.1 Efecto del tiempo de agitación

La muestra de jal de mineral de hierro (clave 1271-13) original (sin tamizar) se homogeneizó y se molió en mortero de porcelana. Posteriormente se pesaron por duplicado 5 g de muestra y se colocaron en envases de polietileno. Después se le agregaron 100 mL de HCl 8 M a cada envase para mantener una relación entre el sólido y el líquido de 1:20. Se preparó un blanco (100 mL de HCl 8 M) y un blanco adicionado con aproximadamente 1 mg/L de Ga (100 mL de HCl 8 M + 0.1 mL de un estándar de 1000 mg/L de Ga) como controles de calidad.

Las muestras por duplicado y los controles de calidad fueron colocados en un lixiviador (Figura 3.6) con agitación axial durante diferentes tiempos de agitación (de 1 a 48 horas) y se tomó un volumen de 15 mL de cada uno y se filtró por membranas de nitrocelulosa de 0.45 μm para su análisis por *ICP-MS*.



Figura 3.6. Lixiviador con agitación axial

El análisis de las muestras se realizó por *ICP-MS* en un equipo modelo iCAP Qc de la marca Thermo Scientific con automuestreador ASX 520 ubicado en el Laboratorio de *ICP-MS* del Instituto de Geofísica de la UNAM (Figura 3.7). El instrumento fue optimizado previamente al análisis de las muestras, con una disolución acuosa certificada de la marca High Purity Standards, la cual contiene un amplio intervalo de masas (Li, Co, In, Ba, Bi, Ce y U de 1 $\mu\text{g/L}$).



Figura 3.7. Equipo de espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (*ICP-MS*, en inglés) marca Thermo Scientific y su automuestreador ASX 520 del Instituto de Geofísica, UNAM

Las curvas de calibración se realizaron con 16 puntos (0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 25, 50, 75, 100, 250 y 500 µg/L), a partir de disoluciones High Purity Standards de Fe, Ga y Lantánidos. El “drift” instrumental se corrigió utilizando como estándar interno de rodio (Rh de 10 µg/L). El límite de detección práctico (L.D.) se calculó en cada determinación mediante la ecuación 3.1:

$$L. D. = \frac{3(SD \text{ int BCO})(conc \text{ STD})}{(int \text{ STD} - prom \text{ int BCO})} \quad (3.1)$$

donde: *SD int BCO* es la desviación estándar, por sus siglas en inglés, de la intensidad del blanco, *conc STD* es la concentración de la disolución estándar de Fe, Ga y Lantánidos (10 µg/L), por sus siglas en inglés, *int STD* es la intensidad de la disolución estándar de Fe, Ga y Lantánidos (10 µg/L), por sus siglas en inglés y *prom int BCO* es el promedio de la intensidad del blanco.

El límite de detección práctico para Ga se encuentra entre 0.05 y 0.07 µg/L, para Fe se encuentra entre 0.960 y 1.603 mg/L y para los lantánidos entre 0.001 y 0.050 µg/L. Se realizó la dilución de las muestras (1:100) con matraces aforados (1 µL de muestra con aforo a 10 mL con agua desionizada acidificada) para su análisis con el fin de evitar daños en el equipo debido a la alta acidez de los lixiviados.

Posteriormente se llevó a cabo una segunda lixiviación con un tiempo de agitación más prolongado (hasta 96 horas) y, además de usar HCl 8 M, se probó una disolución lixivante diferente (HCl + HNO₃ 4 M). Se pesaron 5 g del jal 1271-13 por cuadruplicado y se les agregó a dos experimentos 100 mL de HCl 8 M y a los otros dos experimentos 100 mL de una mezcla de HCl 8 M + HNO₃ 8 M.

Los blancos adicionados se prepararon con 100 mL de lixivante más 0.1 mL de un estándar de 1 000 mg/L de Ga. Las muestras y los controles de calidad fueron colocados en agitación axial durante 96 horas en total, tomando en cada intervalo de tiempo (2, 4, 24, 48, 72 y 96 horas) 15 mL de cada experimento.

Las muestras de la segunda lixiviación se filtraron con papel filtro Whatman No. 42 y se analizaron por *ICP-MS* en el Instituto de Geofísica, UNAM con una dilución 1:100.

3.3.2 Efecto de la concentración del ácido lixivante (HCl)

Se pesaron 2 g del jal de mineral de hierro (clave 1271-13) en una balanza analítica marca Ohaus Discovery por duplicado y se les agregaron 40 mL de HCl en distintas concentraciones (desde 2 hasta 10 M) para mantener una relación de sólido:líquido de 1:20.

Las muestras se agitaron durante 48 horas ininterrumpidas de manera axial y se dejaron en reposo por dos días. Posteriormente se filtraron a través de papel filtro marca Advantec 5B (Figura 3.8) y se analizaron en un equipo de *ICP-MS* (modelo iCAP Qc de la marca Thermo Scientific) en el Laboratorio de *ICP-MS* del Instituto de Geofísica de la UNAM.

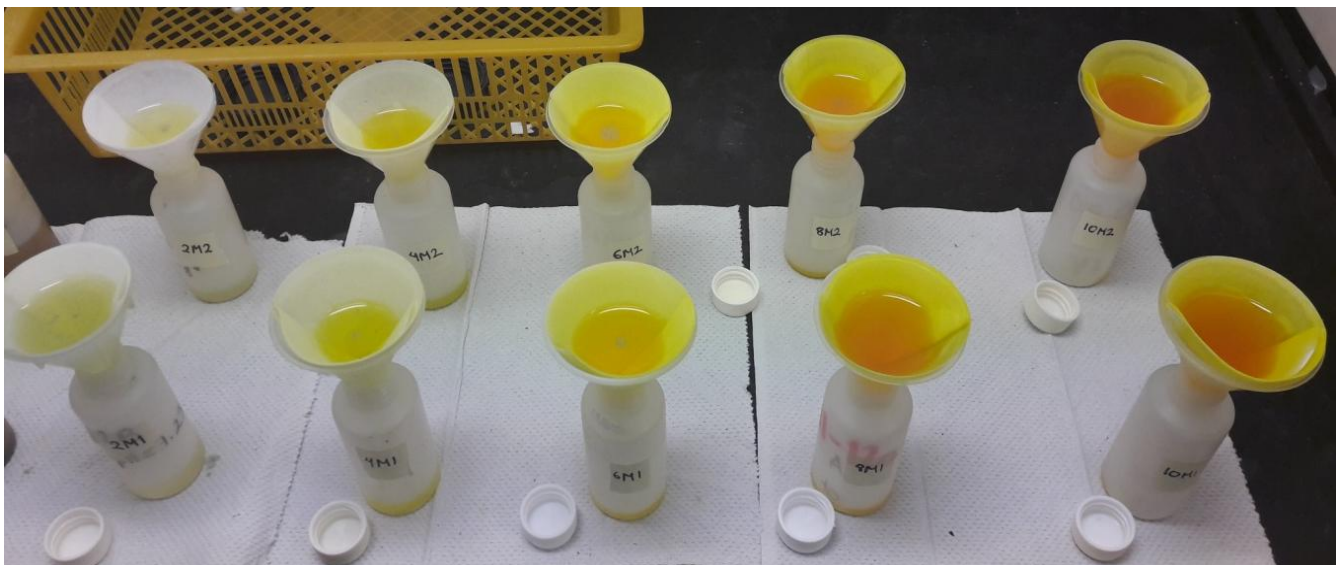


Figura 3.8. Lixiviados del jal 1271-13 con distintas concentraciones de HCl

3.3.3 Lixiviación ácida y reducción con SnCl_2

Se pesaron por duplicado 15 g del jal 1271-13 en una balanza analítica y se les agregaron 300 mL de una disolución de HCl 8 M. La muestra se puso en agitación

axial durante 48 horas. Posteriormente, se filtraron a través de un papel filtro 5B marca Advantec (Figura 3.9).

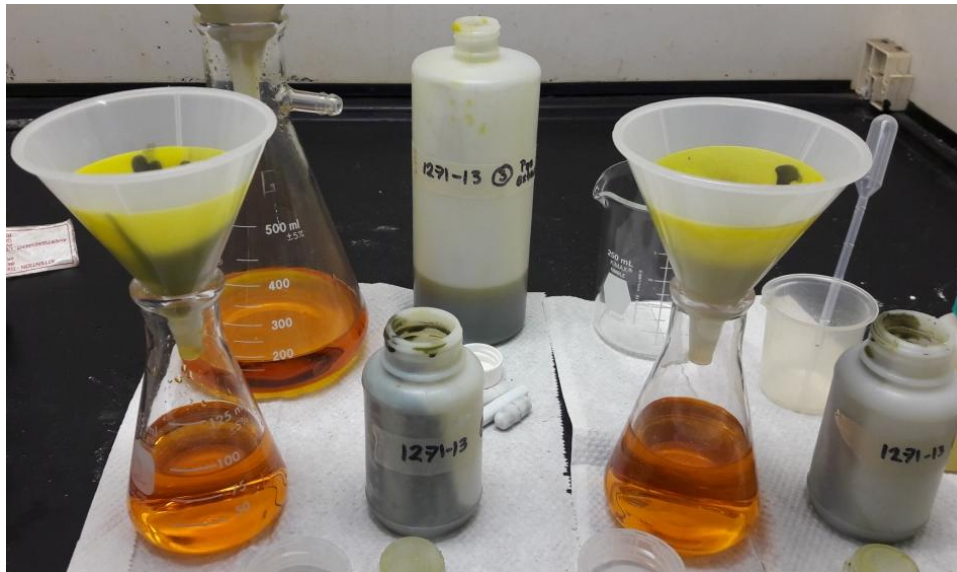


Figura 3.9. Filtrado de lixiviados ácidos del jal 1271-13 con HCl 8 M y 48 horas de agitación

Para evitar que se lleve a cabo la extracción simultánea del Fe (III) con el Ga (III) presentes en la muestra, es necesario realizar la reducción del Fe (III) a Fe (II) sin reducir al Ga (III). Un buen agente reductor que cumple con estas características es el SnCl_2 (Laitinen y Harris, 1982; Skoog et al., 1997) (Figura 3.10).

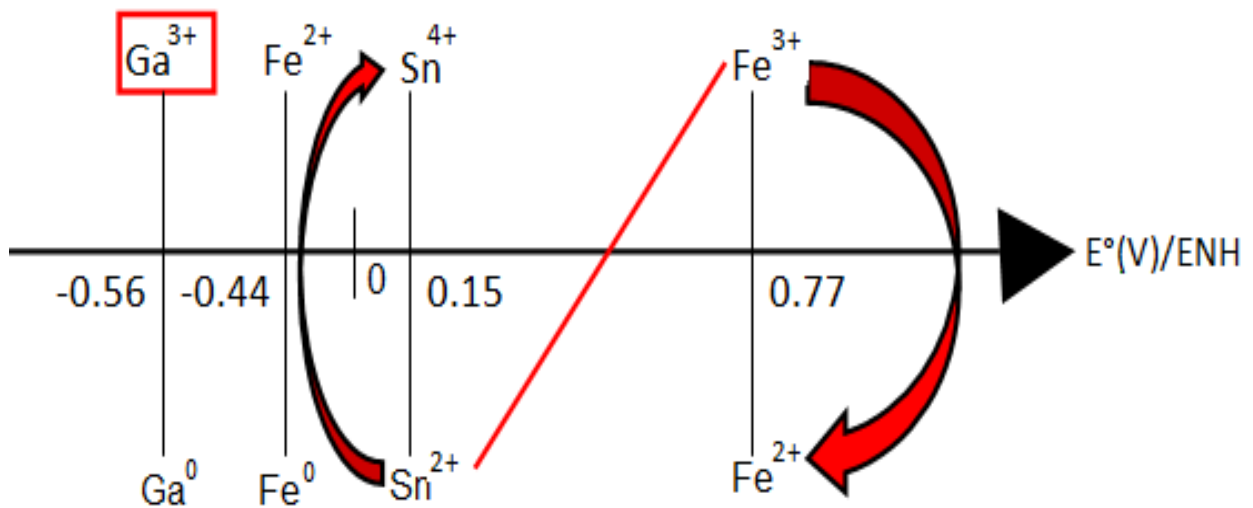


Figura 3.10. Diagrama de potencial redox (ENH) para Fe^{3+} , Sn^{2+} y Ga^{3+} (elaboración propia)

Debido a que los lixiviados se encuentran en un medio de HCl 8 M, los potenciales redox de las especies presentes se modifican por la presencia de equilibrios simultáneos con los iones Cl^- del medio; sin embargo, la reducción del Fe^{3+} con Sn^{2+} sigue siendo cuantitativa, sin reducir a las especies de Ga^{3+} (Figura 3.10a). Estos potenciales se calcularon con las constantes globales de formación de complejos con cloruros (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Constantes globales de formación de complejos con cloruros

Ion metálico	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	Fuente
Fe^{3+}	0.6	0.7	-0.7	-	Ringbom. (1979)
Fe^{2+}	0.4	-	-	-	
Sn^{2+}	1.2	1.7	1.7	-	
Sn^{4+}	3.62	4.76	4.71	4.33	Gamsjäter et al. (2012)
Ga^{3+}	-0.6	-2.3	-4.5	-6.8	Wood y Samson. (2006)

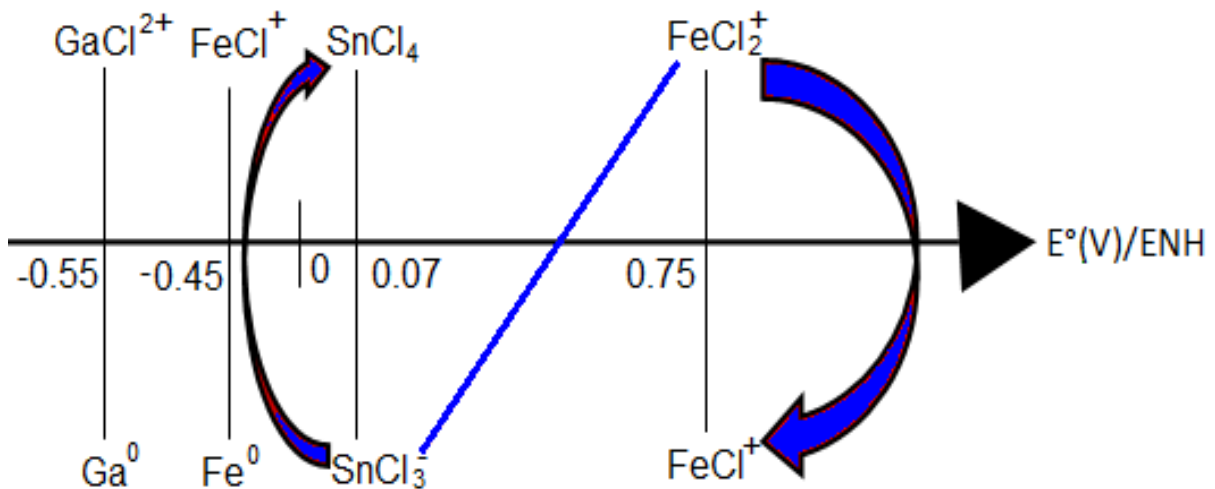


Figura 3.10a. Diagrama de potencial redox (ENH) para especies de Fe^{3+} , Sn^{2+} y Ga^{3+} en medio de $[\text{Cl}^-] = 8 \text{ M}$ (elaboración propia)

Para la reducción del Fe (III) a Fe (II) en el lixiviado se realizó el siguiente procedimiento: Se tomaron 100 mL de lixiviado y se pusieron en agitación con calentamiento. Se les agregaron gota a gota 25 mL de una disolución de cloruro estañoso dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.5 M.

La reducción se debe hacer al momento de realizar las extracciones debido a que el lixiviado se puede volver a oxidar con facilidad. El lixiviado reducido pasa de tener una coloración naranja a incolora con un tono verdoso (Figura 3.11).



Figura 3.11. Lixiviado antes y después de la reducción con SnCl_2

3.3.3.1 Preparación de la disolución de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M

Se pesaron 11 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca J. T. Baker y se le agregaron a 25 mL de HCl concentrado en baño maría hasta disolución total. Posteriormente, se llevó al aforo de 100 mL con agua desionizada.

3.4 Pruebas de extracción por disolventes

3.4.1 Efecto del disolvente, proporción fase acuosa:fase orgánica (ac:org) y agente extractante

Se prepararon 9 disoluciones extractantes:

- Agente extractante: Fosfato de tributilo (*TBP*) al 10% v/v en hexano, benceno y tolueno:

Se midieron 5 mL de *TBP* y se les llevó al aforo de 50 mL con hexano, benceno y tolueno respectivamente en matraces volumétricos.

- Agente extractante: Óxido de trioctilfosfina (*TOPO*) al 10% m/v en hexano, benceno y tolueno:

Se pesaron 5 g de *TOPO* y se le llevó al aforo de 50 mL con hexano, benceno y tolueno, respectivamente, en matraces volumétricos.

- Agente extractante: Mezcla de *TBP* y *TOPO* al 10% en hexano, benceno y tolueno:

Se midieron 5 mL de *TBP* y se pesaron 5 g de *TOPO* y se llevó al aforo de 50 mL con hexano, benceno y tolueno en matraces volumétricos.

Se realizaron 3 extracciones para cada disolución extractante con diferentes proporciones de la fase acuosa (lixiviado reducido) y orgánica (extractante con disolvente) de 1:1 (10:10 mL), 1:3 (5:15 mL) y 3:1 (15:5 mL), manteniendo un volumen total de 20 mL y se agitaron manualmente durante 3 minutos (Figura 3.12).

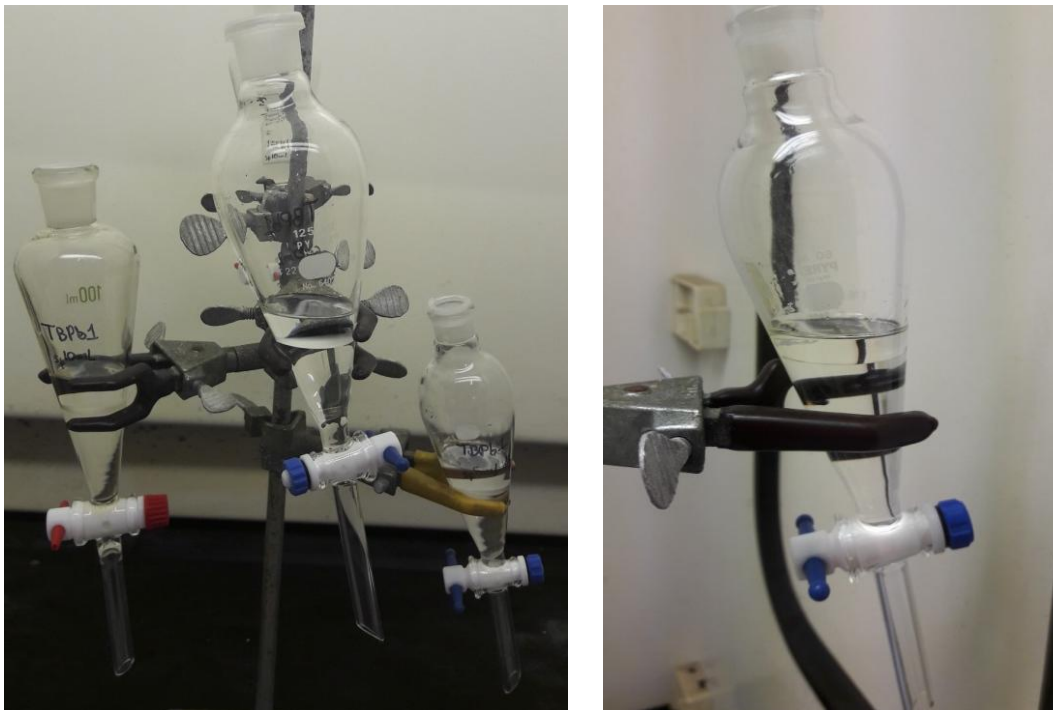


Figura 3.12. Embudos de separación para las extracciones líquido-líquido

Posteriormente, los embudos se dejaron en reposo durante 1 hora y se llevó a cabo la separación de la fase acuosa. La fase orgánica se lavó con 10 mL de HCl 0.1 M una sola vez (fase de lavado o *stripping*). Las fases acuosas y de lavado remanentes se pusieron en calentamiento para la evaporación de los residuos de los disolventes orgánicos para su posterior análisis por *ICP-MS*.

Al finalizar se obtuvieron 27 muestras de las fases acuosas y 27 muestras de las fases de lavado (*stripping*), 1 lote de lixiviado (lix), 3 lotes de lixiviado reducido (lix red), 1 blanco reducido (bco red), 1 blanco adicionado reducido (bco ad red) y 1 blanco de lavado (bco lav) (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Claves de las muestras en las fases acuosas y de *stripping* según los agentes extractantes, los diluyentes y la proporción acuosa:orgánica utilizados

Extractante	Disolvente	Fase	Proporción	Clave	Extractante	Disolvente	Fase	Proporción	Clave	Extractante	Disolvente	Fase	Proporción	Clave
TBP	Hexano	Acuosa	1:1	acTBPh1	TOPO	Hexano	Acuosa	1:1	acTOPOh1	TPB+TOPO	Hexano	Acuosa	1:1	acTTh1
			1:3	acTBPh2				1:3	acTOPOh2				1:3	acTTh2
			3:1	acTBPh3				3:1	acTOPOh3				3:1	acTTh3
		Stripping	1:1	spTBPh1			1:1	spTOPOh1	Stripping			1:1	spTTh1	
			1:3	spTBPh2			1:3	spTOPOh2				1:3	spTTh2	
			3:1	spTBPh3			3:1	spTOPOh3				3:1	spTTh3	
	Tolueno	Acuosa	1:1	acTBPt1		Tolueno	Acuosa	1:1	acTOPOt1		Tolueno	Acuosa	1:1	acTTt1
			1:3	acTBPt2				1:3	acTOPOt2				1:3	acTTt2
			3:1	acTBPt3				3:1	acTOPOt3				3:1	acTTt3
		Stripping	1:1	spTBPt1			1:1	spTOPOt1	Stripping			1:1	spTTt1	
			1:3	spTBPt2			1:3	spTOPOt2				1:3	spTTt2	
			3:1	spTBPt3			3:1	spTOPOt3				3:1	spTTt3	
	Benceno	Acuosa	1:1	acTBPb1		Benceno	Acuosa	1:1	acTOPOb1		Benceno	Acuosa	1:1	acTTb1
			1:3	acTBPb2				1:3	acTOPOb2				1:3	acTTb2
			3:1	acTBPb3				3:1	acTOPOb3				3:1	acTTb3
		Stripping	1:1	spTBPb1			1:1	spTOPOb1	Stripping			1:1	spTTb1	
			1:3	spTBPb2			1:3	spTOPOb2				1:3	spTTb2	
			3:1	spTBPb3			3:1	spTOPOb3				3:1	spTTb3	

Las muestras de las fases de lavado (*stripping*) (Figura 3.13), los lixiviados reducidos y los blancos fueron analizados por *ICP-MS*, con una curva de calibración de 16 puntos (0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 25, 50, 75, 100, 250 y 500 µg/L), a partir de soluciones High Purity Standards de Fe, Ga y lantánidos. El “*drift*” instrumental se corrigió con el estándar interno de rodio (Rh de 10 µg/L). Las muestras se diluyeron 1:100 para disminuir en mayor medida los efectos de la matriz.

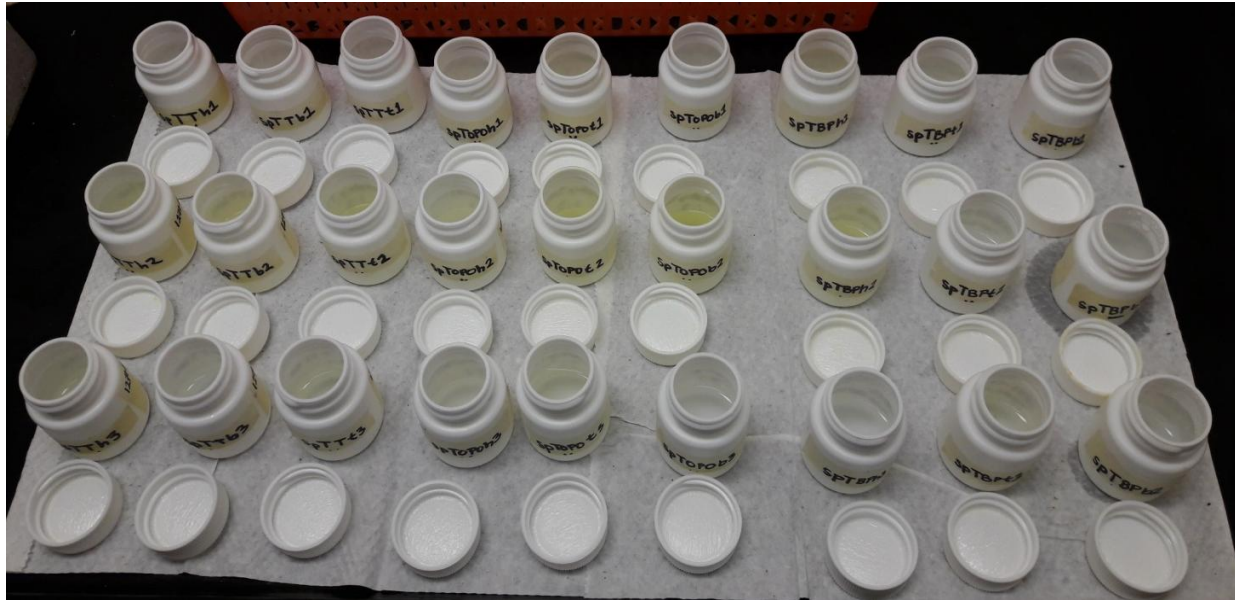


Figura 3.13. Fases de lavado de las 27 extracciones

3.4.2 Efecto de extracciones secuenciales en dos etapas

Las extracciones secuenciales en dos etapas se realizaron con el objetivo de mejorar los rendimientos de extracción de Ga para los tres agentes extractantes con los tres disolventes (a excepción del *TOPO* con hexano, el cual se descartó desde el experimento anterior). De cada muestra se dividió el volumen de fase orgánica en dos para realizar extracciones secuenciales (en dos etapas) manteniendo prácticamente el mismo volumen de fase orgánica total, aunque la proporción de fase acuosa y orgánica por cada etapa de extracción se modificó a (5:1).

Se lixiviaron dos lotes del jal 1271-13 (10 g de jal + 200 mL de HCl 8 M) con agitación axial durante 48 horas para las pruebas de extracciones secuenciales. Se tomaron 25 mL de lixiviado con pipeta volumétrica y se les agregaron 10 mL de SnCl_2 0.5 M para garantizar la reducción de Fe (III) a Fe (II).

Se tomaron 15 mL de lixiviado reducido y se pusieron en contacto con 3 mL de fase orgánica (relación 5:1), se agitaron durante 3 min y se separó la fase acuosa para que entrara en contacto con otros 3 mL de fase orgánica "limpia". Se agitaron por otros 3 min y se dejaron reposar por 1 hora. Al final se separó la fase acuosa y

las dos porciones de fase orgánica (3 + 3 mL) se juntaron para su lavado con 10 mL de HCl 0.1 M.

3.4.3 Tiempo de equilibrio

Se estudió el efecto del tiempo de agitación en cada extracción, el estudio se realizó por duplicado, para encontrar el tiempo de agitación suficiente para llegar al equilibrio de la extracción. Para estas pruebas se utilizó únicamente *TBP* como agente extractante en una sola etapa (extracción sencilla).

Se tomaron volúmenes de 15 mL de lixiviado reducido para cada extracción y se pusieron en contacto con 5 mL del agente extractante en embudos de separación. Se utilizó como agente extractante al *TBP* al 10% v/v en 3 diferentes diluyentes: hexano, benceno y tolueno. Las extracciones se llevaron a cabo con 4 tiempos de agitación manual (1, 3, 5 y 7 min) para evaluar el tiempo de equilibrio de la extracción.

Posteriormente los embudos se dejaron en reposo durante 1 hora para la separación de las fases, luego se retiró la fase acuosa de cada extracción y se almacenó para su análisis. Después, la fase orgánica se lavó con 10 mL de HCl 0.1 M con 3 min de agitación y esta última (fase de lavado) se separó para su posterior análisis.

3.4.4 Efecto del volumen de la disolución de lavado

Se realizaron experimentos de extracciones sencillas por duplicado con *TBP* al 10% en benceno con proporción ac:org de 1:1 y se utilizaron diferentes volúmenes de la disolución de lavado de la fase orgánica (HCl 0.1 M) para estudiar el efecto que tiene cambiar esta variable sobre la re-extracción de Ga de la fase orgánica cargada.

Para cada experimento se tomó un volumen de lixiviado de 50 mL y se redujo con 25 mL de SnCl_2 0.5 M, posteriormente se tomaron los respectivos volúmenes de fase acuosa para las extracciones con proporciones ac:org de 1:1 (10mL:10mL) y 3:1 (15:5 mL). Las dos fases se agitaron manualmente durante 3 min y se separó

la fase acuosa. La fase orgánica se lavó con 5, 10 y 15 mL de HCl 0.1 M durante 3 min.

Las partes acuosas y de lavado se pusieron en calentamiento a 80°C durante 20 min para evaporar los restos orgánicos y se aforaron a 5, 10 y 25 mL para su análisis por *ICP-MS*.

3.4.5 Efecto del pH de la disolución de lavado y evaluación de la presencia de un agente complejante

Se estudió el efecto que tiene el pH de la disolución acuosa de lavado de la fase orgánica cargada. Se prepararon 6 disoluciones acuosas de lavado con distintos valores de pH y una con un agente complejante: Cupferrón³ (Tabla 3.4).

Las fases orgánicas cargadas después de las extracciones con TBP al 10% v/v en benceno (prop ac:org 1:1) fueron lavadas con 5 mL de cada disolución de lavado durante 3 min de manera manual por duplicado.

Tabla 3.4. Disoluciones acuosas de lavado de fase orgánica con diferentes valores de pH de inicio

Disolución acuosa de lavado	pH de inicio
HCl 10 ⁻² M	2.09
HCl 10 ⁻³ M	3.40
HCl 10 ⁻⁵ M	5.27
H ₂ O desionizada hervida	6.50
NaOH 10 ⁻⁴ M	10.00
Complejo Cupferrón 10 ⁻² M	3.40

Se analizaron por *ICP-MS* los lixiviados reducidos (fases acuosas antes de las extracciones), las fases acuosas después de las extracciones y las fases de lavado de las fases orgánicas cargadas.

3.4.6 Efecto del tipo de disolución de lavado (*stripping*)

Se realizaron experimentos con diferentes disoluciones acuosas para mejorar el lavado de la fase orgánica cargada (*TBP* en benceno, prop ac:org 1:1) después de la extracción.

³ Cupferrón: Sal de amonio de N-nitroso-N-fenilhidroxilamina

Se utilizaron volúmenes de 5 mL de disoluciones de HCl, HNO₃ y H₂SO₄ en concentraciones de 0.1 y 1 M, una disolución con peróxido de hidrógeno H₂O₂ al 3% y una con ácido oxálico H₂C₂O₄ 0.1 M (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Disoluciones acuosas de lavado de la fase orgánica

Disolución acuosa de lavado	
HCl 0.1 M	HCl 1 M
HNO ₃ 0.1 M	HNO ₃ 1 M
H ₂ SO ₄ 0.1 M	H ₂ SO ₄ 1 M
H ₂ O ₂ 3 %	H ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M

3.4.7 Evaluación del posible reciclaje del agente extractante *TBP*

Se realizó por duplicado la extracción del lixiviado reducido con *TBP* en benceno en proporciones ac:org 1:1 y la fase orgánica cargada fue lavada con 5 mL de H₂SO₄ 0.1 M. Para probar si el agente extractante podía reciclarse, se realizó el mismo procedimiento con un volumen igual de lixiviado reducido sin tratar llevando a cabo la extracción con la disolución de *TBP* en benceno usada anteriormente (reciclada), repitiendo el lavado nuevamente con 5 mL de H₂SO₄ 0.1 M limpio.

3.5 Análisis estadístico de los resultados

Los resultados fueron tratados mediante análisis de varianza (*ANOVA*, por sus siglas en inglés) haciendo uso del programa Statgraphics Centurion para la identificación de las variables con diferencias estadísticamente significativas.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de muestras

El presente trabajo se llevó a cabo con 5 jales mineros, los cuales se describen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Muestras de jales mineros en estudio

Muestra	Clave	Color
Jal no oxidado de un yacimiento polimetálico de Ag y Zn	446-15	Café oscuro
Jal oxidado de un yacimiento polimetálico de Ag y Zn	447-15	Amarillo
Jal oxidado de mineral de hierro	1271-13	Gris
Fraile jal oxidado de un yacimiento polimetálico de Ag y Zn	1446-15	Amarillo
Concha jal oxidado yacimiento polimetálico de Ag y Zn	1447-15	Café oscuro

4.1.1 Caracterización fisicoquímica

La composición de los jales mineros puede ser muy diversa y compleja, tanto química como mineralógicamente (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). Son capaces de generar drenaje ácido a partir de la oxidación de sulfuros metálicos (Plumlee, 1999); el cual puede contener altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides, en forma de iones disueltos; por lo que el pH de éstos es una función del balance entre los minerales productores de ácido (sulfuros metálicos) y los minerales con capacidad de neutralización (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos) (Romero et al., 2008).

En general, cuando la capacidad de neutralización excede al potencial de generación de ácido, se consume la acidez generada y las disoluciones que drenen del depósito de jales tendrán un pH cercano al neutro (Romero et al., 2008). Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los 5 jales mineros evaluados se presentan en la Tabla 4.2.

Las muestras en general presentaron valores de pH ligeramente básicos (7.8-8.2), a excepción de una de las muestras de Taxco (clave 1446-15), que presentó un valor ácido de 2.83. Esto quiere decir que los jales con pH básico tienen un mayor contenido de minerales con capacidad de neutralización, como carbonatos, que de

minerales sulfurados, y de manera contraria con el jal de pH ácido (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006).

Tabla 4.2. Resultados de parámetros fisicoquímicos medidos de las muestras de jales mineros

Muestra	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
446-15	7.84	368
447-15	7.91	332
1271-13	7.83	676
1446-15	2.83	2 210
1447-15	8.21	51.4

El pH es el factor más influyente en la movilización de metales debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes, de tal manera que a valores de pH neutros y básicos se encuentran minerales que son poco solubles con conductividades eléctricas relativamente bajas (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006; Ramos-Gómez et al., 2012).

La muestra 1446-15 fue la que presentó la mayor conductividad eléctrica (2210 $\mu\text{S/cm}$). Esto quiere decir que al tener también el valor de pH más ácido (pH=2.83), ésta tiene un mayor contenido de sales iónicas que al disolverse conducen la electricidad.

4.1.2 Caracterización mineralógica

La composición de los jales es función de la mineralogía del sitio de donde provengan. En México los principales yacimientos son de cobre, hierro, plata, zinc, etc. (INEGI, 2015) y está reportado que algunos elementos estratégicos, como el Ga y el Ge, pueden encontrarse asociados a minerales de hierro y zinc (Aguilera-Serrano, 1910; Dutrizac y Chen, 2000; U.S. Geological Survey, 2011).

Por lo general, los jales tienen la característica de tener tamaños de partícula desde 2 μm hasta 0.2 mm (Santos-Jallath et al., 2013), sin embargo, está reportado que existen ciertos elementos que se distribuyen en función del tamaño de partícula, concentrándose más en las partículas de menor tamaño, que son las que contienen a los minerales valiosos de las menas (Linares-Gutiérrez, 2010).

La distribución de tamaños de partícula de los 5 jales analizados se presenta en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Contenido en porcentaje de diferentes tamaños de partícula en cada muestra

Tamaño de partícula		Muestras (%)				
		446-15	447-15	1271-13	1446-15	1447-15
a: >Tamiz malla 100	> 149 μm	63.71	86.20	30.95	83.34	58.53
b: <Tamiz malla 100 >malla 250	<149 μm >62.5 μm	28.91	10.69	54.21	14.29	40.08
c: <Tamiz malla 250	< 62.5 μm	7.37	3.11	14.84	2.37	1.39

Las muestras de Taxco (446-15, 447-15, 1446-15, 1447-15) presentaron mayor porcentaje de partículas mayores a malla 100 (a), esto quiere decir que están compuestas por partículas de tamaño mayor o igual a 149 μm . Para la muestra de Michoacán (clave 1271-13) se presentó una mayor proporción de un tamaño de partícula intermedio (b: entre mallas 100 y 250).

En los análisis de MEB-EDX de las muestras en sus 3 tamaños de partícula no se encontraron diferencias en forma ni en composición de las partículas entre los diferentes tamaños (Anexo II). Como ejemplo se muestra una imagen de la muestra 1271-13 para su tamaño de partícula a (>malla 100). Se observó que existe la presencia de partículas con tamaños menores a 100 μm con algunas formas definidas (Figura 4.1). En cuanto a las muestras de Taxco para su tamaño de partícula a (>malla 100), se encontraron partículas con diámetros desde 30 hasta 300 μm .

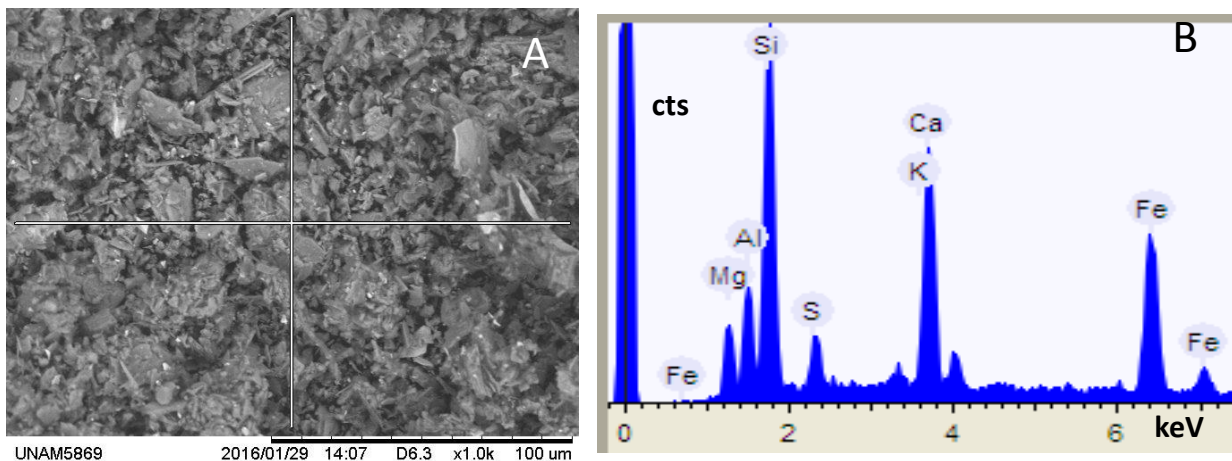


Figura 4.1. A) Muestra 1271-13a por MEB-EDS con 1000 aumentos. B) Análisis elemental

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados promedio de los 3 tamaños de partícula para cada jal del análisis semicuantitativo por energía dispersiva de rayos X (EDX).

Tabla 4.4. Promedio de concentraciones (%m/m) de los 3 tamaños de partícula para los 5 jales por medio del análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Muestra	Mg	Al	S	Si	Zn	K	Ca	Fe	Mn	Pb
	% m/m									
446-15	2.55	5.48	4.11	26.85	2.53	2.35	14.59	39.33	8.49	
447-15		5.83	13.46	17.20		3.51	7.73	56.54		
1271-13	4.58	6.41	4.64	16.61		1.55	20.03	48.09		
1446-15		3.08	14.25	8.14		2.78	4.10	69.76		
1447-15	1.50	4.13	2.30	26.97	8.87		14.40	46.04	3.30	7.15

Se encontró que la muestra 1271-13 tiene un alto contenido de Fe (aproximadamente 48% m/m) y está compuesta adicionalmente por Ca, Si, Al, S, Mg y K en concentraciones menores al 20% m/m. Elementos como el Al, Si, Ca y K son propios de las arcillas y otros minerales como el cuarzo, los cuales de manera general se presentan en los jales ya que se trata de residuos mineros, los cuales contienen a la ganga, que generalmente está formada por minerales como calcita, cuarzo y aluminosilicatos (Salas-Megchún, 2014).

Las demás muestras de jales polimetálicos en sus diferentes fracciones de tamaño, también cuentan con un gran contenido de Al, Si y Fe; sin embargo, las muestras 446-15 y 1447-15 cuentan con concentraciones de Mn y Zn de 2.53 a 8.49% m/m y ambas tienen concentraciones alrededor de 14% m/m de Ca, las cuales tienen valores de pH ligeramente básicos (Tabla 4.2). La muestra con un mayor contenido de azufre (aproximadamente 14.25% m/m) es la 1446-15, por lo que su pH es el más ácido. La muestra 447-15 presentó cantidades importantes de Si (14.20% m/m) y de Fe (56.54% m/m). La única muestra en la que se logró detectar Pb (7.15% m/m) por este método fue la 1447-15 (Tabla 4.4).

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de las muestras originales (sin tamizar) molidas en mortero, confirma el realizado con el MEB-EDX. La mayoría de las muestras están constituidas por cuarzo (SiO₂), calcita (CaCO₃) y aluminosilicatos (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Minerales presentes en las 5 muestras de jales mineros

Muestra	Minerales presentes
446-15	Cuarzo: SiO_2 Brushita: $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Calcita: CaCO_3 Pirita: FeS_2 Albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Clinoclora: $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Hidroniojarosita: $\text{K}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
447-15	Calcita: CaCO_3 Yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ferro-actinolita: $\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{3.2}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_{1.9}$ Hidroniojarosita: $\text{K}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
1271-13	Cuarzo: SiO_2 Clinoclora: $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Calcita: CaCO_3 Pirita: FeS_2 Ferro-actinolita: $\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{3.2}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_{1.9}$ Albita: $(\text{Na,Al})\text{Si}_3\text{O}_8$
1446-15	Cuarzo: SiO_2 Yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Hidroniojarosita: $\text{K}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
1447-15	Cuarzo: SiO_2 Calcita: CaCO_3 Dolomita: $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$ Smithsonita: ZnCO_3 Mikasaita: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Goetita estañosa: $(\text{Fe}_{0.979}\text{Sn}_{0.021})\text{O}(\text{OH})$ Nontronita: $(\text{Na,Ca})_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Tenorita: CuO Óxido de estroncio, samario, cobalto, manganeso: $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{CoMnO}_7$

El Fe se encuentra como pirita FeS_2 y clinoclora $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ en las muestras 446-15 y 1271-13, como hidroniojarosita $\text{K}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ en las muestras 446.15, 447-15 y 1446-15, y como ferro-actinolita $\text{Na,Ca MgMnFe}_{3.2}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ en la 447-15 y 1271-13. La muestra 1447-15 presentó minerales diferentes de Fe, como la mikasaita $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, la goetita estañosa $(\text{Fe}_{0.979}\text{Sn}_{0.021})\text{O}(\text{OH})$ y la nontronita $(\text{Na,Ca})_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; además de minerales de otros metales como la smithsonita ZnCO_3 y la tenorita: CuO (Anexo III).

El yeso CaSO_4 , la calcita CaCO_3 y la hidroniojarosita $\text{K}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ son indicadores de oxidación de los jales, ya que estos son minerales secundarios provenientes de la transformación por oxidación de los minerales primarios (Salas-

Megchún, 2014). Esto indica que los 5 jales estudiados pasaron por un proceso de oxidación, principalmente.

Estos resultados y el origen de los jales pueden indicar la posible presencia de los elementos estratégicos Ga y Ge, ya que está reportado que se encuentran asociados a minerales de hierro y zinc, como la magnetita Fe_3O_4 y la esfalerita ZnS (Aguilera-Serrano, 1910; Dutrizac y Chen, 2000; U.S. Geological Survey, 2011). Estos dos minerales no se encontraron en los jales estudiados, ya que son minerales de alto interés económico.

El conocimiento de la mineralogía de las muestras da información sobre el método de lixiviación a elegir con algún agente oxidante, reductor o complejante, según sea la naturaleza de la muestra, para posteriormente extraer los elementos estratégicos de los que se tenga interés (Harbuck, 1992). También es importante conocer los elementos que pueden interferir al momento de realizar las extracciones de los elementos estratégicos elegidos, ya que éstos por lo general se encuentran en trazas (Harbuck, 1992).

En el caso de las muestras de estos jales, los elementos que podrían interferir más en el análisis y la recuperación de estos elementos estratégicos son el Fe y el Al por su alta concentración (De Schepper, 1979; Lupi y Pilone, 2014; Mazzucotelli et al., 1992).

4.1.3 Caracterización elemental

Como parte de la caracterización elemental se llevó a cabo el análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X (FRX) de las muestras en sus 3 tamaños de partícula, el cual mostró que los metales que se encontraron en mayor proporción en las muestras son el Fe y el Zn, ya que los jales son procedentes del beneficio de estos dos metales principalmente. También se encontraron cantidades importantes de Cu y Pb (Tabla 4.6). No se logró determinar la presencia de elementos estratégicos y/o tierras raras por este método.

Dentro de los resultados de FRX de todas las muestras, se pudo observar en general un aumento en la concentración de los elementos Fe, Cu, Pb y Zn conforme disminuía el tamaño de partícula. Por ejemplo, en la muestra 446-15, el Zn se concentró más en el tamaño de partícula menor, pasando de 6 484.4 mg/kg a 8 449.6 mg/kg; para el caso del Fe en la misma muestra, éste aumentó su concentración de 193 446 mg/kg a 649 015 mg/kg en el tamaño de partícula más pequeño.

Tabla 4.6. Resultados semi-cuantitativos de metales por FRX para 5 muestras en los 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c)

Muestra	Zn	Cu	Pb	Fe
Tamaño de partícula a: > malla 100 b: entre mallas 100 y 250 c: < malla 250	mg/kg			
446-15a	6 484.4	158.2	535.5	193 446
446-15 b	6 831.6	131.8	947.3	509 232
446-15 c	8 449.6	191.9	1635.8	649 015
447-15 a	979.5	45.9	3010.2	40 191
447-15 b	1362.6	65.1	4922.6	57 469
447-15 c	2032.1	148.7	7720.6	91 347
1271-13 a	<LD	1 361.2	6.9	160 525
1271-13 b	<LD	1 519.1	8.7	199 529
1271-13 c	<LD	1 691.5	8.1	205 169
1446-15 a	1175.3	58.5	2388.7	78 727
1446-15 b	1647.2	84.8	3724.3	112 832
1446-15 c	3267.8	157.7	7463.5	289 019
1447-15 a	24386.3	340.8	7580.0	115 357
1447-15 b	60762.2	755.3	13668.5	219 973
1447-15 c	90485.2	1136.3	16640.7	258 450

Las muestras de jales también fueron analizadas por la técnica de *ICP-OES* con una digestión ácida con HNO_3 en microondas previa al análisis, únicamente con los tamaños de partícula mayor (a) y menor (c) y los resultados se muestran en la Tabla 4.7. Se encontró nuevamente que, de manera general, las concentraciones para las muestras de menor tamaño de partícula (c) fueron mayores que para las de mayor tamaño (a).

La muestra que presentó un mayor aumento en la concentración de Zn, Cu, Pb y Fe con la disminución del tamaño de partícula fue la 1446-15, ya que para el caso del Zn, éste aumenta de 9.97 mg/kg a 2 090.79 mg/kg, lo cual es aproximadamente 200 veces más del tamaño (a) al (c) y, para los demás elementos, el aumento va de 10 a 100 veces. Las demás muestras presentan aumentos de 1.5 a 5 veces para los 4 elementos. No se logró determinar la presencia de elementos estratégicos y/o tierras raras en las muestras de jales por la técnica de *ICP-OES* con una digestión ácida previa con ácido nítrico.

Tabla 4.7. Resultados cuantitativos por *ICP-OES*: 5 muestras de jales mineros en dos tamaños de partícula (a y c)

Muestra	Zn	Cu	Pb	Fe
Tamaño de partícula a: > malla 100 c: < malla 250	mg/kg			
L.D.	0.01	0.01	0.02	0.01
446-15 a	1141.82	74.84	1922.79	42970.89
446-15 c	4000.30	126.40	1127.97	98932.66
447-15 a	671.52	32.10	1930.55	22452.81
447-15 c	1447.60	68.02	5429.42	47882.24
1271-13 a	59.64	1216.64	16.03	67147.16
1271-13 c	65.68	1544.03	13.98	73121.21
1446-15 a	9.97	<LD	475.59	329.14
1446-15 c	2090.79	146.43	4599.24	74331.98
1447-15 a	8209.65	486.76	9326.59	54246.11
1447-15 c	9270.36	865.44	13980.51	76485.00

Al realizar la comparación de los resultados de las dos técnicas de análisis, se encontró que hay diferencias en las concentraciones obtenidas de los elementos Zn, Cu, Pb y Fe para las mismas muestras. Por ejemplo, para la muestra 446-15a se encontró una concentración de 6 484.4 mg/kg de Zn con FRX, mientras que con *ICP-OES* esta concentración fue de 1 141.82 mg/kg. Sin embargo, para la misma muestra, pero el elemento Pb, la concentración obtenida con FRX fue de 535.5 mg/kg y con *ICP-OES* de 1 922.79 mg/kg.

Esto quiere decir que en algunos casos la técnica de FRX sobreestima o subestima la concentración real de cada elemento, ya que se trata de una técnica semi-cuantitativa de análisis, que tiene limitaciones en cuanto a que tiene límites de detección y cuantificación más altos que la técnica de *ICP-OES* (Olsen, 1990), además de que como las muestras no necesitan un tratamiento previo para su análisis, no se garantiza que el análisis de las muestras sea representativo.

Sin embargo, con ninguna de estas dos técnicas fue posible detectar a los elementos estratégicos Ga, In, Ge o tierras raras en los jales mineros en estudio, por lo que es necesario contar con otros métodos para la identificación y cuantificación de estos elementos a nivel traza. Por esta razón se evaluó la técnica de *ICP-MS* con digestión ácida parcial con HNO_3 de las muestras de tamaño de partícula mayor (a) para la identificación de los elementos de interés en los jales.

Los resultados de *ICP-MS* mostraron que las muestras que presentaron concentraciones más altas de los elementos estratégicos fueron la de Michoacán (clave 1271-13) y una de las de Taxco (clave 1447-15), ya que se encontraron concentraciones de 4.69 a 10.89 mg/kg de elementos de tierras raras como Y, La, Ce y Nd y de hasta 10.49 mg/kg de Ga para la muestra 1271-13 (Tabla 4.8).

Se demostró que con la técnica de análisis de *ICP-MS* se logran identificar y cuantificar a los elementos estratégicos, los cuales se encuentran en concentraciones de 0.1 a 10.89 mg/kg en los jales mineros. Este resultado mostró la presencia de los elementos estratégicos en al menos dos de los jales mineros estudiados.

La técnica de digestión utilizada para este análisis (únicamente con HNO_3) no logra destruir completamente la matriz en la que se encuentran los elementos, por lo que para conocer su concentración total, las muestras de jales se enviaron a una entidad extranjera, *Activation Labs*, para su análisis por el multimétodo de ultratrazas *INAA/TD-MS*, el cual es una combinación de la técnica de activación instrumental de neutrones con el análisis por *ICP-MS* y una digestión total con 4 ácidos (HNO_3 , HCl , HClO_4 , HF) (Tabla 4.9).

Tabla 4.8. Resultados de *ICP-MS* para las 5 muestras en el tamaño de partícula más grande (a)
(digestión parcial con HNO₃)

Elemento	L.D. µg/L	Muestras				
		446-15a	447-15a	1271-13a	1446-15a	1447-15a
		mg/kg				
Ga	0.030	1.14	0.25	10.49	0.93	1.14
Ge	0.016	0.80	0.30	1.60	0.60	2.06
In	0.014	0.56	0.10	0.12	0.24	0.12
Sc	0.049	0.46	0.18	4.51	0.41	0.57
Y	0.020	0.77	0.20	6.33	0.59	8.78
La	0.004	1.85	1.56	5.38	1.68	4.69
Ce	0.003	3.62	2.30	10.89	3.33	7.83
Pr	0.000	0.48	0.22	1.19	0.39	1.50
Nd	0.001	1.84	0.87	4.81	1.63	7.35
Sm	0.004	0.39	0.12	1.00	0.29	1.90
Eu	0.001	0.17	0.03	0.41	0.08	1.93
Gd	0.003	0.32	0.10	1.07	0.22	1.98
Tb	0.001	0.09	<L.D.	0.16	0.02	0.24
Dy	0.004	0.24	0.05	1.05	0.14	1.24
Ho	0.002	0.08	<L.D.	0.23	0.02	0.22
Er	0.005	0.12	<L.D.	0.64	0.05	0.49
Tm	0.001	0.12	<L.D.	0.08	<L.D.	0.07
Yb	0.002	0.10	<L.D.	0.55	0.02	0.30
Lu	0.003	0.10	<L.D.	0.06	<L.D.	0.04
Th	0.003	0.48	<L.D.	0.54	0.14	0.15

Se analizaron los tres tamaños de partícula de cada muestra de jal pero no se observaron diferencias significativas en cuanto a este parámetro, a diferencia de los elementos mayoritarios (Fe, Zn, Pb y Cu), por lo que sólo se muestran en la Tabla 4.9 los resultados para las 5 muestras en su tamaño de partícula mayor (a).

Las concentraciones obtenidas con el análisis por *INAA/TD-MS* y digestión total resultaron ser, en la mayoría de los casos, más altas que las obtenidas con la digestión parcial y la cuantificación por *ICP-MS*, porque con el primer método se obtiene la concentración total de cada elemento en la muestra, ya que ésta se digiere por completo con la mezcla de ácidos. Se observó que con la digestión parcial (únicamente con HNO₃) se logró digerir hasta un 85% del Ga total en la muestra 1271-13, mientras que de los elementos Y, La, Ce y Nd se digirieron en porcentajes de 53, 35, 34 y 43%, respectivamente.

Tabla 4.9. Resultados de INAA/TD-MS para las 5 muestras en el tamaño de partícula mayor a malla 100 (a) (digestión total con HNO₃, HCl, HClO₄ y HF)

Elemento	L.D. mg/kg	Muestras				
		446-15a	447-15a	1271-13a	1446-15a	1447-15a
Ga	0.1	2.4	3.6	12.3	3.4	< 0.1
Ge	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
In	0.1	1.1	0.2	0.2	0.4	< 0.1
Sc	0.1	2.7	3.4	7.9	3.2	0.8
Y	0.1	5	3.8	11.8	3.8	8.4
La	0.1	4.6	3.6	15.2	3	4.2
Ce	0.1	9.9	7	31.2	6.1	7.3
Pr	0.1	1.1	0.8	3.1	0.8	1.1
Nd	0.1	4.3	2.9	11.1	3.1	5.1
Sm	0.1	0.9	0.6	1.9	0.8	1.7
Eu	0.1	0.5	0.16	0.82	0.2	1.9
Gd	0.1	0.9	0.5	1.8	0.7	1.9
Tb	0.1	0.1	< 0.1	0.3	0.1	0.2
Dy	0.1	0.8	0.6	1.8	0.6	1.2
Ho	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.2
Er	0.1	0.5	0.4	1.1	0.4	0.5
Tm	0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	0.1	0.1
Yb	0.1	0.4	0.5	1.1	0.5	0.3
Lu	0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	0.1	< 0.1
Th	0.1	1	0.9	1.4	0.8	0.2

La muestra del jal de Michoacán (clave 1271-13) es la que presentó mayores concentraciones totales de los elementos estratégicos Ga, Y, La, Ce y Nd en comparación con las demás muestras de Taxco (Tabla 4.9).

Esto puede deberse a que las muestras de jales de Taxco que provienen de la obtención de Ag y Zn, al ser más antiguas, los minerales que están presentes tienden a descomponerse por su oxidación con el tiempo, liberando a las impurezas que contengan, dentro de las cuales pueden encontrarse los elementos estratégicos. Estas impurezas pueden ser lavadas con la lluvia, empobreciendo al jal, por lo que en las muestras tomadas ya no se encuentra la presencia de estos elementos pero esto no significa que nunca estuvieron ahí.

La muestra 1271-13 (de mineral de hierro) tiene un contenido total de Ga entre 12.0 y 13.0 mg/kg; de las tierras raras el Ce es el más concentrado con valores entre 29.7 y 32.2 mg/kg. Los otros elementos importantes son Y, La y Nd, con

concentraciones entre 10.8 y 11.1 mg/kg para Nd, entre 11.8 y 11.9 mg/kg para Y y entre 14.6 y 15.2 mg/kg para La (Tabla 4.10). Los resultados de INAA/TD-MS para los demás jales se encuentran en el Anexo V.

Tabla 4.10. Resultados del análisis INAA/TD-MS para la muestra de Michoacán (1271-13) en 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c)

Tamaño de partícula	Muestra	Ga	Ge	In
		mg/kg		
	L.D.	0.1		
a: > malla 100	1271-13a	12.3	< 0.1	0.2
b: entre mallas 100 y 250	1271-13b	12.0	< 0.1	0.3
c: < malla 250	1271-13c	13.0	< 0.1	0.2

Muestra	Y	La	Ce	Nd	Sc	Pr	Sm	Gd	Dy	Tb	Er	Yb	Th
	mg/kg												
L.D.	0.1												
1271-13a	11.8	15.2	31.2	11.1	7.9	3.1	1.9	1.8	1.8	0.3	1.1	1.1	1.4
1271-13b	11.8	15.1	32.2	11.1	7.8	3.1	2	1.8	1.8	0.3	1.1	1.1	1.3
1271-13c	11.9	14.6	29.7	10.8	8.7	3	1.9	1.7	1.8	0.3	1.2	1.2	1.4

Por otra parte, se encontró la presencia de Au en dos muestras de Taxco (claves: 447-15 y 1446-15) en concentraciones desde 0.329 mg/kg para las partículas más grandes, y hasta 2.15 mg/kg para las partículas más pequeñas (Tabla 4.11), lo cual indica que estos jales tienen potencial para la extracción de este metal precioso, el cual sí se concentra en el tamaño de partícula menor.

Tabla 4.11. Resultados del análisis INAA para la muestra de Taxco, Gro. 447-15 en 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c)

Método	INAA	Au		
L.D.	0.002			
Tamaño de partícula	Muestra	mg/kg	Muestra	mg/kg
a: > malla 100	447-15a	0.41	1446-15a	0.33
b: entre mallas 100 y 250	447-15b	0.61	1446-15b	0.44
c: < malla 250	447-15c	2.15	1446-15c	1.23

Con estos resultados se concluye que los elementos estratégicos y tierras raras no se concentran en las partículas de menor tamaño, a diferencia de lo que se observa en los elementos Fe, Cu, Zn, Pb y Au, por lo que no se considera necesaria la separación por tamaños de partícula previa a la extracción y recuperación de estos elementos a partir de los jales.

De la caracterización de los 5 jales mineros se decidió que la muestra que tiene el mayor potencial para recuperación de algunos elementos estratégicos es la del jal de mineral de Fe (clave 1271-13), en especial para la recuperación del elemento Ga, ya que su extracción y separación de los demás elementos estratégicos es relativamente fácil mediante métodos hidrometalúrgicos sencillos (Mihaylov y Distin, 1992).

Por esta razón las pruebas de lixiviación y posteriormente las extracciones líquido-líquido se realizaron con la muestra 1271-13 para la recuperación únicamente del elemento estratégico Ga, cuyas aplicaciones son muy amplias en la industria de los semiconductores (Moskalyk, 2003).

4.2 Pruebas de lixiviación

Como el Ga es un elemento que puede disolverse tanto en medio ácido como en medio básico (Mihaylov, 1991), la lixiviación de éste puede llevarse a cabo en el medio que sea más favorable para su extracción por disolventes. En este caso, con los agentes extractantes elegidos para su evaluación (*TBP* y *TOPO*), es importante que la lixiviación se realice en medio ácido, preferentemente con HCl, para favorecer la formación de la especie GaCl_4^- (Mihaylov y Distin, 1992).

Las variables que afectan la lixiviación de metales son por lo general, el tiempo de agitación, el tipo de interacción entre el sólido y el líquido lixivante (tipo de agitación), la proporción sólido:líquido y la concentración del líquido lixivante (Gupta, 2003; Simpson, 2003).

4.2.1 Efecto del tiempo de agitación

La primera variable estudiada para la lixiviación de Ga es el tiempo de agitación, ya que está reportado que la lixiviación eficiente de este elemento en muestras de residuos de minerales de zinc o incluso de residuos electrónicos se lleva a cabo en tiempos de agitación o de contacto mayores a 24 h con el HCl 8 M como agente lixivante (Ahmed et al., 2013; Kumbasar y Tutkun, 2004). En el presente

trabajo se evaluaron los tiempos de agitación de 1, 2.5, 18, 24, 42 y 48 h de manera exploratoria, para determinar el tiempo más eficiente (Tabla 4.12).

Tabla 4.12. Tiempos de agitación de la lixiviación con HCl 8 M del jal 1271-13

Clave	Tiempo de agitación (horas)	Volumen tomado (mL)
A	1	15
B	2.5	15
C	18	15
D	24	15
E	42	15
F	48	15

El análisis de los lixiviados se realizó por *ICP-MS*, ya que se demostró que es la técnica adecuada para la cuantificación de Ga y tierras raras por sus niveles de concentración en el jal 1271-13, además de que se encontró una fuerte interferencia del Fe para la cuantificación de estos elementos por *ICP-OES*, ya que este elemento se lixivía simultáneamente con el HCl 8 M. Por medio de *ICP-MS* se cuantificaron únicamente los elementos Fe (como elemento interferente), Ga y algunos lantánidos para determinar si era viable la recuperación de ellos también. Los resultados se encuentran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Resultados del análisis de los lixiviados por *ICP-MS* con diferentes tiempos de agitación

	Fe	Ga	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
L.D. (µg/L)	0.960	0.030	0.004	0.003	0.001	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.004	0.002	0.005	0.001	0.002	0.003
	mg/ L	µg /L														
1271-13-A	2209.75	116.31	129.31	212.18	60.10	28.87	24.53	10.89	27.12	3.76	23.43	4.95	14.25	2.08	13.50	2.17
1271-13-B	2695.71	192.04	133.73	224.23	121.35	29.28	24.89	11.08	26.95	3.78	23.85	4.89	14.78	2.11	13.72	2.22
1271-13-C	3388.61	313.62	147.17	247.37	129.82	32.47	26.40	11.99	28.02	4.05	25.24	5.17	15.85	2.26	14.98	2.33
1271-13-D	3572.03	354.26	154.47	260.99	137.09	34.40	27.26	12.43	28.63	4.16	25.42	5.46	16.00	2.25	15.32	2.39
1271-13-E	4149.04	475.28	184.63	317.19	162.47	40.39	31.88	14.42	32.69	4.76	29.47	6.37	18.62	2.59	17.60	2.76
1271-13-F	4117.94	488.37	190.05	320.75	165.53	41.90	32.31	14.76	32.37	4.88	29.84	6.43	19.08	2.62	17.66	2.73

Se encontró que el hierro es el metal que está presente en mayor proporción en los lixiviados, con concentraciones de 2 209.75 a 4 149.04 mg/L. El Ga se encontró en 116.31 µg/L (0.116 mg/L) con el menor tiempo de agitación (1 hora) y en 488.37 µg/L (0.488 mg/L) con el mayor tiempo de agitación (48 horas). Del

grupo de las tierras raras se encontró que únicamente La, Ce y Nd están presentes en concentraciones mayores a 100 µg/L con 48 h de agitación.

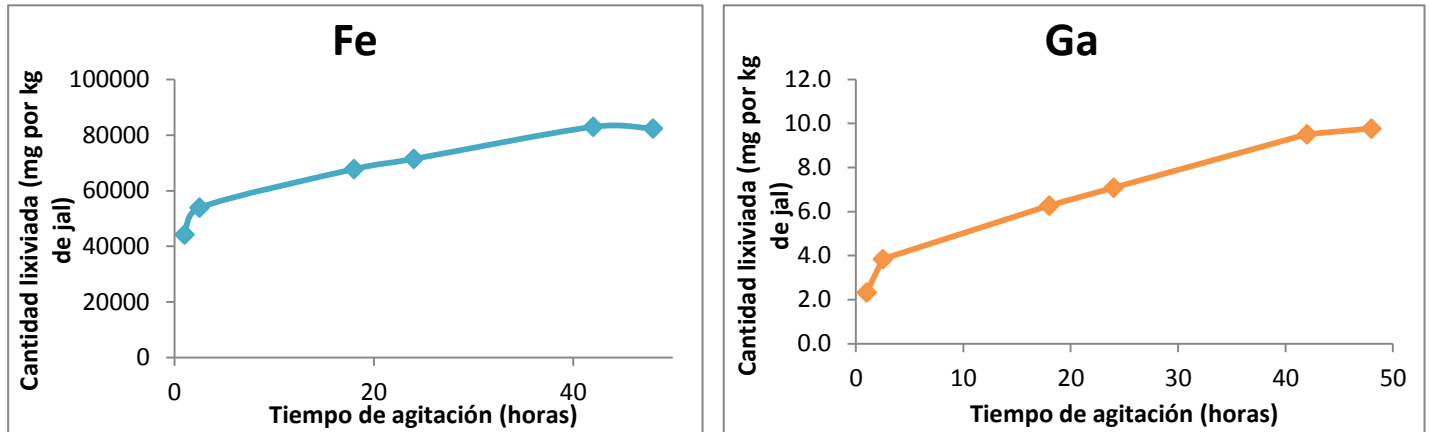
Las cantidades finales para los mg lixiviados de Fe y Ga por kg de jal considerando la masa de éste (5 g) y los 100 mL del lixiviante (HCl 8 M) se muestran en la Tabla 4.14, donde se presenta el promedio de las muestras duplicadas. Los resultados duplicados tuvieron una desviación porcentual relativa (%DPR) menor al 10%.

Tabla 4.14. Cantidad de mg promedio de Fe y Ga lixiviado por kg de jal en función de los tiempos de agitación en horas con HCl 8 M

Clave	Tiempo de agitación (horas)	Fe	Ga	Fe	Ga
		mg por kg de jal		% Recuperación	
A	1	44 195.07	2.33	29.14	17.89
B	2.5	53 914.16	3.84	35.55	29.55
C	18	67 772.15	6.27	44.69	48.25
D	24	71 440.63	7.09	47.10	54.50
E	42	82 980.77	9.51	54.71	73.12
F	48	82 358.79	9.77	54.30	75.13
Cantidad total en el jal 1271-13		151 666	13		

Se encontró que la cantidad de Fe y Ga en el lixiviado aumenta con el tiempo de agitación, pasando de una cantidad de Ga lixiviado de 2.33 mg por kg de jal (17.89%) con 1 hora de agitación, a una cantidad de Ga lixiviado de 9.77 mg por kg de jal (75.13%) con 48 horas. En el caso del Fe, éste pasó de 44 195.07 mg por kg de jal (29.14%) en una hora, a 82 389 mg por kg de jal (54.30%) en 48 horas de agitación.

En los Gráficos 4.1 y 4.2 se confirma la tendencia del aumento en la cantidad lixiviada tanto del Fe como del Ga en función del tiempo de agitación. La lixiviación con HCl 8 M resulta ser efectiva a partir de las 40 horas de agitación, ya que se lixivian hasta un 73.12% de Ga y 54.71% de Fe a las 40 horas. Se puede observar además un cambio de pendiente que indica que se llega a un máximo de concentración de dichos elementos en el lixiviado, sin embargo, es necesario comprobarlo con tiempos de agitación que vayan más allá de las 48 horas.



Gráficos 4.1 y 4.2. Cantidades en mg de Fe y Ga por kg de jal en función de los tiempos de agitación de los lixiviados con HCl 8 M, respectivamente

Para las tierras raras se notó la misma tendencia de aumento de la cantidad lixiviada de La, Ce y Nd por kg de jal en función del tiempo de agitación. Sin embargo, el aumento entre los tiempos de agitación de 1 a 48 horas no es tan grande como el del Fe o Ga (aumento del 25 y 57%, respectivamente), ya que estos lantánidos no aumentan su lixiviación a más del 30.10% con respecto al contenido total de cada uno en el jal (Tabla 4.15).

Tabla 4.15. Cantidades enmg promedio de La, Ce y Nd lixiviado por kg de jal en función de los tiempos de agitación en horas

Clave	Tiempo de agitación (horas)	La	Ce	Nd	La	Ce	Nd
		mg por kg de jal			% Recuperación		
A	1	2.586	4.244	2.390	17.24	13.69	21.73
B	2.5	2.675	4.485	2.427	17.83	14.47	22.06
C	18	2.943	4.947	2.596	19.62	15.96	23.60
D	24	3.089	5.220	2.742	20.60	16.84	24.93
E	42	3.693	6.344	3.249	24.62	20.46	29.54
F	48	3.801	6.415	3.311	25.34	20.69	30.10
Valor total en el jal 1271-13		15	31	11			

Es probable que estos lantánidos en la muestra de jal 1271-13 se encuentren presentes como iones adsorbidos en las arcillas de las que está compuesta la muestra (Peelman et al., 2014), como la clinoclora o la ferro-actinolita. En estos casos está reportado que la mejor manera de lixiviarlos es con disoluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NaCl (Peelman et al., 2014).

Se encontró que a las 48 horas de agitación con HCl 8 M se lixiviaron hasta un máximo de 25.34% de La, 20.69% de Ce y 30.10% de Nd con respecto al contenido total de cada uno en el jal.

En el Gráfico 4.3 se muestra la tendencia del aumento de la cantidad en mg lixiviada de los elementos La, Ce y Nd con el tiempo de agitación. En este caso se observan pendientes menos pronunciadas que las de las Figuras 4.1 y 4.2 de Fe y Ga, ya que el aumento de la concentración de cada uno con el tiempo de agitación no es tan grande; sin embargo, también se observa un cambio de pendiente a partir de las 42 horas de agitación, en el cual parece que se llega a un máximo de concentración a partir de este tiempo de agitación.

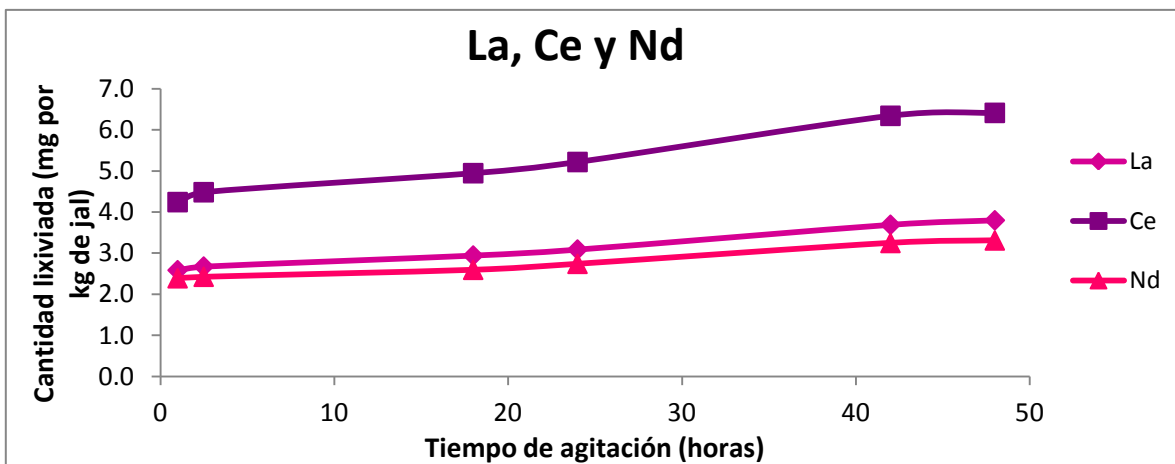


Gráfico 4.3. Cantidades en mg de La, Ce y Nd lixiviados por kg de jal en función de los tiempos de agitación con HCl 8 M

Para evaluar el tiempo de equilibrio y el tipo de lixivante, ya que con las pruebas exploratorias de 48 h con HCl 8 M se había lixiviado hasta el 75% del Ga total contenido en el jal, se evaluó la lixiviación con un tiempo de agitación más prolongado (hasta 96 horas).

Adicionalmente, se evaluó una disolución lixivante diferente (HCl + HNO₃ 4 M) para compararla con la realizada únicamente con HCl 8 M (Tabla 4.16). Se conoce que el HNO₃ es un ácido oxidante que destruye hasta los minerales sulfurados y ataca prácticamente a todos los metales (excepto Rh, Ir, Au y Pt) (Instituto

Tecnológico Geominero de España, 1991) por lo que su presencia pudiera mejorar el rendimiento de la lixiviación.

Tabla 4.16. Tiempos de agitación de la lixiviación del jal por duplicado para las dos disoluciones lixiviantes

Clave	Tiempo de agitación (horas)	Volumen tomado (mL)	Agente lixiviante
A	2	15	HCl 8 M
B	4	15	
C	24	15	
D	48	15	HCl + HNO ₃ 4 M
E	72	15	
F	96	15	

Los resultados de esta lixiviación se muestran en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Resultados de las concentraciones de Fe y Ga en los lixiviados en mg/L y cantidad en mg lixiviada por kg de jal

HCl 8 M					HCl + HNO ₃ 4 M				
Clave	Fe	Ga	Fe	Ga	Clave	Fe	Ga	Fe	Ga
	mg/L		mg/kg de jal			mg/L		mg/kg de jal	
A	2 779.15	0.22	55 029.10	4.10	A	1 913.45	0.14	37 636.52	2.38
B	1 468.73	0.66	29 031.30	12.92	B	2 026.75	0.17	39 896.38	2.92
C	4 140.95	0.58	82 132.29	11.28	C	2 977.15	0.39	58 852.20	7.40
D	4 496.53	0.71	89 207.09	13.81	D	3 660.25	0.54	72 475.84	10.39
E	4 563.90	0.74	90 545.09	14.47	E	4 347.75	0.68	86 188.28	13.14
F	4 651.35	0.77	92 283.57	15.02	F	5 421.20	0.85	107 597.19	16.54

Los resultados mostraron un aumento en la cantidad de Fe y de Ga lixiviados con el tiempo de agitación con ambos agentes lixiviantes. En este caso se llega a un máximo de concentración de Ga de 15.02 mg/kg en 96 horas de agitación con HCl 8 M y de 16.54 mg/kg con la mezcla de HCl + HNO₃ 4 M. Se encontró una mayor cantidad de Fe lixiviada a las 96 horas de agitación con la mezcla de ácidos (107 597 mg/kg de jal) comparada con la obtenida con el ácido clorhídrico solo (92 283 mg/kg de jal).

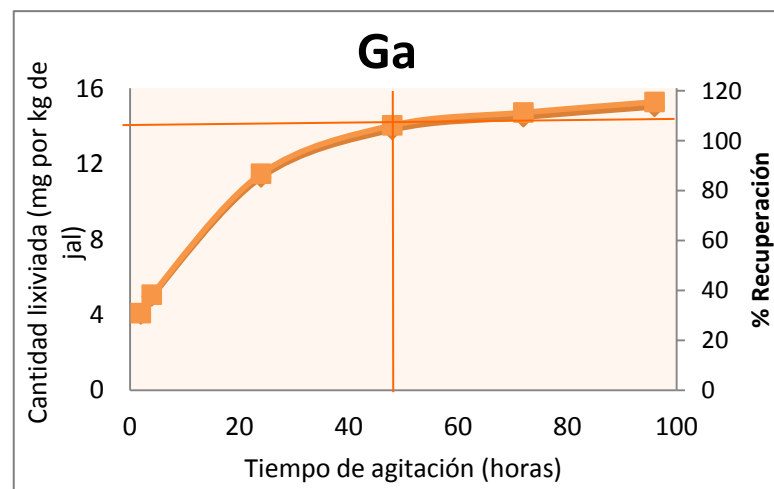
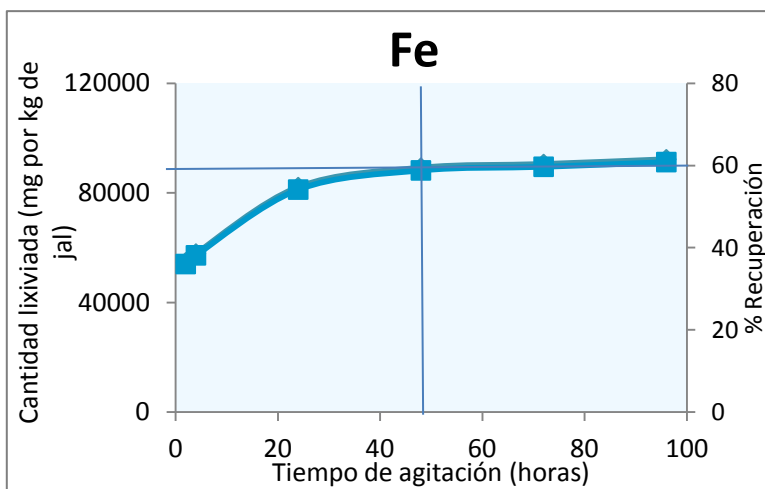
Se encontró que, para el caso de la lixiviación con HCl 8 M a partir de las 48 horas de agitación axial, se logra lixiviar prácticamente todo el galio presente en la muestra sólida y menos del 60% del hierro contenido (Tabla 4.18). Con tiempos de

agitación más prolongados aumenta el porcentaje de recuperación de Ga a 111% y 115%. Estos valores siguen estando dentro del intervalo de confianza para esta lixiviación a las 48 h de agitación (96-119%) (Anexo IV).

Tabla 4.18. Cantidades de Fe y Ga en mg por kg de jal para la lixiviación con HCl 8 M y su porcentaje de recuperación con respecto al contenido total (evaluado por INAA/TD-ICP-MS)

Lixiviación con HCl 8 M					
Clave	Tiempo de agitación (horas)	Fe	Ga	Fe	Ga
		(mg/kg de jal)	(mg/kg de jal)	% Recuperación	% Recuperación
A	2	55 029.10	4.10	36.04	30.92
B	4	29 031.30	12.92	38.15	38.31
C	24	82 132.29	11.28	54.15	86.80
D	48	89 207.09	13.81	58.82	106.20
E	72	90 545.09	14.47	59.70	111.35
F	96	92 283.57	15.02	60.85	115.56
Valor total en el jal 1271-13		151 666	13	-	-

Los Gráficos 4.4 y 4.5 muestran la prolongación en tiempo de los Gráficos 4.1 y 4.2, comprobando que se llega a un máximo de concentración de ambos elementos a partir de las 48 horas de agitación, ya que se mantiene relativamente constante con mayores tiempos de agitación. En este caso se logró obtener una cantidad de Ga lixiviado de 13.81 mg por kg de jal (106.20%) y de Fe de 89 207 mg por kg de jal (58.82%) a las 48 horas de agitación.



Gráficos 4.4 y 4.5. Cantidades lixiviadas de Fe y Ga en mg por kg de jal y porcentaje de recuperación en función del tiempo de agitación en horas para la lixiviación con HCl 8 M, respectivamente

Se realizó el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) de los resultados (Anexo IV) y se encontró que las diferencias entre las cantidades de los elementos Fe, Ga, La, Ce y Nd lixiviadas son estadísticamente significativas (Valor-P < 0.05 con un 95% de confianza) hasta las 48 horas de agitación para las lixiviaciones con HCl 8 M. Después de este tiempo de agitación no se encontraron diferencias significativas en la concentración de Fe en los lixiviados.

Por otra parte, para el Ga se encontró que estadísticamente sí hay una pequeña diferencia en las concentraciones después de las 48 horas de agitación (Tabla 4.19). Sin embargo, se considera que están dentro del error aleatorio.

Tabla 4.19. Valor-P para las cantidades de Ga y Fe antes y después de 48 horas de agitación con HCl 8 M

Antes de 48 horas de agitación con HCl 8 M	Valor-P	
	1era lixiviación	2da lixiviación
Fe	0.0001	0.0002
Ga	0.0001	0.0001
Después de 48 horas de agitación con HCl 8 M	Valor-P	
	2da lixiviación	
Fe	0.1767	
Ga	0.0140	

Es importante notar que se encontró por medio del análisis de varianza que los valores de cantidades lixiviadas para Ga y Fe en las dos lixiviaciones realizadas con HCl 8 M a las 48 horas de agitación difieren significativamente (Valor-P < 0.05) (Tabla 4.20). Debido a que la primera lixiviación fue un estudio exploratorio en el que las condiciones de agitación no estuvieron completamente controladas, en el segundo estudio de tiempo de agitación, se pudo lixiviar hasta el 100% del Ga total contenido en el jal.

Por otra parte, los resultados de la lixiviación con la mezcla de ácidos indicaron que se logra lixiviar el 101% del galio presente en la muestra hasta las 72 horas de agitación (Tabla 4.20), además de que en los Gráficos 4.6 y 4.7 no se observa que se llegue a un punto de equilibrio en la lixiviación, por lo que esta lixiviación es menos eficiente para realizar las extracciones.

Tabla 4.20. Cantidad de Fe y Ga lixiviados por kg de jal a las 48 horas de agitación con HCl 8 M en los dos estudios de tiempo de equilibrio y el valor estadístico de P (Valor-P)

48 horas de agitación HCl 8 M	1era lixiviación	2da lixiviación	Valor-P
Fe (mg/kg jal)	82 358.79	89 207.09	0.0051
Ga (mg/kg jal)	9.77	13.81	0.0006

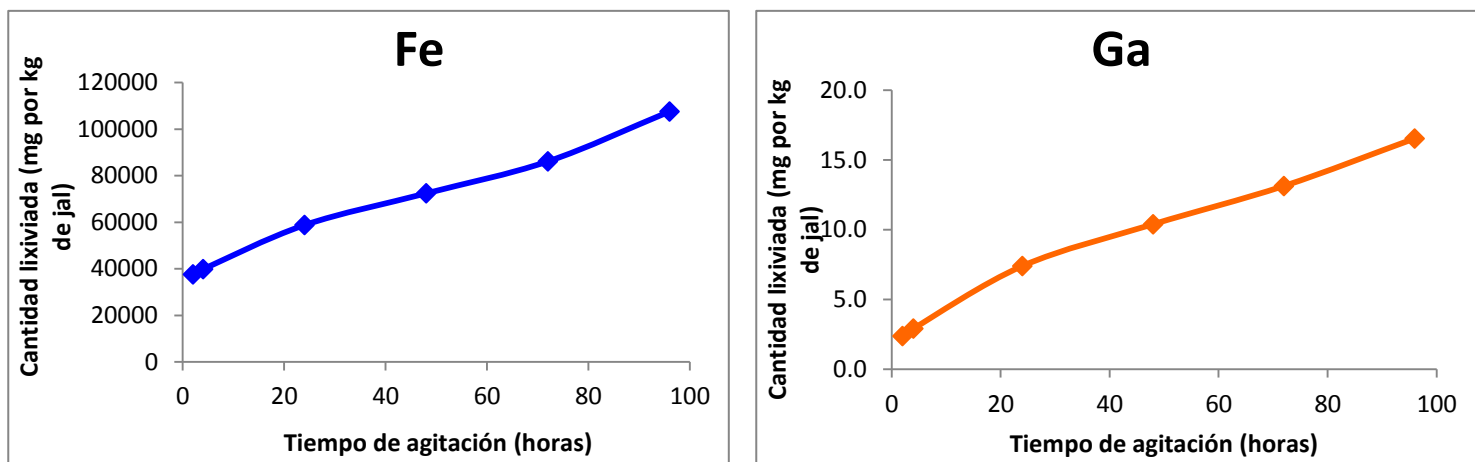
Con 48 horas de agitación se obtuvo un porcentaje de recuperación de Ga de 79.96%, el cual en comparación con el 101% de Ga lixiviado con HCl 8 M en el mismo tiempo de agitación, es menos favorable (Tabla 4.21).

Tabla 4.21. Cantidades lixiviadas de Fe y Ga en mg por kg de jal para la lixiviación con HCl + HNO₃ 4 M y su porcentaje de recuperación con respecto al contenido total

Lixiviación con HCl+ HNO ₃ 4 M					
Clave	Tiempo de agitación (horas)	Fe	Ga	Fe	Ga
		(mg/kg)	(mg/kg)	% Recuperación	% Recuperación
A	2	37 636.52	2.38	24.82	18.32
B	4	39 896.38	2.92	26.31	22.45
C	24	58 852.20	7.40	38.80	56.94
D	48	72 475.84	10.39	47.79	79.96
E	72	86 188.28	13.14	56.83	101.04
F	96	107 597.19	16.54	70.94	127.23
Valor total en el jal 1271-13		151 666	13	-	-

Como control de calidad en las lixiviaciones se utilizaron muestras duplicadas. Se obtuvieron valores de diferencia porcentual relativa (% DPR) menores al 10% para las muestras duplicadas, por lo que se acepta la repetibilidad de las lixiviaciones realizadas.

Con esta lixiviación se llega a valores más altos de concentración de Fe y Ga con respecto a las lixiviaciones que se realizaron únicamente con HCl 8 M, ya que el Fe lixiviado sobreestima las cantidades de Ga en las mediciones por ICP-MS. Sin embargo, prolongar aún más los tiempos de agitación implicaría un alto costo, por esta razón se eligió trabajar únicamente con la lixiviación con HCl 8 M con un tiempo de agitación de la muestra de 48 horas como máximo.



Gráficos 4.6 y 4.7. Cantidades lixiviadas de Fe y Ga en mg por kg de jal en función del tiempo de agitación en horas para la lixiviación con HCl + HNO₃ 4 M

4.2.2 Efecto de la concentración del agente lixiviante (HCl)

Se evaluó el efecto de la concentración del HCl como agente lixiviante del jal 1271-13. Los resultados indican que las concentraciones de Fe y Ga aumentan conforme aumenta la concentración de HCl (Tabla 4.22). Sin embargo, se observó que a partir de HCl 6 M el aumento en la concentración de estos dos elementos es menor, pero se considera que la mejor concentración del HCl para realizar las lixivaciones durante 48 horas de agitación es la de 8 M para asegurar que se está disolviendo todo el Ga presente en la muestra de jal (Gráficos 4.8 y 4.9).

El porcentaje de recuperación se calculó con las cantidades lixiviadas en mg por kg de jal y comparándolas con el contenido total en el jal (mg/kg) determinado por *INAA/TD-ICP-MS*, de lo que se observa que el Ga se mantuvo entre 104 y 109% lixiviado para las concentraciones 6, 8, y 10 M de HCl, por lo que se considera que a partir de 6 M de HCl se lixivia prácticamente todo el galio contenido en el jal. Por otra parte, la cantidad de Fe que se logra lixiviar con una concentración de HCl 10 M no es mayor al 50% del contenido total en la muestra sólida (Tabla 4.22).

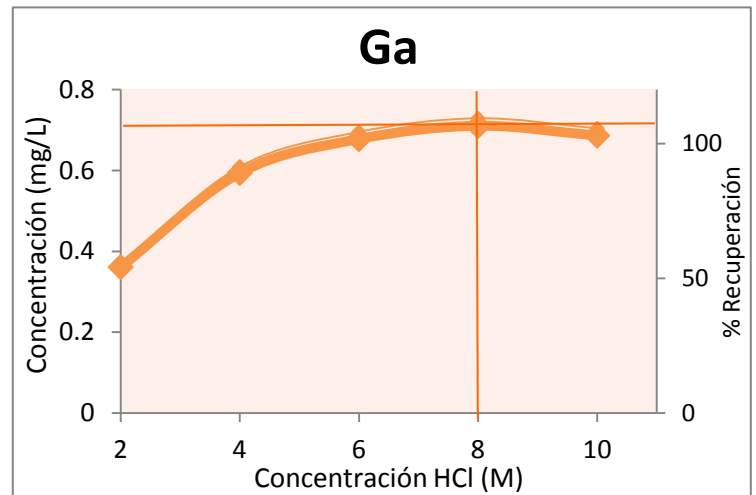
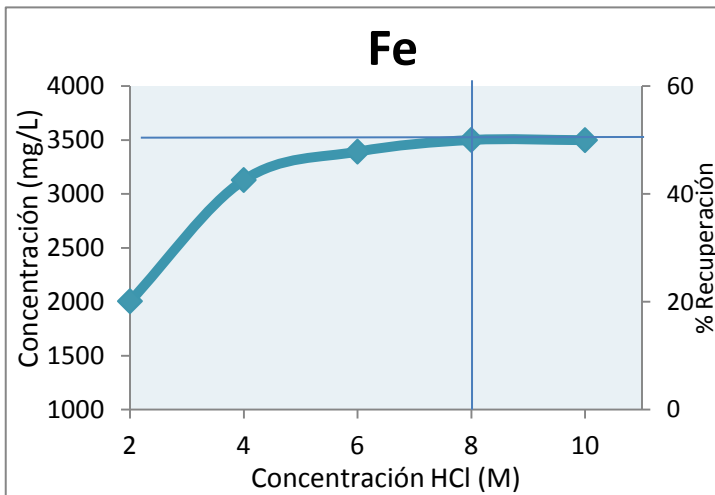
Analizando los duplicados, es importante notar que con HCl 10 M se comienza a perder control sobre la repetibilidad de los experimentos, ya que se obtuvieron valores de % DRP de 27.79% para Fe y de 22.89% para Ga (Tabla 4.22). Esto indica que con esas condiciones tan drásticas no se controla del todo la lixiviación,

por lo que esta concentración no es recomendable para la lixiviación de Ga en las muestras.

Tabla 4.22. Cantidades en mg de Fe y Ga por kg de jal en los lixiviados con HCl con distinta molaridad

Muestra	Fe			Ga			Fe	Ga
	mg/L			mg/L				
Bco	3.31			< L.D.			Recuperación (±20%)	
Bco ad	1.11			1.218				
HCl (M)	mg/L	mg/kg de jal	% DPR	mg/L	mg/kg de jal	% DPR		
2	1 526.5	30 530.4	1.72	0.36	7.22	2.66	20.13	55.57
4	3 231.0	64 620.6	11.18	0.59	11.88	11.28	42.61	91.41
6	3 630.3	72 605.6	2.20	0.68	13.56	1.47	47.87	104.28
8	3 795.1	75 903.0	9.72	0.71	14.21	6.83	50.05	109.32
10	3 791.9	75 838.1	27.79	0.69	13.73	22.89	50.00	105.59

%DPR=Diferencia porcentual relativa



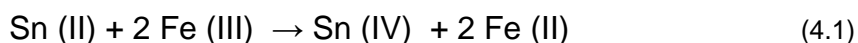
Gráficos 4.8 y 4.9. Concentraciones de Fe y Ga en mg/L y porcentaje de recuperación en función de la concentración de HCl para las lixiviaciones del jal 1271-13

Con estos resultados se concluyó que las mejores condiciones para realizar una lixiviación adecuada de Ga a partir del jal 1271-13, proveniente del beneficio de una mina de hierro, son con HCl 8 M como lixiviante durante 48 horas de agitación axial, lo cual está en concordancia con lo reportado por Baba et al. (1986), Baldwin et al. (1980) y Kinoshita et al. (2004). Sin embargo, con este método es inevitable que se lleve a cabo la lixiviación simultánea de Fe (III) del jal, por lo que es necesario reducirlo a Fe (II) en el lixiviado para que éste no sea un interferente en la extracción de Ga.

4.2.3 Lixiviación ácida y reducción con SnCl₂

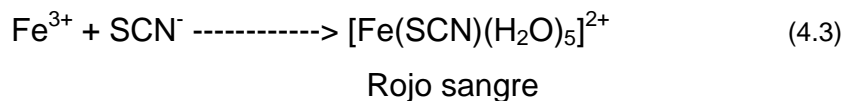
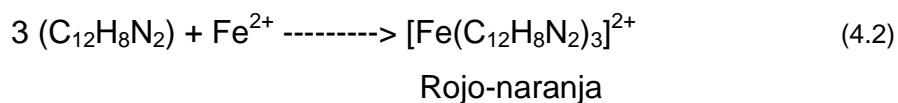
Ya que la lixiviación de Ga del jal 1271-13 fue optimizada, es necesario realizar la reducción del lixiviado antes de realizar las extracciones líquido-líquido, ya que los agentes extractantes elegidos (*TBP* y *TOPO*) son afines a especies trivalentes como el Fe (III), las cuales pueden co-extraerse con las especies de Ga (III) (Kumbasar y Tutkun, 2006; Langstrom y Velikyan, 2016; Mihaylov, 1991).

El Fe (III) presente en el lixiviado se reduce a Fe (II) con un exceso de Sn (II), que pasa a Sn (IV), sin reducir al Ga (III) (Laitinen y Harris, 1982; Langstrom y Velikyan, 2016; Skoog et al., 1997).



La concentración de Sn (II) se calculó para tener un exceso con respecto al Fe (III) y desplazar el equilibrio hacia los productos. Esta concentración no cambia en el desarrollo del proyecto. Se corrobora que la reacción se lleva a cabo, ya que existe un cambio de coloración en el lixiviado con alto contenido de Fe (III) de anaranjado a incoloro con ligera tonalidad verdosa, característica del Fe (II).

Para confirmar que se llevó a cabo en su totalidad la reducción de Fe (III) a Fe (II) se realizaron las pruebas cualitativas con *o*-fenantrolina (C₁₂H₈N₂) (ec. 4.2) para detectar la presencia de Fe (II) y para confirmar la ausencia de Fe (III) se utilizó tiocianato de potasio (KSCN) (ec. 4.3) (Greenwood y Earnshaw, 1997).



En la Figura 4.2 se muestra que la prueba con *o*-fenantrolina (C₁₂H₈N₂) dio positiva para la presencia de Fe (II) en el lixiviado reducido, ya que la disolución pasó de una coloración incolora-verdosa a una ligeramente naranja, indicando la presencia del complejo [Fe(C₁₂H₈N₂)₃]²⁺; mientras que la prueba con tiocianato de

potasio (KSCN) dio negativa para la presencia de Fe (III), ya que en este caso la disolución no se tornó del color rojo sangre característico del complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

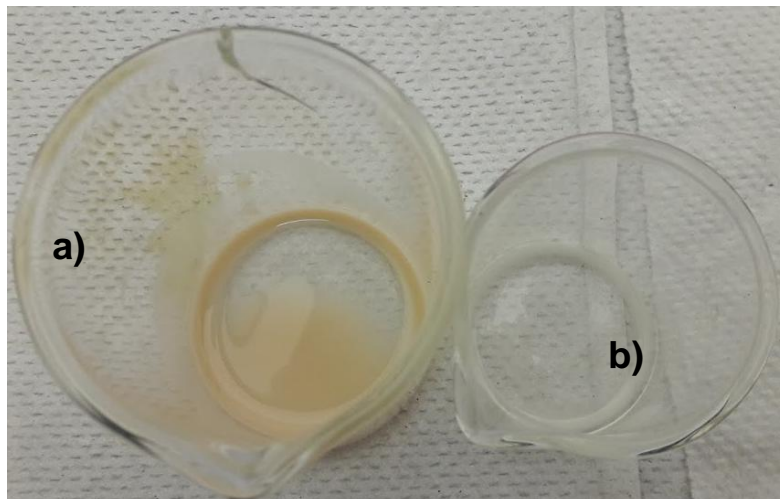


Figura 4.2. Pruebas cualitativas del lixiviado reducido con: a) *o*-fenantrolina, b) KSCN

Las pruebas de extracción se hacen de forma inmediata a la reacción de reducción ya que el Fe (II) se oxida con facilidad.

4.3 Pruebas de extracción por disolventes

Para las pruebas de extracción por disolventes del Ga contenido en el lixiviado del jal 1271-13, después de la reducción del Fe (III) (al que se denomina lixiviado reducido), se realizó un diseño de experimentos factorial multinivel con 3 factores a estudiar: el diluyente, la proporción acuoso:orgánico y el agente extractante (Anexo VI). La experimentación para evaluar las variables del diseño de experimentos se realizó sin duplicados debido al amplio número de muestras a analizar.

4.3.1 Efecto del disolvente, proporción ac:org y agente extractante

Se sabe que los agentes extractantes más utilizados para la recuperación selectiva de Ga son *TBP* y *TOPO* (ver Figuras 2.12 y 2.13), los cuales son solubles en disolventes orgánicos como hexano, benceno y tolueno (Baaden et al., 2001; White y Ross, 1961).

Se estudió el efecto que tienen el diluyente, la proporción fase acuosa:fase orgánica (ac:org) y el agente extractante en la extracción de Ga de los lixiviados ácidos reducidos del jal de mineral de hierro. De cada extracción se obtuvieron las fases acuosas, fases orgánicas y fases de lavado (*stripping*) de la fase orgánica.

De estos experimentos, las muestras se analizaron por *ICP-MS* en el Instituto de Geofísica de la UNAM para los elementos Fe, Ga y tierras raras. Las fases acuosas se guardaron para posteriormente confirmar el balance de masa antes y después de la extracción para las muestras con mayor cantidad de Ga extraído. Las claves de las muestras (acuosas y de *stripping*) se encuentran en la Tabla 3.2 del *Capítulo 3: Procedimiento experimental*.

Para tener confianza en los resultados se siguieron como controles de calidad los listados en la Tabla 4.23. El blanco adicionado reducido, el cual fue adicionado con 1 mg/L de estándar de Ga, proveniente desde la lixiviación ácida y del proceso de reducción (HCl 8 M + 1 mg/L de Ga + SnCl₂ + 1 mg/L de Ga), presentó una concentración de Ga de 1 031.052 µg/L (1.031 mg/L), el cual está dentro del criterio de aceptación definido para el recobro de ± 20%.

Tabla 4.23. Claves de los blancos y de los lixiviados reducidos y su contenido

Clave	Contenido
bco lav	HCl 0.1 M
bco red	25 mL HCl 8 M + 5 mL SnCl ₂ 0.5 M
bco ad red	25 mL HCl 8 M + 1 mg/L de Ga + 5 mL SnCl ₂ 0.5 M
lix	300 mL HCl 8M+15 g jal 1271-13
lix red	100 mL lix + 25 mL SnCl ₂ 0.5 M

Se calculó el promedio y la *desviación estándar relativa* (% DER) de las concentraciones de Fe y Ga en los lixiviados reducidos para tener un control de la uniformidad y repetibilidad de las lixivaciones y reducciones con SnCl₂, ya que éstas fueron realizadas por cada día.

Los límites de detección calculados para el grupo de las tierras raras se mantuvieron entre 0.0001 y 0.009 µg/L. De este grupo, los elementos que se encontraron en mayor concentración en los lixiviados reducidos fueron La, Ce y Nd, con concentraciones promedio entre 234.56 y 575.02 µg/L. El Ga (L.D. =

0.234 µg/L) se encontró en una concentración promedio de 735.21 µg/L (0.7 mg/L) y el Fe (L.D. = 1.603 mg/L) en promedio de 4 390.57 mg/L en los lixiviados reducidos antes de las extracciones (Tabla 4.24).

Tabla 4.24. Resultados de las concentraciones iniciales de Fe, Ga, La, Ce y Nd en los 3 lotes de lixiviados reducidos antes de las extracciones (incluyen corrección de blancos y diluciones)

Muestra	Fe	Ga	La	Ce	Nd
	mg/L	µg/L			
Límite de detección	1.603	0.030	0.003	0.003	0.006
Lix red 1	4 386.19	726.22	296.81	605.72	244.87
Lix red 2	4 220.71	762.99	297.05	581.02	231.90
Lix red 3	4 564.81	716.41	282.52	538.31	226.90
Promedio	4 390.57	735.21	292.13	575.02	234.56
% DER	3.92	3.34	2.85	5.93	3.96

Los resultados de la Tabla 4.25 indican que se logró extraer Ga teniendo una concentración máxima de hasta 742.99 µg/L (101% extraído), mientras que el Fe se extrajo a un máximo de concentración de 864.17 mg/L (39% extraído). Los elementos La, Ce y Nd se extrajeron en concentraciones menores a 34 µg/L (5.66% extraído).

Sin embargo, estos resultados tienen que ser comparados con las cantidades iniciales (en masa) de dichos elementos. En la Tabla 4.26 se muestran los porcentajes de los elementos extraídos con respecto a las cantidades iniciales de éstos en los lixiviados reducidos por medio de un balance de masa, debido a que no todas las muestras mantienen volúmenes iguales de fase orgánica, acuosa y de lavado (ec. 4.4).

% Extraído en la fase de lavado =

$$\frac{\left(\frac{\text{mg del elemento en la fase de lavado}}{L}\right) \times (\text{Vol fase de lavado en L})}{\left(\frac{\text{mg del elemento inicial}}{L}\right) \times (\text{Vol fase acuosa en L})} \times 100 \quad (4.4)$$

Tabla 4.25. Resultados de concentración de Fe, Ga, La, Ce y Nd en las fases de lavado (*stripping*) (10 mL) para las 27 extracciones

Agente extractante	Diluyente	Prop ac:org	Fe	Ga	La	Ce	Nd
			mg/L	µg/L			
TBP	Hexano	1:1	366.09	369.01	12.31	26.25	10.01
		1:3	400.75	192.88	7.56	16.28	5.23
		3:1	103.26	554.76	2.38	7.57	1.59
	Benceno	1:1	284.28	742.99	14.92	34.36	10.34
		1:3	135.15	277.46	4.40	11.73	2.95
		3:1	83.140	704.86	-	-	-
	Tolueno	1:1	211.98	475.89	7.99	18.02	5.48
		1:3	167.5	239.86	6.86	15.04	5.39
		3:1	186.61	691.03	5.09	13.34	3.74
TOPO	Hexano	1:1	217.74	167.63	3.60	8.41	3.01
		1:3	742.18	8.18	5.87	12.93	5.27
		3:1	225.33	361.28	8.15	16.56	6.62
	Benceno	1:1	216.13	438.21	5.42	11.62	4.77
		1:3	577.98	183.09	5.25	11.50	3.97
		3:1	64.95	594.92	2.38	6.19	2.05
	Tolueno	1:1	392.09	394.56	9.77	19.99	8.48
		1:3	864.17	410.72	2.77	5.59	2.58
		3:1	147.04	553.84	2.76	6.49	2.35
TBP + TOPO	Hexano	1:1	189.92	401.58	3.54	6.91	2.97
		1:3	407.12	131.86	6.88	13.26	5.67
		3:1	205.91	592.45	5.82	13.27	5.00
	Benceno	1:1	152.66	355.92	4.92	10.05	4.01
		1:3	414.38	164.42	5.63	11.95	5.14
		3:1	107.01	621.93	6.13	14.17	4.31
	Tolueno	1:1	316.59	468.34	12.09	22.60	9.99
		1:3	571.98	209.60	3.72	7.28	2.90
		3:1	185.43	652.70	7.46	16.58	5.50

Se encontró que los porcentajes de extracción para Ga son mayores que los encontrados para Fe y las tierras raras La, Ce y Nd, lo cual indica que los agentes extractantes utilizados están siendo selectivos para Ga, como se ha reportado por De Schepper (1979), Kinoshita et al. (2011), Kumbasar y Tutkun (2004) y Mihaylov y Distin (1992). A pesar de que el Fe se logra extraer en mayor cantidad que el Ga, ya que su concentración inicial en los lixiviados es mucho mayor, al comparar

su masa extraída con la inicial, el porcentaje de Fe extraído es menor con respecto al de Ga (Tabla 4.26).

Tabla 4.26. Porcentajes de Fe, Ga, La, Ce y Nd extraídos con respecto a las cantidades iniciales en los lixiviados reducidos

Agente extractante	Diluyente	Prop ac:org	Fe	Ga	La	Ce	Nd
			% Extraído				
TBP	Hexano	1:1 (1)	8.34	50.19	4.21	4.57	4.27
		1:3 (2)	18.26	52.47	5.18	5.66	4.46
		3:1 (3)	1.57	50.30	0.54	0.88	0.45
	Benceno	1:1 (1)	6.47	101.06	5.11	5.98	4.41
		1:3 (2)	6.16	75.48	3.01	4.08	2.52
		3:1 (3)	1.80	84.22	-	-	-
	Tolueno	1:1 (1)	4.83	64.73	2.74	3.13	2.34
		1:3 (2)	7.63	65.25	4.70	5.23	4.60
		3:1 (3)	2.83	62.66	1.16	1.55	1.06
TOPO	Hexano	1:1 (1)	4.96	22.80	1.23	1.46	1.28
		1:3 (2)	33.81	2.23	4.02	4.50	4.49
		3:1 (3)	3.42	32.76	1.86	0.77	1.88
	Benceno	1:1 (1)	4.92	59.60	1.86	2.02	2.03
		1:3 (2)	26.33	49.81	3.59	4.00	3.39
		3:1 (3)	0.99	53.95	0.54	0.72	0.58
	Tolueno	1:1 (1)	8.93	53.67	3.34	3.48	3.62
		1:3 (2)	39.36	111.73	1.90	1.94	2.20
		3:1 (3)	2.23	50.22	1.48	0.75	0.67
TBP + TOPO	Hexano	1:1 (1)	4.33	54.62	1.21	1.20	1.27
		1:3 (2)	18.55	35.87	4.71	4.61	4.83
		3:1 (3)	3.13	53.72	1.33	1.54	1.42
	Benceno	1:1 (1)	3.48	48.41	1.68	1.75	1.71
		1:3 (2)	18.88	44.73	3.85	4.16	4.38
		3:1 (3)	1.62	56.39	1.40	1.64	1.22
	Tolueno	1:1 (1)	7.21	63.70	4.14	3.93	4.26
		1:3 (2)	26.05	57.02	2.55	2.53	2.47
		3:1 (3)	2.82	59.19	1.70	1.92	1.56

() = Clave de la proporción ac:org en los gráficos

Para identificar a los factores que resultaron ser significativos es necesario realizar el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) con los datos obtenidos en los 27 experimentos.

4.3.1.1 Análisis del diseño de experimentos

El diseño de experimento factorial multinivel se analizó con el programa Statgraphics Centurion considerando 3 factores categóricos (extractante, diluyente y proporción) en 3 niveles para el porcentaje de extracción de Ga y Fe como variables de respuesta. El diseño se aleatorizó para evitar la influencia de factores no conocidos (Miller y Miller, 2002). La codificación se encuentra en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27. Factores y niveles a considerar para las variables de respuesta

Factor	1	0	-1
A: Extractante	TBP	TOPO	TBP+TOPO
B: Diluyente	Hexano	Benceno	Tolueno
C: Proporción	1:1	1:3	3:1

Se realizó el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) (Anexo IV) para identificar los factores que tienen un efecto estadísticamente significativo en el porcentaje de extracción de Ga y Fe. Se encontró que el factor que influye de manera significativa en la extracción de Ga es el diluyente utilizado (Tabla 4.28), siendo el hexano ($\epsilon = 2.0$) con el que se obtuvieron menores porcentajes de Ga extraído, a diferencia del benceno y tolueno ($\epsilon = 2.3$ y 2.4 respectivamente), cuyos valores no difieren de manera significativa.

Tabla 4.28. Análisis de varianza para datos de Ga extraído para los 3 factores (agente extractante, diluyente y proporción ac:org)

Análisis de varianza para % Ga					
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Extractante	978.441	1	978.441	2.67	0.1206
B:Diluyente	3 021.49	1	3 021.49	8.25	0.0106
C:Proporción	13.1243	1	13.1243	0.04	0.8521
Error total	6 226.8	17	366.283		
Total (corr.)	11 891.5	26			

Gl: Grados de libertad

El análisis de varianza indicó que las diferencias entre las disoluciones extractantes utilizadas no son lo suficientemente grandes como para tener un efecto estadísticamente significativo en la extracción de Ga, por lo que puede

utilizarse cualquiera de los tres, teniendo en cuenta las condiciones más prácticas para su empleo.

En el caso del *TBP*, éste tiene la ventaja de ser líquido a temperatura ambiente, por lo que la preparación de sus disoluciones es más sencilla en comparación con el *TOPO*, debido a que éste último se encuentra en estado sólido y su solubilidad en los disolventes orgánicos utilizados es limitada y necesita temperaturas mayores a la ambiente (White y Ross, 1961).

Otra ventaja que tiene el *TBP* es que resulta ser más económico que el *TOPO* (Sigma-Aldrich, 2016), por lo que el *TBP* resulta ser la opción más económica y sencilla en cuanto a la preparación de disoluciones extractantes de Ga.

Otro factor que resultó no ser estadísticamente significativo fue la proporción acuosa:orgánica, contrario a lo que se esperaba, ya que teóricamente el porcentaje extraído aumenta al aumentar la relación V_{org}/V_{ac} . Sin embargo, seguramente los niveles que se utilizaron no fueron lo suficientemente diferentes para notar un cambio en las extracciones, por lo que puede utilizarse cualquiera de las tres, teniendo en cuenta la practicidad experimental.

En cuanto al Fe, el análisis de varianza mostró que ninguno de los factores es estadísticamente significativo para su extracción debido a que los niveles utilizados en este estudio no fueron lo suficientemente diferentes para notar cambios en los porcentajes de extracción (Tabla 4.29). Sin embargo, en el Gráfico 4.10 se muestra que se extraen menores porcentajes de Fe con el *TBP* que con las demás disoluciones extractantes.

En el Gráfico 4.10 se muestra la comparación de los resultados de % extraído en función de los 3 diferentes factores estudiados (el diluyente, la proporción acuosa:orgánica y el agente extractante) incluyendo la estimación del error aleatorio. Se puede observar que a pesar de que las variaciones de los resultados se deben prácticamente al error aleatorio, con el *TBP* se obtuvieron mayores porcentajes de Ga extraído y menores de Fe.

Tabla 4.29. Análisis de varianza de Fe extraído para los 3 factores (agente extractante, diluyente y proporción ac:org)

Análisis de varianza para % Fe					
Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Extractante	44.1174	1	44.1174	0.36	0.5536
B:Diluyente	1.6928	1	1.6928	0.01	0.9073
C:Proporción	60.7202	1	60.7202	0.5	0.4877
Error total	2 807.45	23	122.063		
Total (corr.)	2 913.98	26			
Total (corr.)	11 891.5	26			

GI: Grados de libertad

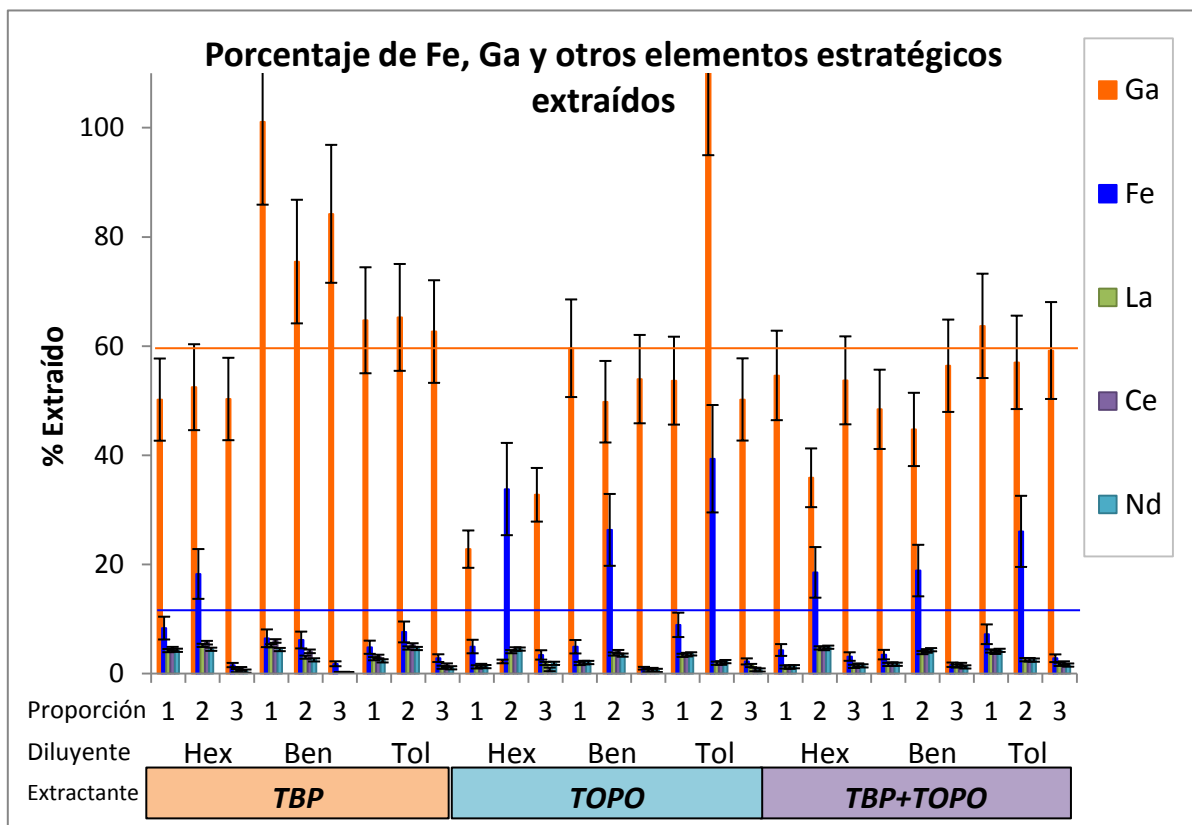


Gráfico 4.10. Porcentajes extraídos de los elementos Ga, Fe, La, Ce y Nd en las 27 muestras

Adicionalmente se realizó el análisis de las muestras de las fases de lavado (*stripping*) para otros metales (Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, V y Zn), algunos presentes en el jal en grandes cantidades (Zn, Cu y Pb) para asegurar que las extracciones están siendo selectivas para Ga y no se están extrayendo otros elementos presentes. Los resultados de este análisis se encuentran en el Anexo V y los porcentajes extraídos en la Tabla 4.30.

Tabla 4.30. Porcentajes de otros metales extraídos en las fases de lavado de las 27 extracciones

Agente extractante	Diluyente	Prop ac:org	Al	Ca	Cu	Mg	Mn
			% Extraído				
TBP	Hexano	1:1 (1)	5.90	6.12	25.53	5.67	5.91
		1:3 (2)	8.14	7.52	71.49	7.37	0.00
		3:1 (3)	1.17	1.08	0.00	0.86	0.00
	Benceno	1:1 (1)	6.86	6.71	0.00	6.76	7.09
		1:3 (2)	5.59	5.07	51.06	4.91	0.00
		3:1 (3)	4.31	4.18	0.00	4.23	0.00
	Tolueno	1:1 (1)	3.83	3.64	0.00	3.55	0.00
		1:3 (2)	6.06	5.21	0.00	5.32	0.00
		3:1 (3)	2.02	1.72	0.00	1.73	0.00
TOPO	Hexano	1:1 (1)	2.71	2.29	91.91	2.32	0.00
		1:3 (2)	8.30	8.02	0.00	8.05	0.00
		3:1 (3)	3.56	3.31	64.68	3.32	3.15
	Benceno	1:1 (1)	3.35	2.83	51.06	2.87	10.64
		1:3 (2)	4.63	3.64	0.00	3.69	0.00
		3:1 (3)	1.28	0.93	54.47	0.96	0.00
	Tolueno	1:1 (1)	1.84	1.38	86.81	1.37	9.46
		1:3 (2)	5.27	4.38	0.00	4.37	0.00
		3:1 (3)	2.45	2.18	47.66	2.18	0.00
TBP + TOPO	Hexano	1:1 (1)	3.27	2.80	45.96	2.80	7.09
		1:3 (2)	7.02	5.51	91.91	5.73	14.19
		3:1 (3)	3.30	2.98	61.28	3.05	0.00
	Benceno	1:1 (1)	3.03	2.43	76.60	2.53	0.00
		1:3 (2)	6.22	4.92	0.00	5.05	0.00
		3:1 (3)	2.23	1.82	27.23	1.91	5.52
	Tolueno	1:1 (1)	4.95	4.33	86.81	4.57	0.00
		1:3 (2)	4.63	3.44	102.13	3.41	16.55
		3:1 (3)	2.39	1.97	0.00	2.05	0.00

Se encontró que los únicos elementos de todos los analizados que logran extraerse son Al, Ca, Cu, Mg y Mn. La mayoría se encuentran por debajo del 10% en todas las condiciones de extracción utilizadas, a excepción del Cu, el cual se extrajo en porcentajes de 27.23 hasta 102.3% (Tabla 4.27).

Con el *TBP* en hexano y en benceno en la proporción ac:org 1:3 el Cu se extrajo entre 51.06 y 71.49%. Con el *TOPO* en los tres disolventes se extrajo en mayor porcentaje con las proporciones ac:org 1:1 y 3:1. En el caso de la mezcla de

extractantes, se encontraron mayores porcentajes de extracción con el hexano y el tolueno (Tabla 4.27).

En el Gráfico 4.11 se observa que las condiciones menos favorecedoras para la extracción de Cu son con el *TBP*, al igual que en el caso del Fe, específicamente con las proporciones ac:org de 1:1 y 3:1. Con los demás agentes extractantes se logran recuperar porcentajes de este elemento mayores al 70%.

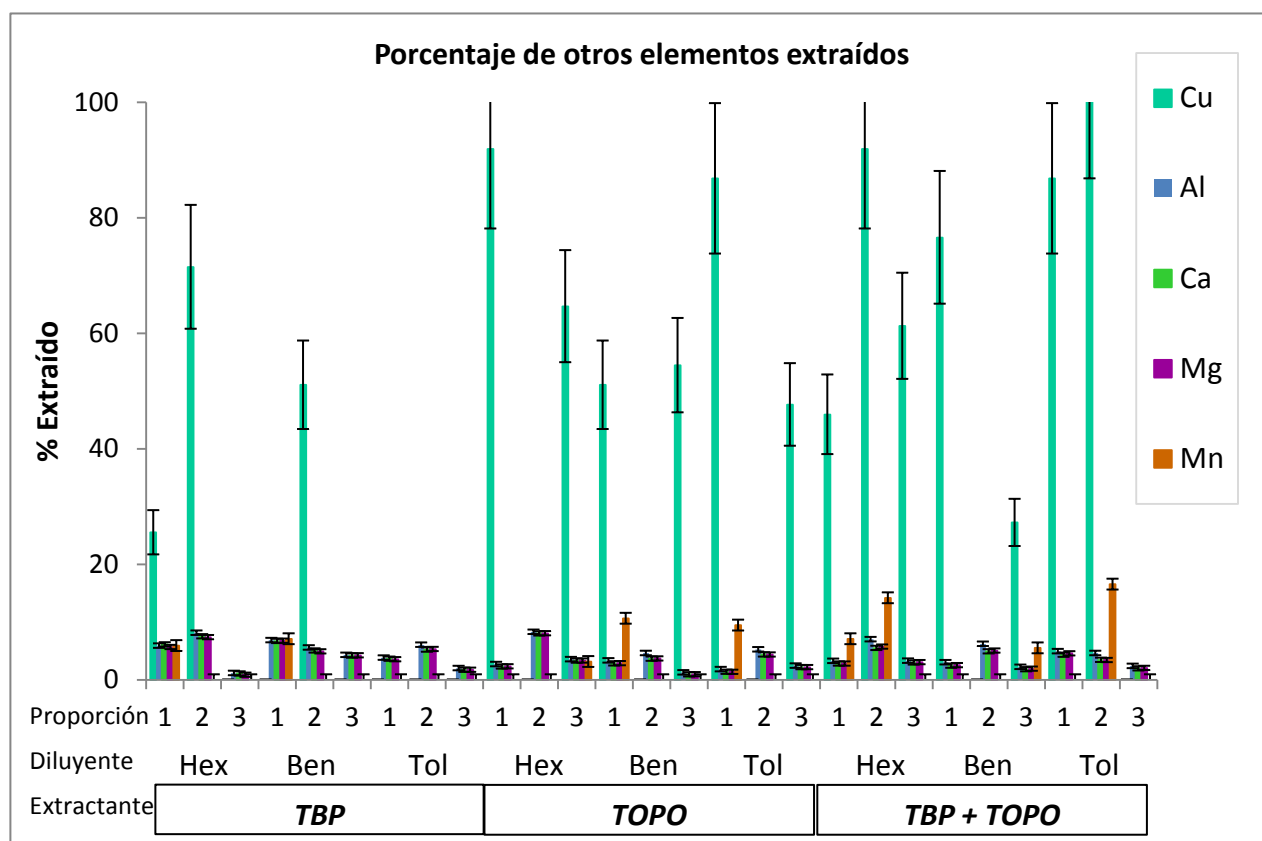


Gráfico 4.11. Porcentajes extraídos de los elementos Cu, Al, Ca, Mg y Mn en las 27 muestras

Está reportado que el Cu (II) se extrae con *TOPO* y con mezclas de éste con otros extractantes, con los que tiene un efecto sinérgico (Oukebdane et al., 2004), por lo que es con éste y con la mezcla de los agentes extractantes con los que se extrae en mayor proporción en comparación con el *TBP*.

Sin embargo, en la literatura está reportado que existen efectos que pueden mejorar la extracción (Gupta, 2003) como la realización de extracciones secuenciales en varias etapas (Valcárcel-Cases y Gómez-Hens, 1988).

4.3.2 Efecto de extracciones secuenciales en 2 etapas

Otro efecto estudiado en la optimización de las extracciones de Ga es la realización de extracciones secuenciales (en dos etapas), ya que se utiliza para mejorar el rendimiento debido a que al realizar dos etapas de extracción en lugar de una, se asegura que prácticamente todo el analito de interés es transferido a la fase orgánica, de manera que lo que no se extrajo en la primer etapa, se logra extraer en la segunda, quedando en cada etapa una menor fracción del soluto en la fase acuosa (Valcárcel-Cases y Gómez-Hens, 1988) (ec. 4.5).

$$\text{Fracción del soluto remanente en fase acuosa } \Phi_n = \left(\frac{1}{1+D^*r} \right)^n \quad (4.5)$$

donde n es igual al número de extracciones secuenciales.

Es lógico que cuanto mayor sea el valor del coeficiente de distribución, el número de extracciones necesarias para conseguir la transferencia a la fase orgánica será menor.

En este caso, se evaluaron los 3 extractantes y los 3 disolventes con un volumen de fase orgánica más pequeño (3 mL) para que al realizar la extracción en dos etapas (3 mL + 3 mL) para que la cantidad de Ga extraída al final no se diluya demasiado en la fase orgánica. Nuevamente se partió de los lixiviados reducidos cuyas concentraciones se encuentran en el Anexo VII.

Los blancos se mantuvieron menores al límite de detección para Ga, y el blanco adicionado de 1 mg/L se mantuvo en 1.157 mg/L, por lo que los controles de calidad son aceptados e indican que no hubo contaminación o pérdidas en el proceso de extracción, ni en el análisis por ICP-MS.

En cuanto a los resultados del análisis de las muestras de las extracciones secuenciales se obtuvieron concentraciones de Ga desde 392 hasta 639 µg/L. Los porcentajes de Ga extraído se mantuvieron entre 45.99 y 74.96% y los valores para Fe extraído se mantuvieron por debajo de 5% (Tabla 4.31).

Tabla 4.31. Resultados de la concentración y porcentaje de extracción de Fe y Ga para las extracciones secuenciales

Agente extractante	Diluyente	Fe	Ga	Fe	Ga
		mg/L	µg/L	% extraído	% extraído
TBP	Hexano	255.37	484.72	4.43	56.86
	Benceno	183.11	494.90	3.17	58.06
	Tolueno	190.28	552.26	3.30	64.78
TOPO	Tolueno	86.26	433.10	1.50	50.81
	Benceno	34.10	392.04	0.59	45.99
TT	Hexano	137.55	474.81	2.38	55.70
	Tolueno	150.82	511.10	2.61	59.96
	Benceno	105.19	639.04	1.82	74.96

En la Tabla 4.32 se muestra la comparación de los porcentajes de Fe y Ga extraídos para las extracciones sencillas (una etapa) y secuenciales (en dos etapas). Se encontró que, en general, las diferencias entre las extracciones sencillas y secuenciales son debidas al error aleatorio ($\pm 10\%$), por lo que no existe una diferencia significativa entre realizar una o dos etapas de extracción.

Tabla 4.32. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con extracciones sencillas y secuenciales en dos etapas

Agente extractante	Diluyente	Fe		Ga	
		% extraído		% extraído	
		Sencilla	Secuencial	Sencilla	Secuencial
TBP	Hexano	1.57	4.43	50.30	56.86
	Benceno	1.80	3.17	84.22	58.06
	Tolueno	2.83	3.30	62.66	64.78
TOPO	Tolueno	2.23	1.50	50.22	50.81
	Benceno	0.99	0.59	53.95	45.99
TT	Hexano	3.13	2.38	53.72	55.70
	Tolueno	2.82	2.61	59.19	59.96
	Benceno	1.62	1.82	56.39	74.96

Este comportamiento puede deberse a que los coeficientes de distribución para los equilibrios de extracción estudiados son lo suficientemente altos ($D_{Ga} > 20$) como para notar diferencias experimentales entre los porcentajes de extracción con una o dos etapas, ya que si se tiene un valor alto de D, las diferencias en el porcentaje de extracción que pueden obtenerse con varias extracciones son cada vez menores, por lo que en este caso una sola extracción es suficiente para obtener un valor máximo de extracción de Ga con las condiciones estudiadas.

Además de esto, no se observaron diferencias en el porcentaje de Ga extraído entre las disoluciones extractantes, ni entre los diluyentes (Gráfico 4.12).

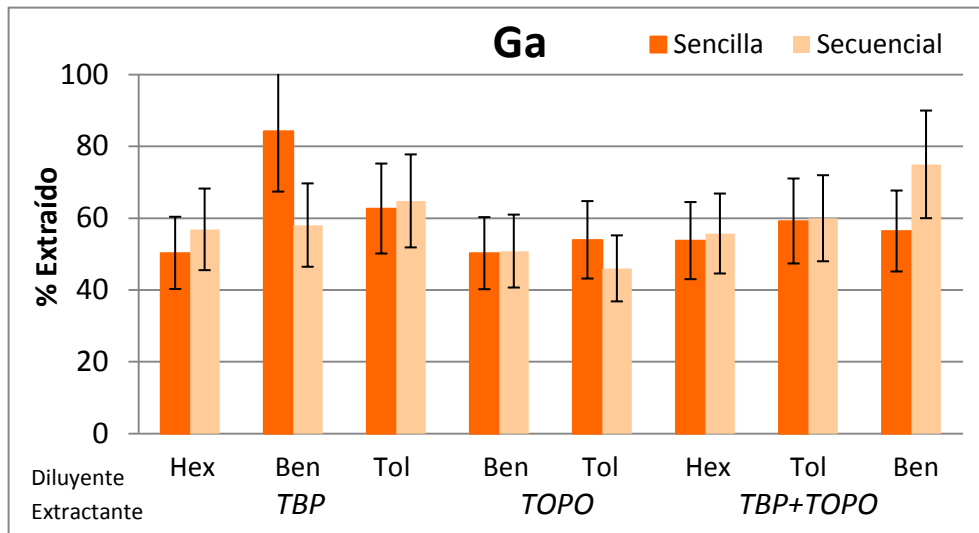


Gráfico 4.12. Comparación de resultados de las extracciones sencillas con las secuenciales para el porcentaje de Ga extraído

En el caso del Fe se observó un comportamiento similar al de las extracciones de Ga, ya que la mayoría de las diferencias entre las extracciones sencillas y secuenciales se debe al error aleatorio, a excepción de las extracciones con TBP en hexano y benceno, en las que sí se observó una diferencia significativa al realizar dos extracciones en lugar de una (Gráfico 4.13).

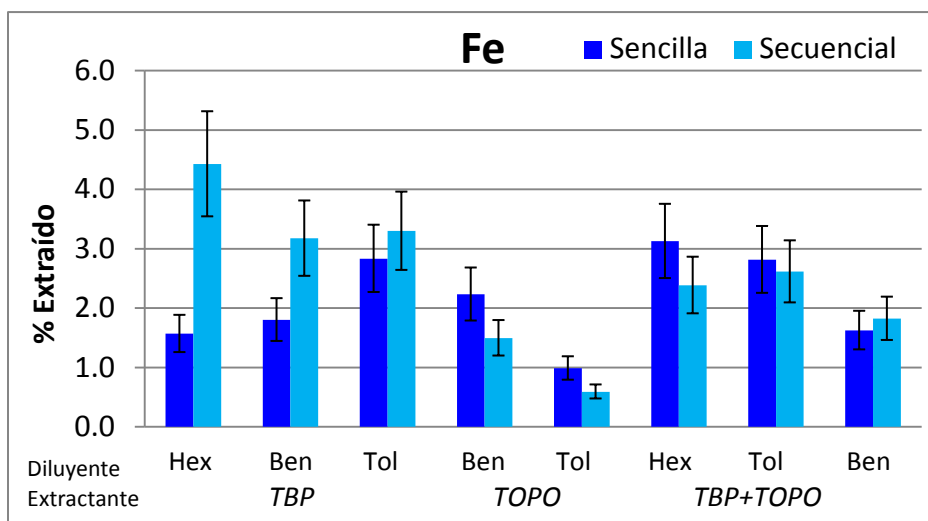


Gráfico 4.13. Comparación de resultados de las extracciones sencillas con las secuenciales para el porcentaje de Fe extraído

Esto puede deberse a que al tener un valor bajo de coeficiente de distribución para Fe ($D_{Fe} < 0.5$) en este sistema, el porcentaje de Fe extraído con dos etapas de extracción en lugar de una aumenta de manera significativa.

Con estos resultados se decidió trabajar con una sola etapa de extracción (extracción sencilla) y como agente extractante se eligió al *TBP* por su facilidad de manejo, preparación y bajo costo.

4.3.3 Tiempo de equilibrio

Se realizó el estudio del tiempo de agitación de las extracciones de Ga con *TBP* para comprobar que éstas son de cinética rápida (tiempo de equilibrio menor a 3 minutos) como ha sido reportado por De Schepper (1979), Kumbasar y Tutkun (2004) y Mihaylov y Distin (1992).

Los resultados de los lixiviados reducidos para realizar el balance de masa con las cantidades de Ga y Fe extraídos se encuentran en el Anexo VII. De las extracciones con *TBP* en los tres disolventes se analizaron tanto las fases acuosas como las de lavado (*stripping*).

El porcentaje extraído en la fase orgánica se calculó de manera indirecta realizando el análisis de la fase acuosa después de la extracción, y comparándola con la cantidad de cada elemento al inicio de la extracción (ec. 4.6). Por otra parte, para el cálculo del porcentaje extraído en la fase de lavado se utilizó la ecuación 4.4 descrita anteriormente.

$$\% \text{ Extraído en la fase orgánica} = \frac{\left(\frac{\text{mg del elemento inicial}}{L}\right) \times (\text{Vol fase acuosa en L}) - \left(\frac{\text{mg del elemento en fase acuosa}}{L}\right) \times (\text{Vol fase acuosa en L})}{\left(\frac{\text{mg del elemento inicial}}{L}\right) \times (\text{Vol fase acuosa en L})} \times 100$$

(4.6)

Se encontró que para las extracciones con *TBP* en los tres diluyentes con proporción ac:org de 1:1, el tiempo necesario de agitación de las dos fases para llegar al equilibrio es a partir de un 1 minuto, ya que con ese tiempo se logra extraer entre el 94 y 96% de Ga y menos del 25% de Fe (Tabla 4.33). Con tiempos

más prolongados de agitación no se logra extraer más de los dos elementos, por lo que se mantiene constante el porcentaje de ambos elementos extraídos.

Tabla 4.33. Resultados de los porcentajes de extracción en la fase orgánica en función del tiempo de agitación

Agente extractante	Diluyente	Tiempo de agitación (min)	Fe	Ga
			% Extraído en fase orgánica	
TBP	Hexano	1	22.70	95.00
		3	22.09	94.73
		5	23.08	93.71
		7	24.75	93.47
	Benceno	1	25.66	95.62
		3	18.37	95.06
		5	19.96	95.50
		7	21.55	95.25
	Tolueno	1	20.60	96.10
		3	19.27	96.18
		5	24.87	96.18
		7	22.50	96.03

En el Gráfico 4.14 se muestra que tanto para Ga como para Fe se llega al equilibrio de la extracción a partir de 1 min de agitación manual, por lo que las curvas de porcentaje extraído en función del tiempo de agitación se mantienen constantes con tiempos más prolongados.

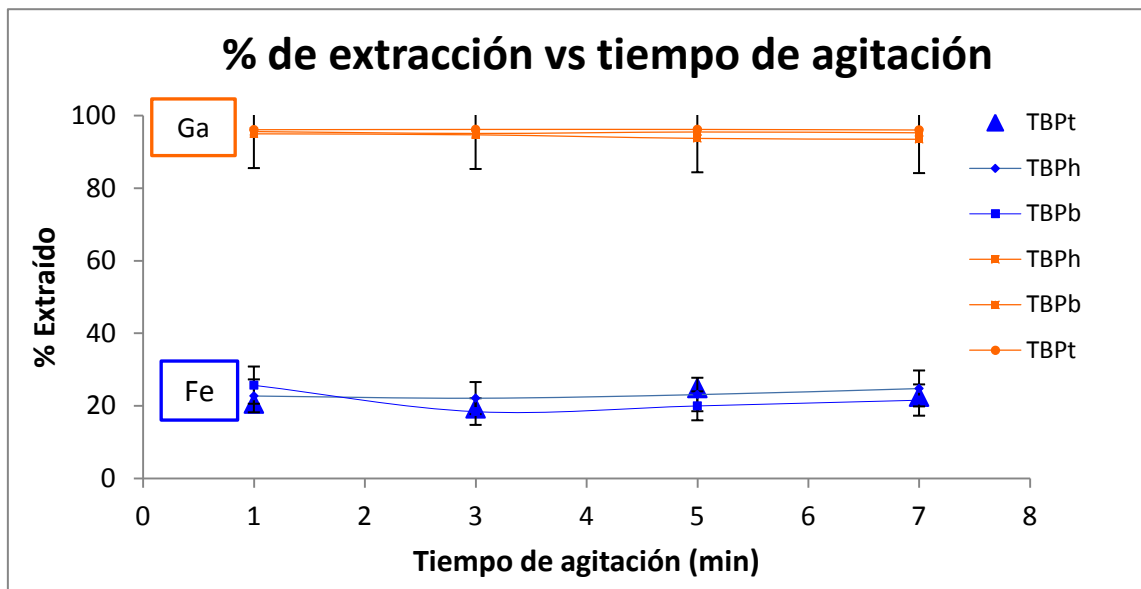


Gráfico 4.14. Porcentajes extraídos de Fe y Ga con la fase orgánica en función del tiempo de agitación con TBP en hexano, benceno y tolueno

También se puede observar que las curvas del *TBP* con distintos diluyentes tienen la misma tendencia, por lo que esta variable no es significativa para la extracción tanto de Ga como de Fe. Esto puede deberse a que los diluyentes utilizados tienen constantes dieléctricas parecidas, por lo que el efecto que puedan tener en las interacciones extractante-soluto no difiere de manera significativa entre ellos.

De acuerdo con el mecanismo propuesto por Wilson et al. (2014), en el que la interacción entre el soluto, en este caso el Ga, con el extractante en medios concentrados de HCl (>6 M) se da por la formación del par iónico $[GaCl_4^- \cdot H^+ TBP]$, se esperaría que con el hexano, que es el diluyente con el menor valor de constante dieléctrica ($\epsilon=2.0$), las interacciones entre el anión metalato $GaCl_4^-$ y el *TBP* protonado fueran mayores según el principio de la Ley de Coulomb (Gutiérrez-Ríos, 1985) (ec. 4.7), sin embargo, esto no se logró observar debido a que las constantes dieléctricas de los diluyentes utilizados son muy similares.

$$F = \frac{Z_+ Z_-}{\epsilon d^2} \quad (4.7)$$

donde: Z_+ y Z_- son la carga del catión y del anión respectivamente, d es la distancia entre los iones y ϵ es la constante dieléctrica del diluyente.

Los porcentajes de re-extracción de Fe y Ga en las fases de lavado, usando HCl 0.1 M ya que en la literatura está indicado que se obtienen buenos porcentajes con esta disolución de lavado (Gupta et al., 2007b; Liu et al., 2006; Mishra et al., 2000), se muestran en la Tabla 4.34. En este caso los valores de porcentaje extraído de Ga resultaron ser menores al 55% y los de Fe fueron menores al 2%.

Se realizó el análisis estadístico de las muestras y se encontró que el tiempo de agitación después de 1 min no es un factor significativo en la extracción y re-extracción de Ga, ya que se alcanzó el equilibrio desde ese tiempo de agitación (Anexo V). En la Tabla 4.35 se muestra el promedio de los resultados obtenidos de los tiempos de agitación evaluados, considerando que al mantenerse el valor de la extracción podía suponerse que habían alcanzado el equilibrio después de 1 min de agitación.

Tabla 4.34. Resultados de los porcentajes de extracción en la fase de lavado (*stripping*) con HCl 0.1 M en función del tiempo de agitación

Agente extractante	Diluyente	Tiempo de agitación (min)	Fe	Ga
			% Extraído en fase de lavado	
TBP	Hexano	1	1.31	50.19
		3	0.99	48.89
		5	1.92	54.85
		7	1.29	44.60
	Benceno	1	1.22	50.99
		3	1.24	53.84
		5	0.74	47.51
		7	1.73	55.19
	Tolueno	1	1.32	52.05
		3	1.58	53.07
		5	1.34	46.51
		7	1.47	48.24

También se encontró que aunque en la fase orgánica se extrae alrededor del 95% de Ga, al momento de recuperarlo en fase acuosa de nuevo (fase de lavado) sólo pasa el 50% (Tabla 4.35). Por lo que si bien es muy buena la extracción de Ga con TBP en los tres diluyentes, las condiciones empleadas en el lavado de la fase orgánica no están siendo lo suficientemente favorecedoras para la recuperación de este elemento de nuevo en fase acuosa.

Tabla 4.35. Valores de los porcentajes promedio para Fe y Ga extraídos en la fase orgánica y en la fase de lavado con HCl 0.1 M con los tres diluyentes

Agente extractante	Diluyente	Fe		Ga		Fe		Ga	
		Extraído en fase orgánica				Extraído en fase de lavado			
		%	% DER	%	% DER	%	% DER	%	% DER
TBP	Hexano	23.16	4.91	94.23	0.80	1.38	12.82	49.63	8.51
	Benceno	21.38	7.43	95.36	0.27	1.24	22.88	51.88	6.55
	Tolueno	21.81	11.16	96.12	0.08	1.43	8.40	49.97	6.21

Otro factor que resultó no ser significativo en la extracción de Ga fue el diluyente utilizado con el TBP, ya que con los tres se obtienen resultados similares, por lo que puede ser empleado cualquiera de los tres. En este caso se decidió trabajar con benceno por cuestiones prácticas en el laboratorio.

Se realizó además el cálculo de los coeficientes de distribución en la etapa de extracción y en la de re-extracción (*stripping*) en el equilibrio (ec. 4.8) (Tabla 4.36).

$$D_{Ga} = \frac{[Ga]_{org}}{[Ga]_{ac}} = \frac{\left[\frac{\text{moles totales de Ga}}{V_{org}}\right]_{org}}{\left[\frac{\text{moles totales de Ga}}{V_{ac}}\right]_{ac}} = \frac{1}{S_{Ga}} \quad (4.8)$$

Tabla 4.36. Coeficientes de distribución y factores de separación de Fe y Ga con *TBP* en benceno en las etapas de extracción y re-extracción (*stripping*)

Agente extractante	Diluyente	Extracción		Re-extracción	
		D _{Fe}	D _{Ga}	S _{Fe}	S _{Ga}
<i>TBP</i>	Benceno	0.28	20.59	0.14	1.21
		F _{S_{Ga}/Fe}		F _{S_{Ga}/Fe}	
		76.72		9.71	

El valor del coeficiente de distribución calculado para la extracción de Ga con *TBP* en benceno (D_{Ga}) resultó ser de 20.59, lo cual concuerda con el resultado esperado para un porcentaje de extracción del 95% (Tabla 2.5). Esto quiere decir que en el equilibrio de extracción el Ga se distribuye en mayor concentración en la fase orgánica que en la acuosa.

En el caso contrario, para el Fe se obtuvo un valor de coeficiente de distribución (D_{Fe}) de 0.28, el cual concuerda con el porcentaje de extracción de 20%. El factor de separación en la etapa de extracción resultó ser de 76.72, lo cual indica que existe una buena separación entre el Ga y el Fe, por lo que se puede decir que esta etapa es selectiva para Ga.

Por otra parte, en la etapa de re-extracción (*stripping*) se encontró que el valor del coeficiente de distribución S_{Ga} fue de 1.21, esto quiere decir que el Ga en este equilibrio queda distribuido prácticamente en la misma proporción en la fase orgánica que en la acuosa. Para tener una re-extracción de Ga mayor al 95% es necesario contar con un valor de S_{Ga} mayor o igual a 20.

El Fe, por otro lado, presentó un valor de S_{Fe} de 0.14, por lo que la fracción de Fe que se logró extraer en la fase orgánica en la etapa de extracción prácticamente permanece ahí y pasa muy poca a la fase acuosa de lavado en la etapa de re-

extracción. En este caso, el factor de separación disminuyó a 9.71, por lo que la separación de Fe y Ga no es tan buena como en la etapa de extracción.

Debido a estos resultados, es necesario mejorar la etapa de re-extracción (*stripping*) de Ga, por lo que se realizaron experimentos con variaciones en el volumen y en las características de la disolución de lavado de la fase orgánica cargada (*stripping*).

4.3.4 Efecto del volumen de la disolución de lavado

Para el estudio del efecto del volumen de la disolución de lavado se analizaron las fases acuosas después de la extracción con las condiciones utilizadas anteriormente (*TBP* en benceno con proporción ac:org 1:1) y las fases de lavado para realizar el balance de masa entre lo extraído en la fase orgánica y lo recuperado en la fase de lavado con respecto al contenido inicial de Fe y Ga en los lixiviados reducidos (ecs. 4.4 y 4.6).

En la Tabla 4.37 se muestran los resultados del porcentaje de Fe y Ga extraídos y los resultados de los lavados de las fases orgánicas obtenidas de dichas extracciones con volúmenes diferentes de la disolución de lavado (HCl 0.1 M).

Tabla 4.37. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con la fase orgánica (*TBP* en benceno) y con la de lavado usando diferentes volúmenes de disolución de lavado (HCl 0.1 M)

Volumen fase orgánica cargada (mL)	Fe	Ga	Volumen disolución de lavado (mL)	Fe	Ga
	% Extraído en fase orgánica			% Extraído en fase de lavado	
10	40.60	96.80	5	1.51	55.09
			10	1.79	52.04
			15	0.98	45.97
%DER	2.91	0.32			

El porcentaje de Ga extraído en la fase orgánica fue de 96.8%. Con los volúmenes empleados para el lavado de la fase orgánica cargada no se obtuvo más del 55% de Ga en la etapa de re-extracción. Además de esto, no se encontraron diferencias significativas con los diferentes volúmenes utilizados para el lavado, a

pesar de que se esperaba obtener un mayor porcentaje de Ga re-extraído con un volumen de disolución de lavado mayor al volumen de la fase orgánica cargada.

En el Gráfico 4.15 se muestra que las variaciones en el porcentaje de Ga re-extraído con los diferentes volúmenes de disolución de lavado son debidas al error aleatorio, que se mantuvo alrededor del 10%.

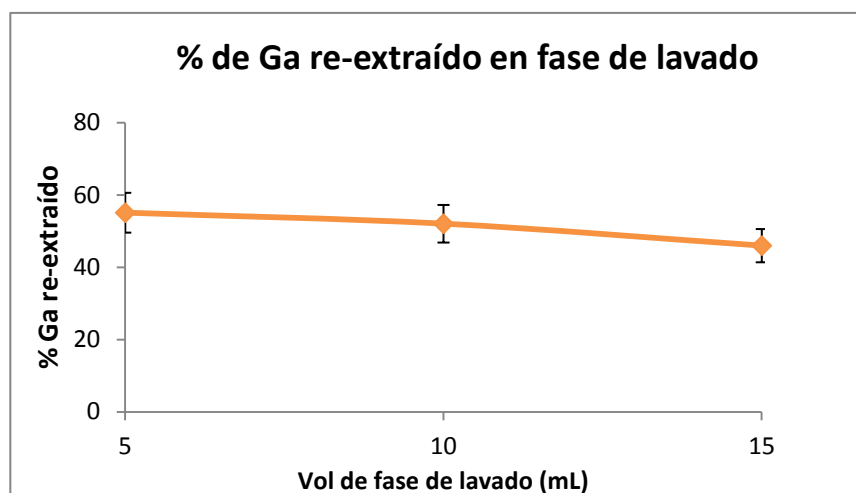


Gráfico 4.15. Porcentaje de Ga extraído con la fase de lavado en función del volumen de lavado utilizado

De estos resultados se concluyó que el volumen de la disolución de lavado no es un factor que sea estadísticamente significativo en la re-extracción de Ga, por lo que se decidió trabajar con un volumen de 10 mL (proporción ac:org de 1:1).

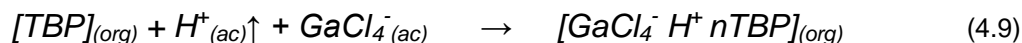
Como no se logró re-extraer más del 55% del contenido de Ga en la fase orgánica, es necesario cambiar las condiciones de la disolución de lavado. Por este motivo se planteó como alternativa modificar el pH de la disolución de lavado.

4.3.5 Efecto del pH de la disolución de lavado

Como en la primera etapa de la extracción existe un exceso de H^+ , debido a la alta acidez del lixiviado, el equilibrio se desplaza hacia la formación del complejo del agente extractante *TBP* con la especie de Ga más estable en presencia de un exceso de cloruros, el ion galato $GaCl_4^-$ (Baba et al., 1986; Yamamoto y Katoh,

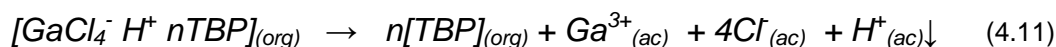
1999), por lo que al cambiar las condiciones de pH del lavado de la fase orgánica el equilibrio se puede desplazar hacia la liberación del Ga del complejo orgánico por el principio de Le Chatelier (ecuaciones 4.9 y 4.11).

Extracción:



$$K_{ext} = \frac{[GaCl_4^- H^+ nTBP]_{(org)}}{[TBP]_{(org)} * [GaCl_4^-] * [H^+]} \quad (4.10)$$

Re-extracción:



$$K_{re-ext} = \frac{[TBP]_{(org)} * [GaCl_4^-] * [H^+] * [Cl^-]^4}{[GaCl_4^- H^+ nTBP]_{(org)}} \quad (4.12)$$

Se evaluaron valores de pH desde 1 hasta 10 con disoluciones de HCl y NaOH en distintas concentraciones. Adicionalmente se evaluó el efecto de una disolución con un agente complejante de Ga (cupferrón), el cual competiría con el *TBP* para coordinarse al $GaCl_4^-$ (Bahri et al., 2016a).

La disolución complejante de Cupferrón se utilizó a pH =3 ya que está reportado en la literatura (Bahri et al., 2016a) que a valores de pH menores a 3, esta sal de amonio se hidroliza (Figura 4.3) y a valores mayores el Ga^{3+} comienza a precipitar (Figura 4.4).

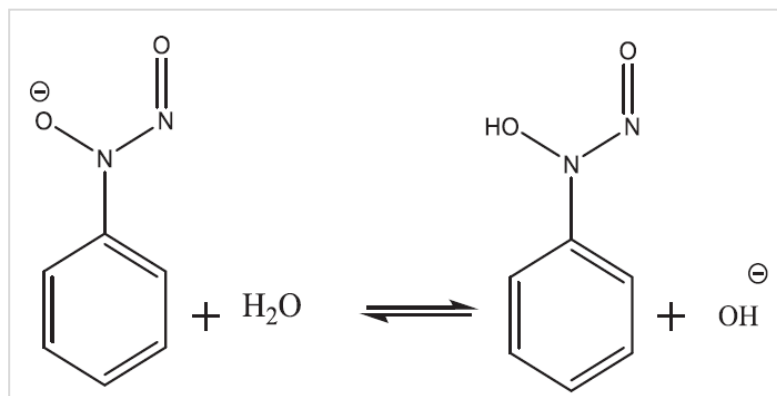


Figura 4.3. Hidrólisis de Cupferrón a pH <3 (Bahri et al., 2016a)

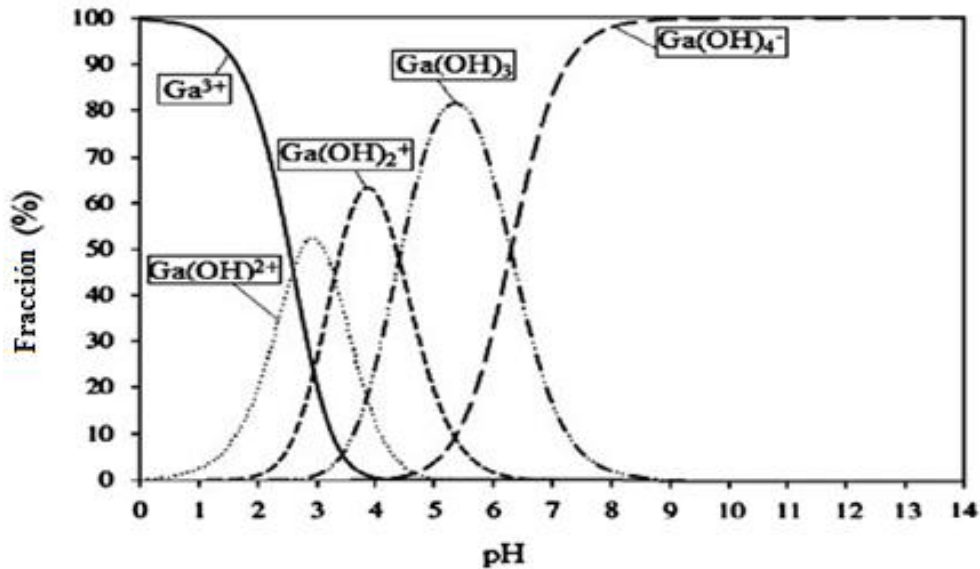


Figura 4.4. Diagrama de distribución de especies de Ga^{3+} en función del pH (Bahri et al., 2016a)

Se obtuvieron valores de porcentaje de extracción del 97.55% para Ga y de 48.22% para Fe extraídos en la fase orgánica. Sin embargo, en las fases de lavado con valores de pH inicial mayores a 1 ($\text{HCl} < 0.1 \text{ M}$) no se logra recuperar más del 40.60% de Ga con un pH de 5 ($\text{HCl} 10^{-5} \text{ M}$), en comparación con el Ga re-extraído a pH 1 con $\text{HCl} 0.1 \text{ M}$ (55.09%), el cual se encuentra reportado por Gupta et al. (2007b), Liu et al. (2006) y Mishra et al. (2000) (Tabla 4.38).

Tabla 4.38. Porcentajes de Ga y Fe extraídos con la fase orgánica y con las diferentes disoluciones de lavado en función del pH

	% Extraído Fase orgánica		Disolución de lavado	pH inicial	% Extraído Fase de lavado	
	% Fe	% Ga			% Fe	% Ga
	48.22	97.55	$\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$	1	1.51	55.09
			$\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$	2	0.83	37.07
			$\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$	3	0.97	39.23
			$\text{HCl } 10^{-5} \text{ M}$	5	1.03	40.60
			H_2O desionizada	7	0.66	29.38
			$\text{NaOH } 10^{-4} \text{ M}$	10	0.79	37.40
%DER	12.95	0.37	Cupferrón 10^{-2} M	3	0.78	34.26

En el Gráfico 4.16 se muestra que las variaciones en el porcentaje de Ga re-extraído con el pH de inicio de la disolución de lavado no son significativas para los valores de pH >1 , esto puede deberse a que estos valores de pH no se

encuentran amortiguados y no representan los valores de pH en el equilibrio. El único valor que estuvo amortiguado fue el de HCl 0.1 M (pH=1), por lo que es el único con el que se observó una diferencia significativa.

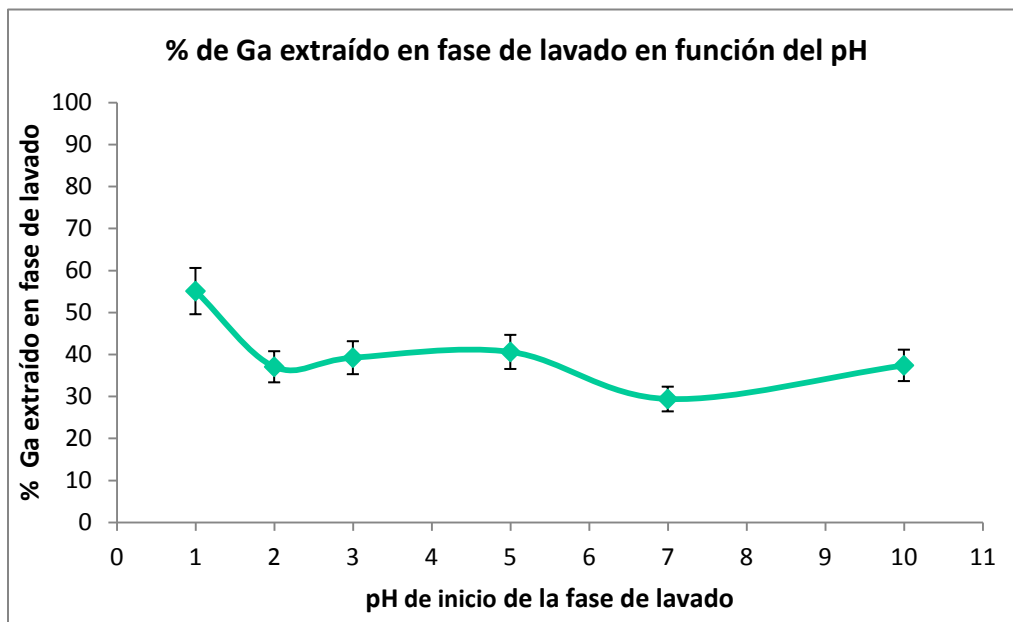


Gráfico 4.16. Porcentaje de Ga extraído con la fase de lavado en función del pH

En cuanto a la disolución con el Cupferrón tampoco se observó una mejora en la re-extracción de Ga, por lo que esta interacción parece ser más débil que la que tiene el Ga con el *TBP*.

Posteriormente se realizaron pruebas de lavados sucesivos con HCl 0.1 M con el fin de mejorar la re-extracción de Ga a la fase acuosa, sin embargo, se encontró que con un primer lavado se obtuvo hasta un 65% de Ga y 1.69% de Fe, con un segundo lavado se extrae únicamente el 2.64% de Ga y 0.06% de Fe, y con un tercer lavado se extrae 1.47% de Ga y 0.02% de Fe (Tabla 4.39).

Esto quiere decir que con tres lavados de la fase orgánica con HCl 0.1 M únicamente se logra extraer hasta un total de 69.27% de Ga y 1.77% de Fe, por lo que los lavados sucesivos no cambian en gran medida la re-extracción de Ga, por lo que es necesario realizar pruebas con diferentes tipos de disoluciones de lavado para mejorar la re-extracción.

Tabla 4.39. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con la fase de lavado y sus coeficientes de re-extracción en función de los lavados sucesivos con HCl 0.1 M

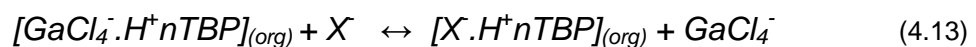
Lavado con 5 mL de HCl 0.1 M	Fe	Ga	SFe	SGa
	%	%		
1 vez	1.69	65.16	0.09	1.99
2 veces	0.06	2.64	0.00	0.03
3 veces	0.02	1.47	0.00	0.02
TOTAL	1.77	69.27		

Con estos resultados no es posible conocer si los equilibrios de extracción y re-extracción se rigen por la concentración de cationes H^+ o por la concentración de aniones Cl^- . Para el caso de la re-extracción de Ga, se estudió el comportamiento de diferentes disoluciones de lavado para tener una variación en el tipo de interacción que puedan tener varios aniones, con diferentes tamaños y cargas, con el *TBP* protonado en fase orgánica, para así liberar al Ga extraído.

4.3.6 Efecto del tipo de disolución de lavado (*stripping*)

Se realizó el estudio de diferentes tipos de disoluciones de lavado para mejorar los porcentajes de re-extracción para Ga, ya que está reportado que se obtienen resultados diferentes de re-extracción de Ga dependiendo de la sustancia con la que se realice el lavado de la fase orgánica cargada (Ahmed et al., 2013; Gupta et al., 2007a; Katsuta et al., 2012). Esto depende del tipo de interacción que se esté llevando a cabo entre el *TBP* y el $GaCl_4^-$ en la fase orgánica.

Según Wilson et al. (2014), el mecanismo por el que se puede estar llevando a cabo la extracción es por solvatación, mediante la formación de pares iónicos, cuyas interacciones son meramente electrostáticas, por lo que al cambiar el tipo de aniones presentes, se puede sustituir al anión $GaCl_4^-$ con otro anión X^- (ec. 4.13).



Los resultados de las concentraciones en la fase acuosa y orgánica de la etapa de extracción y re-extracción se encuentran en el Anexo V.

Se encontró que en la etapa de extracción con *TBP* en benceno, el Ga se extrajo en la fase orgánica en un 97.9% y el Fe se extrajo en un 30%. En la etapa de re-extracción se evaluaron los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico y oxálico en diferentes concentraciones, cuyos aniones tienen diferente tamaño y estructura, además de una disolución de H_2O_2 al 3%, ya que ésta posee propiedades óxido/reductoras que podrían mejorar la re-extracción del Ga, oxidando al *TBP*.

Con el H_2SO_4 0.1 M se logró recuperar hasta el 100.96% de Ga de la fase orgánica, a diferencia del H_2SO_4 1 M con el que se recuperó sólo el 66.18%. Con las demás disoluciones de lavado se logró recuperar entre 61.07 y 70.81% de Ga (Tabla 4.40). Por otra parte, el Fe se recuperó en valores menores al 2.03% con todas las disoluciones de lavado.

Tabla 4.40. Resultados de los porcentajes de Fe y Ga extraídos con la fase orgánica y con la fase de lavado en función del tipo de disolución de lavado

	% Extraído Fase orgánica		Disolución de lavado	% Extraído Fase de lavado	
	% Fe	% Ga		% Fe	% Ga
	28.21	97.90	HCl 0.1M	1.69	65.16
			HCl 1M	1.84	67.96
			HNO ₃ 0.1M	1.36	61.07
			HNO ₃ 1M	1.62	66.18
			H ₂ SO ₄ 0.1M	2.03	100.96
			H ₂ SO ₄ 1M	2.00	69.47
			H ₂ O ₂ 3%	2.02	63.44
%DER	14.47	0.55	H ₂ C ₂ O ₄ 0.1M	1.92	70.81

Los coeficientes de extracción para este estudio se mantuvieron en valores promedio para Ga (D_{Ga}) de 52.52 y de 0.45 para Fe (D_{Fe}), por lo que la extracción es bastante favorecedora para Ga y poco para Fe, ya que sus factores de separación se mantuvieron en un valor promedio de 119.92, lo cual significa que se está llevando a cabo una buena separación de ambos elementos al momento de la extracción (Tabla 4.41).

En cuanto a la etapa de re-extracción con las diferentes disoluciones de lavado de fase orgánica, se encontró que para Ga la única disolución con la que se logró obtener un valor de S_{Ga} mayor a 20 ($S_{Ga}=25.53$) fue con H_2SO_4 0.1 M, esto quiere decir que se logra re-extraer prácticamente todo el Ga de la fase orgánica cargada a la fase acuosa de lavado (Tabla 4.41).

El Fe por otra parte se mantuvo en valores de S_{Fe} menores a 0.09, por lo que prácticamente todo el Fe extraído en la fase orgánica permanece ahí durante el lavado. El valor más alto del factor de separación se obtuvo con el lavado con H_2SO_4 0.1 M ($FS_{Ga/Fe}=328.74$).

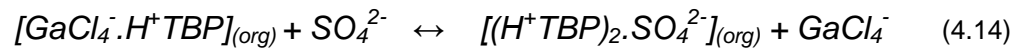
Tabla 4.41. Coeficientes de distribución de extracción D y re-extracción S para el Fe y el Ga y su factor de separación promedio $FS_{Ga/Fe}$ en función del tipo de disolución de lavado en las etapas de extracción y re-extracción (*stripping*)

Prop ac:org	Extracción			Disolución de lavado	Re-extracción		
	D_{Fe}	D_{Ga}	$FS_{Ga/Fe}$		S_{Fe}	S_{Ga}	$FS_{Ga/Fe}$
1:1	0.45	52.52	119.92	HCl 0.1M	0.09	1.99	22.83
				HCl 1M	0.08	2.25	27.28
				HNO ₃ 0.1M	0.06	1.70	27.96
				HNO ₃ 1M	0.05	2.07	38.06
				H ₂ SO ₄ 0.1M	0.08	25.53	328.74
				H ₂ SO ₄ 1M	0.09	2.43	25.77
				H ₂ O ₂ 3%	0.07	1.82	25.01
% DER	9.92	10.43	8.63	H ₂ C ₂ O ₄ 0.1M	0.06	2.58	39.86

Estos resultados indican que la mejor disolución para el lavado de la fase orgánica cargada es con H_2SO_4 0.1 M. Esto se debe a que, junto con el HNO_3 , es uno de los ácidos más oxidantes y al disociarse cuenta con una carga 2- del ion SO_4^{2-} , especie que puede competir en la extracción del ion $GaCl_4^-$ con H^+TBP según el mecanismo propuesto por Wilson et al. (2014).

Si la interacción del extractante con el soluto se lleva a cabo por la formación de un par iónico, es decir, por interacciones electrostáticas e intermoleculares, la carga 2- y la estructura tetraédrica del ion SO_4^{2-} (radio iónico=258 pm)⁴ pueden

sustituir al ion $GaCl_4^-$ (radio iónico=289 pm)⁴ de manera isomórfica, interaccionando con el H^+TBP , para dejar libre al $GaCl_4^-$ (ec. 4.14):



De esta manera, el Ga extraído en la fase orgánica regresa a una fase acuosa nueva y el extractante queda formando un par iónico con el ión SO_4^{2-} en la fase orgánica. Sin embargo, lo que se quiere es que el agente extractante quede disponible para su reutilización en otros equilibrios de extracción, por lo que se realizó un estudio exploratorio para el reciclaje del extractante después de más de una extracción.

4.3.7 Reciclaje exploratorio del extractante TBP

Se estudió la capacidad de reciclaje de la disolución extractante *TBP* en benceno al 10% v/v después del proceso de re-extracción y recuperación de Ga.

Se encontró que la disolución extractante puede ser utilizada al menos una vez más para la extracción de más lixiviado reducido, ya que si bien en la primera extracción se obtiene el 98% de Ga y alrededor del 50% de Fe, en una segunda extracción, utilizando la misma fase orgánica descargada (lavada con H_2SO_4 0.1 M) y un nuevo lote de lixiviado reducido, se extrae prácticamente el mismo porcentaje de Ga (97.85%), por lo que el reciclaje del extractante puede llevarse a cabo (Tabla 4.42).

Tabla 4.42. Porcentajes de Fe y Ga extraídos con la disolución extractante de *TBP* con benceno al 10% v/v nuevo y reciclado

Tipo de extractante	Extracción	
	Fe	Ga
	%	%
Extractante nuevo	52.18	98.01
Extractante reciclado	47.40	97.85

Sin embargo, al realizar de nuevo el lavado de la fase orgánica reciclada que contenía 97.85% de Ga, se encontró que sólo se logró re-extraer el 51.07% de

⁴ Jenkins y Thakur, 1979.

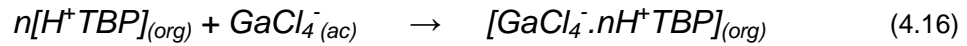
este elemento y 1.56% de Fe (Tabla 4.43), lo cual industrialmente no es rentable, por lo que es necesario optimizar el lavado de las fases orgánicas cuando son reutilizadas, además de realizar un estudio sobre la capacidad máxima de extracción del *TBP* con diferentes concentraciones de éste y de Ga^{3+} .

Tabla 4.43. Porcentajes de Fe y Ga en la re-extracción de la fase orgánica reciclada

Disolución de lavado	Re-extracción	
	Fe	Ga
H ₂ SO ₄ 0.1 M	%	%
	1.56	51.07

4.3.8 Mecanismo de extracción

En la literatura están reportados dos mecanismos por los que se pudiera estar llevando a cabo la extracción de Ga con *TBP*: El primero, indica la protonación del *TBP* para formar la especie H^+TBP , la cual interaccionará de manera electrostática con el anión $GaCl_4^-$ formando un par iónico $[GaCl_4^- \cdot nH^+TBP]_{(org)}$ (Yamamoto y Katoh, 1999) (ecs. 4.15 y 4.16):



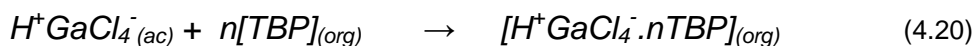
Para este mecanismo, la constante de extracción (ec. 4.17) puede expresarse en función del coeficiente de distribución de Ga (suponiendo que todo el Ga se encuentre como $GaCl_4^-$) (ec. 4.18) y de la concentración de $[H^+TBP]$, pudiendo ser calculada gráficamente con datos experimentales como se muestra en la ec. 4.19:

$$K_{ext} = \frac{[GaCl_4^- \cdot nH^+TBP]_{(org)}}{[GaCl_4^-]_* [H^+TBP]_{(org)}^n}; \quad D_{Ga} = \frac{[GaCl_4^- \cdot nH^+TBP]_{(org)}}{[GaCl_4^-]_{(ac)}} \quad (4.17 \text{ y } 4.18)$$

$$\log D_{Ga} = \log K_{ext} + n \log [H^+TBP] \quad (4.19)$$

El segundo mecanismo propuesto por Baba et al. (1986) indica la interacción entre el par iónico $H^+GaCl_4^-$ y el *TBP* por medio de una extracción por solvatación (ec.4.20). Este mecanismo empata con lo propuesto por Wilson et al. (2014), ya

que el agente extractante *TBP* puede actuar como un surfactante, formando micelas inversas en las que se encuentre el anión metálico encapsulado.



$$K_{ext} = \frac{[H^+GaCl_4 \cdot nTBP]_{(org)}}{[H^+GaCl_4^-(ac)] \cdot [TBP]_{(org)}^n}; \quad D_{Ga} = \frac{[H^+GaCl_4 \cdot nTBP]_{(org)}}{[H^+GaCl_4^-(ac)]} \quad (4.21 \text{ y } 4.22)$$

$$\log D_{Ga} = \log K_{ext} + n \log [TBP] \quad (4.23)$$

Este mecanismo de extracción se caracteriza por la formación de interacciones muy débiles (formación de complejos de esfera externa). En general, la descarga del reactivo de la fase orgánica se ejecuta con facilidad, incluso mediante el uso de agua (Domic-Mihovilovic, 2001). Sin embargo, en los resultados experimentales se observaron dificultades en la etapa de lavado (*stripping*), lo que indica que este puede no ser el mecanismo por el que se esté llevando a cabo la extracción.

Por otro lado, el primer mecanismo puede ser posible debido a que se encontró evidencia de que existe una deformación en la señal del espectro IR del grupo funcional fosfato (O=P-O₃), que puede ser debida a la protonación del oxígeno del enlace (O=P) (Anexo VIII), aunque esta deformación se tendría que confirmar realizando más pruebas de protonación del *TBP*.

Para explicar completamente el mecanismo por el que se esté llevando a cabo la extracción de Ga con *TBP* se tendrían que realizar estudios variando los valores de pH y empleando diferentes concentraciones de Ga, *TBP* y cloruros. Con los datos experimentales se trazarían los gráficos $\log D = f(TBPH^+Cl^-)$ y $\log D = f(Cl^-)$ para contar con suficiente evidencia y así proponer un mecanismo específico, ya que pueden existir condiciones de equilibrio simultáneas del *TBP* con cloruros o con otras especies que se encuentren en el sistema.

Además de esto, se debe confirmar que la especie predominante de Ga en este sistema es el anión $GaCl_4^-$, ya que en la literatura esto sólo se supone pero no se demuestra.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De acuerdo con el objetivo general, los objetivos específicos y la hipótesis establecida en esta investigación, a continuación se dan las conclusiones derivadas de ellos:

- ❖ Se logró extraer Ga en cantidades importantes solamente de una de las muestras de los 5 jales estudiados, la proveniente de Lázaro Cárdenas, Michoacán, México (clave 1271-13).
- ❖ Por medio de la caracterización mineralógica y elemental de los 5 jales mineros se logró identificar que la muestra de jal con mayor potencial para la recuperación de elementos estratégicos, específicamente Ga, fue la proveniente del beneficio de mineral de Fe, de Lázaro Cárdenas, Michoacán (clave 1271-13).
- ❖ Se encontró que la mejor técnica de análisis para la cuantificación de Ga en las muestras fue la espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (*ICP-MS*, por sus siglas en inglés).
- ❖ Se logró optimizar la lixiviación del jal 1271-13 con HCl 8 M en agitación axial durante 48 horas, con la que se lixivió hasta el 100% del Ga total contenido en la muestra de jal.
- ❖ Es necesaria la reducción del lixiviado con Sn (II) para evitar la extracción simultánea de las especies de Fe (III) con las de Ga (III), además de que las extracciones deben llevarse a cabo al momento de realizar dicha reducción.
- ❖ Las condiciones estudiadas para la extracción de Ga (*TBP* al 10% v/v en benceno, en proporción acuosa:orgánica de 1:1 en una sola etapa con 1

min de agitación) son adecuadas para obtener un rendimiento del 98% de Ga.

- ❖ Las mejores condiciones para la re-extracción (*stripping*) de Ga de la fase orgánica cargada a una acuosa “limpia” fueron con H_2SO_4 0.1 M como disolución de lavado en una sola etapa (sin lavados sucesivos), ya que con ésta se logró recuperar hasta 100% del Ga extraído en la fase orgánica y menos del 2% del Fe presente.
- ❖ En la etapa de extracción se obtuvo un valor del coeficiente de distribución de Ga (D_{Ga}) de 52.52 con una selectividad de 119.92. En la etapa de re-extracción se obtuvo un valor del coeficiente de distribución S_{Ga} de 25.53 con una selectividad de 328.74.
- ❖ Aunque el método utilizado para la extracción y re-extracción de Ga haya sido satisfactorio, las cantidades recuperadas de este elemento son muy bajas (5.23 μg) comparadas con la cantidad de Fe extraído (251.95 mg), por lo que si bien su recuperación no es rentable actualmente, lo puede ser en un futuro en el que su suministro sea limitado.
- ❖ De acuerdo con la hipótesis planteada se logró extraer hasta un 98% del Ga presente en la muestra de jal de mineral de hierro (clave: 1271-13) de Lázaro Cárdenas, Michoacán, con menos del 35% de Fe y de otros elementos (Al, Ca, Cu, Mn y Mg) mediante extracciones por disolventes.

5.2 Recomendaciones

- Se recomienda realizar un estudio analítico detallado de los mecanismos de extracción de Ga con *TBP* para proponer uno que represente los datos experimentales.
- Se deben llevar a cabo más pruebas del reciclaje y regeneración del agente extractante utilizado, ya que esto tiene un impacto importante en el costo y practicidad del método de extracción de Ga a nivel industrial.

- Es necesario tener un control estricto de los factores que podrían afectar la lixiviación del jal, ya que factores no controlados como la temperatura o la interrupción de la agitación del lixiviado tienen repercusiones en la reproducibilidad del método.

ANEXO I: Técnicas de análisis y caracterización de muestras

Caracterización mineralógica

Difracción de Rayos X (DRX)

Es un método de análisis de sólidos cristalinos, cuyos átomos son capaces de dispersar el haz de rayos X monocromático que sea incidido sobre ellos (Klein y Hurbut, 2006). El conjunto de todas las ondas difractadas es característico de cada sustancia cristalina que constituye una huella digital para cada cristal o molécula (Gennaro, 2003; Olsen, 1990).

Su fundamento se basa en la ley de Bragg⁵ y ésta establece la condición esencial que debe ser cumplida para que ocurra la difracción de la radiación incidente por parte de los átomos de la estructura cristalina (Klein y Hurbut, 2006).

Los rayos X de una longitud de onda específica se difractan sólo a unas determinadas orientaciones específicas de la muestra, y dependen también de la estructura de ésta. La información obtenida a partir de la dispersión de la radiación para algunos ángulos amplios θ describe la disposición espacial de los átomos (Billmeyer, 2004) (Figura A1.1).

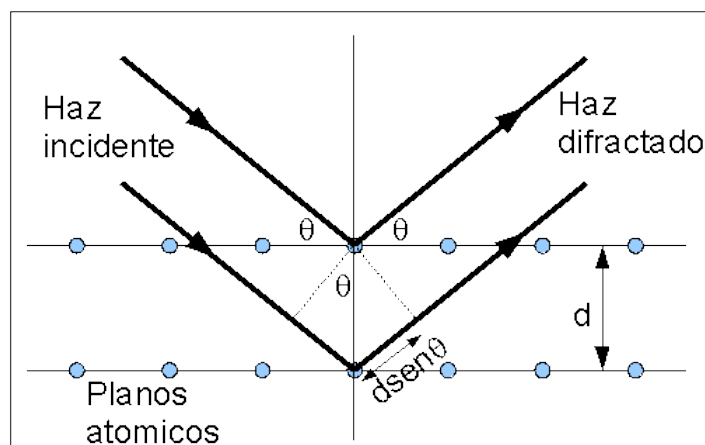


Figura A1.1. Esquema de difracción de rayos X (Pontificia Universidad Católica de Chile, 2017)

⁵ Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) (Klein y Hurbut, 2006).

Existen dos técnicas diferentes, la de cristal único o monocristal y la de polvos cristalinos (Olsen, 1990). La difracción de polvos cristalinos permite identificar los minerales por su estructura cristalina. Permite estimar la composición de la muestra analizada con una muy buena aproximación del contenido de elementos mayoritarios (Bartolomé, 1996; Melgarejo et al., 2010).

Cada mineral se caracteriza por sus parámetros de celda unitaria (aristas y ángulos) de sus cristales. Cuando dos o más minerales cuentan con los mismos parámetros de celda, lo que se hace para distinguirlos es tomar en cuenta la disposición de cada átomo en la celda (Melgarejo et al., 2010). Se utiliza principalmente para el análisis de suelos y muestras geológicas (Melgarejo et al., 2010).

Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Es una técnica de análisis por emisión de rayos X, en la cual una muestra es irradiada por rayos X de longitud de onda corta (de alta energía: de 0.5 a 2.5 Å), los cuales penetran hasta los niveles de energía más bajos, provocando que los electrones de estos niveles se exciten y suban a niveles de energía más altos, sin embargo, al ser éstos más inestables, los electrones excitados tienden a regresar a su estado basal, emitiendo rayos X de una longitud de onda en específico para cada elemento (Olsen, 1990; Valentinuzzi, 2008) (Figura Al.2).

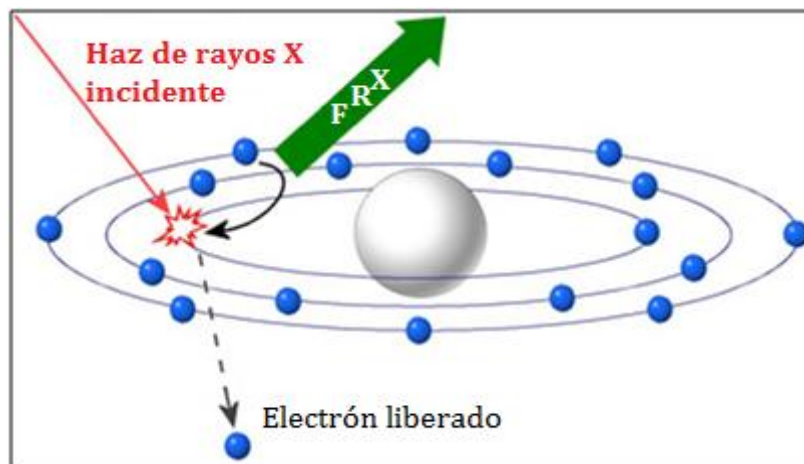


Figura Al.2. Esquema del fenómeno de fluorescencia de Rayos X (González, 2016)

Anexo I: Técnicas de análisis y caracterización de muestras

Para el análisis cualitativo de elementos se mide la longitud de onda de las líneas emitidas, y para el análisis cuantitativo se mide la intensidad de dichas líneas (Olsen, 1990; Sagrera, 1966).

Es un método bastante simple, ya que no es necesario realizar un tratamiento especial a la muestra para su análisis por FRX, así que ésta puede estar en estado sólido o líquido, incluso gaseoso (Olsen, 1990). Además de esto, es una técnica no destructiva, es decir, la muestra no sufre ninguna modificación por su análisis y puede ser recuperada (Olsen, 1990; Sagrera, 1966).

Es utilizada para muestras con concentraciones de elementos relativamente altas, por lo que el análisis de trazas se dificulta (Olsen, 1990).

Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (MEB-EDX)

Esta técnica se basa en la obtención de imágenes microscópicas digitales en 3 dimensiones de las muestras mediante el uso de un haz de electrones por medio de un barrido (Melgarejo et al., 2010). Se utilizan lentes con electroimanes como detectores, los cuales miden la cantidad y la intensidad de los electrones que son liberados por los que chocan con la muestra (electrones secundarios) (Melgarejo et al., 2010) (Figura A1.3).

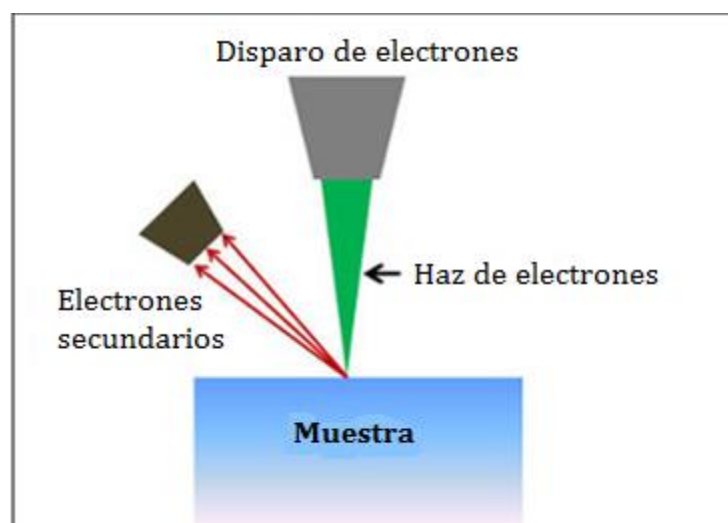


Figura A1.3. Esquema sencillo de funcionamiento de un MEB (Yale University, 2017)

Adicionalmente, se pueden realizar análisis semi-cualitativos de elementos mediante la detección de rayos X, los cuales son liberados al momento de realizar el barrido, ya que los electrones incidentes (dependiendo de su energía) pueden llegar a arrancar electrones de las capas energéticas más profundas de los átomos, dejando huecos, los cuales son ocupados posteriormente por electrones de capas superiores (de mayor energía). Al realizar este salto, se crean nuevos huecos en capas cada vez más superficiales, y el producto de estos saltos es la emisión de rayos X que son característicos de cada elemento (Martínez-Orellana, 2010; Melgarejo et al., 2010).

Uno de los requerimientos que la muestra debe tener es que sea conductora, de lo contrario ésta debe ser recubierta con una capa de grafito o de un metal como oro o aluminio (Melgarejo et al., 2010). Para obtener buenas imágenes se necesitan condiciones estrictas de vacío dentro de la cámara donde es colocada la muestra (Melgarejo et al., 2010).

Las muestras pueden ser biológicas, geológicas o prácticamente de cualquier material del que se quiera conocer su morfología a nivel nano y microscópico (Bruker, 2016).

Caracterización elemental

Espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector óptico (ICP-OES)

Ésta es una de las técnicas más populares y poderosas para la determinación de elementos traza en diversas matrices (Hou y Jones, 2000). Está basada en la emisión espontánea de fotones provenientes de los átomos y iones que han sido excitados por la descarga de un plasma de argón a una determinada longitud de onda (Fitzsimmons, 2015; Hou y Jones, 2000).

Se pueden introducir tanto muestras líquidas como gaseosas, mientras que las muestras sólidas necesitan un tratamiento previo por medio de procesos de lixiviación o digestión ácida (Hou y Jones, 2000).

Las muestras en disolución son convertidas en aerosoles por medio de nebulizadores y son transportadas directamente al canal donde se genera el plasma, el cual se encuentra a unos 7 000 K (Pichard et al., 1996), por lo que el aerosol es rápidamente vaporizado, liberando a los átomos de los elementos del analito en su estado gaseoso (Hou y Jones, 2000). Posteriormente, las colisiones de los átomos con el plasma provocan que se ionicen y lleguen a estados excitados de energía (Hou y Jones, 2000).

Tanto los átomos como los iones excitados tienden a regresar enseguida a sus estados basales (de menor energía y mayor estabilidad), lo que provoca la emisión de fotones (Cazes, 2004; Hou y Jones, 2000) (Figura A1.4). Estos fotones son emitidos a una longitud de onda específica y característica, por lo que esta propiedad permite identificar a los elementos que se encuentran en la muestra (Cazes, 2004; Hou y Jones, 2000).

Así mismo, la cantidad de fotones producidos (intensidad de la emisión) es proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra (Cazes, 2004; Hou y Jones, 2000).

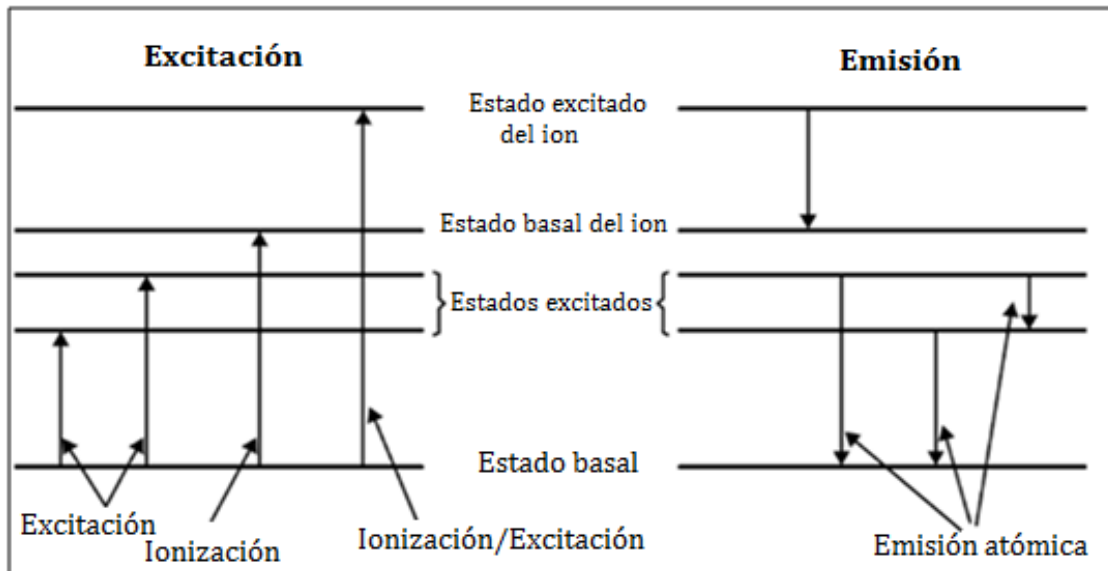


Figura A1.4. Diagramas simplificados de los niveles de energía (Cazes, 2004)

La instrumentación de un *ICP-OES* consiste en la recolección de los fotones emitidos por los átomos y iones excitados por medio de un lente o un espejo cóncavo, del cual éstos pasan a un monocromador para seleccionar las longitudes de onda de emisión específicas del elemento que nos interese (Boss y Fredeen, 2004).

La longitud de onda particular que deja pasar el monocromador es transformada en una señal eléctrica por un fotodetector. Esta señal eléctrica es amplificada y procesada por un detector y luego se manda hacia la computadora (Boss y Fredeen, 2004).

Las principales ventajas de un *ICP-OES* con respecto a otras fuentes de excitación son la capacidad de obtención de resultados reproducibles de vaporización, atomización, excitación y ionización de las muestras para una variedad de elementos en diferentes matrices (Hou y Jones, 2000). Se pueden analizar hasta 70 elementos de manera simultánea (Boss y Fredeen, 2004; Reeve, 2002).

Sus límites de detección son del orden de concentración de 0.1 a 100 $\mu\text{g/L}$ (ppb) (Hou y Jones, 2000; Pichard et al., 1996).

Sus principales aplicaciones son en el análisis de muestras geológicas, metalúrgicas, biológicas, ambientales, etc. Puede ser utilizado también para el análisis de elementos traza extraídos por disolventes orgánicos de matrices geológicas con parámetros especiales del espectrofotómetro (Cazes, 2004).

Espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (ICP-MS)

Es una técnica espectrofotométrica de análisis multielemental de ultra trazas, debido a que es de las técnicas que tienen valores más bajos de límites de detección (0.01-0.001 $\mu\text{g/L}$) (Litter et al., 2009; Pichard et al., 1996; Reeve, 2002).

Esta técnica funciona según los mismos principios del análisis por *ICP-OES* (atomización y ionización de la muestra por un plasma), sólo que con ésta se

utiliza un espectrómetro de masas para separar a los iones producidos por el plasma, por su relación masa/carga (m/z) (Litter et al., 2009). El tipo de espectrómetro de masas más utilizado es el que usa un cuadrupolo como discriminador de iones (Litter et al., 2009).

El discriminador de iones (cuadrupolo), que consiste en cuatro cilindros metálicos colocados de manera equidistante entre ellos, alrededor de una circunferencia (Figura A1.5). Cada par de cilindros opuestos está conectado eléctricamente, y a cada par se le aplica un voltaje de corriente directa y alterna, respectivamente (Cocho de Juan, 2007; Litter et al., 2009; Michalski, 2016).



Figura A1.5. Esquema de un Espectrómetro de Masas con Acoplamiento Inductivo de Plasma ICP-MS (Litter et al., 2009)

Como resultado se obtiene un campo eléctrico que provoca que los iones se muevan circularmente a través del eje del cuadrupolo, desviando sus trayectorias de acuerdo con su relación masa/carga (m/z) (Figura A1.6) (Cocho de Juan, 2007; Litter et al., 2009; Michalski, 2016). Los valores de m/z que no se encuentren en resonancia con dicha trayectoria, chocarán con los tubos del cuadrupolo y no serán detectados. Los iones que colisionan con los tubos se neutralizan y no son evacuados por los sistemas de bombeo (Cocho de Juan, 2007; Litter et al., 2009).

Para diferenciar entre los distintos valores de m/z de los elementos y sus isótopos se modifican los valores de los potenciales en el cuadrupolo, para de esta manera recolectar a los isótopos ionizados que logren pasar hasta el detector (Cocho de Juan, 2007; Litter et al., 2009).

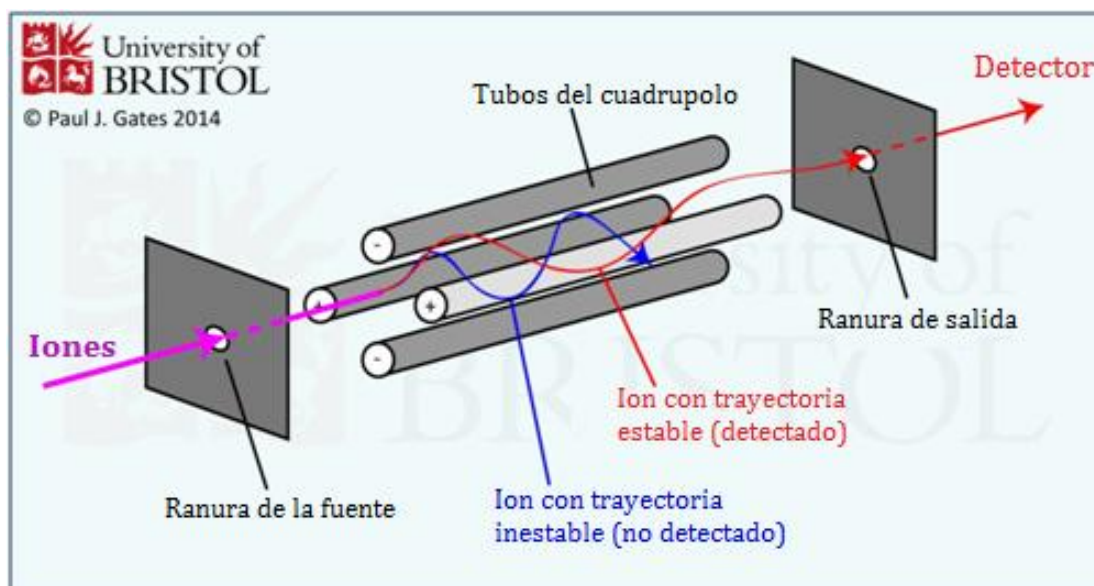


Figura A1.6. Estructura de un cuadrupolo (Gates, 2014)

Para realizar las mediciones se hace uso de un patrón interno (que se encuentre ausente en la muestra a analizar) para evaluar las desviaciones de la sensibilidad del equipo a lo largo del tiempo y así poder hacer correcciones (generalmente se usan elementos como Sc, Y, Rh, In o Tb) (Litter et al., 2009).

Sus aplicaciones son tan amplias como las del *ICP-OES*, aunque adicionalmente se pueden realizar análisis isotópicos de las muestras, a niveles de concentración en el orden de las partes por trillón (ng/L) (Brenner, 2017).

Análisis instrumental de activación de neutrones (INAA)

Esta técnica instrumental es de alta precisión para la determinación de alrededor de 70 elementos de manera cualitativa y cuantitativa (Iturbe-García, 2003) en prácticamente cualquier matriz, además de que es una técnica no destructiva (Ofiaz et al., 2016).

Su funcionamiento consiste en irradiar las muestras o los materiales de referencia apropiados con un haz de neutrones para producir núclidos⁶ radiactivos inestables, es decir, para inestabilizar a los neutrones de los átomos de la muestra

⁶ Conjunto de átomos con núcleos idénticos, con el mismo número de protones y neutrones (Lévy y Le Lionnais, 2008)

(Eby, 2007; Iturbe-García, 2003). Muchos de estos nuclidos emiten radiación gamma con energías características de cada elemento, y éstas pueden ser medidas por detectores semiconductores (Iturbe-García, 2003).

La velocidad a la que son emitidos los rayos gamma de un elemento en la muestra es directamente proporcional a su concentración (Eby, 2007) (Figura A1.7).

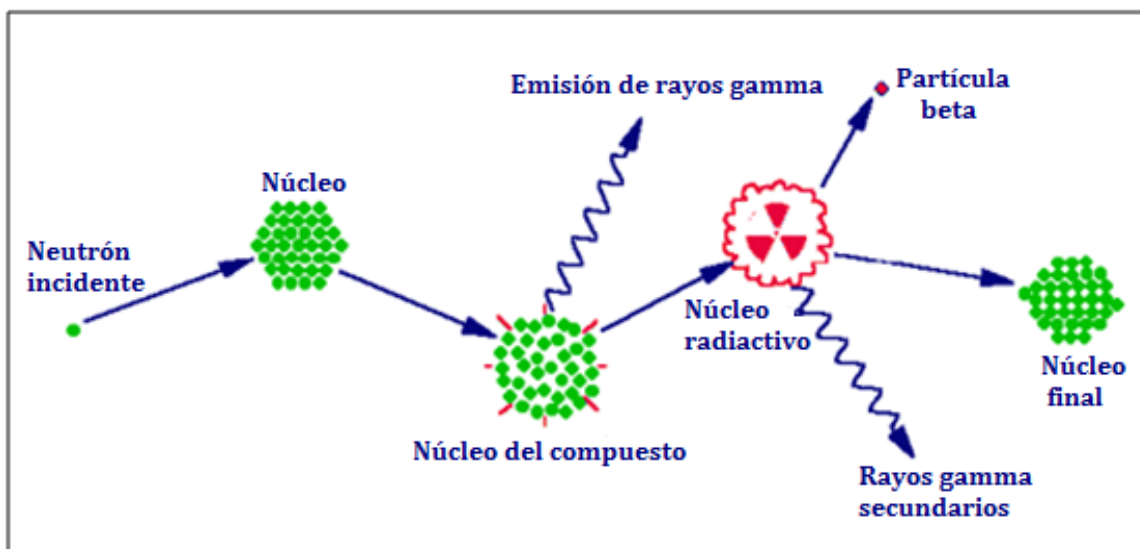


Figura A1.7. Esquema del proceso de captura de un neutrón por parte de un núcleo y emisión posterior de radiación gamma (Archaeometry Laboratory, 2017)

Las ventajas de esta técnica son principalmente que no se tienen interferencias por efectos de matriz debido a que las reacciones nucleares y los procesos de decaimiento aparentemente no son afectados por las estructuras físicas o químicas de un material durante y después de la irradiación de neutrones (El-Taher, 2012).

Los límites de detección van desde partes por millón (ppm) hasta partes por billón (ppb), dependiendo del elemento y de la matriz en la que se encuentre la muestra (Eby, 2007; Iturbe-García, 2003).

La técnica de *INAA* tiene aplicaciones prácticamente en todas las áreas de la ciencia, ya que se puede utilizar para analizar materiales nucleares, muestras ambientales, biológicas, geológicas, etc. (Iturbe-García, 2003).

Análisis cuantitativo de Ga

Los métodos analíticos para cuantificación de Ga más utilizados son la *espectroscopía de absorción atómica (AA)* (Bénézeth et al., 1994; Kinoshita et al., 2011; Mihaylov, 1991; Mihaylov y Distin, 1995; Nakayama y Egawa, 1997), la *espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector óptico (ICP-OES)* (Benedicto et al., 2014; Chen et al., 2017; De Santana et al., 2013; Dumortier et al., 2005; Gupta et al., 2007a; Kinoshita et al., 2011; Liu et al., 2017b; Luong y Liu, 2014; Nusen et al., 2016; Swain et al., 2015) y la más reciente *espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma con detector de masas (ICP-MS)* (Gupta et al., 2007b; Payne, 2016).

Algunas fuentes indican que también se puede analizar cuantitativamente por polarografía (Grabarczyk y Wardak, 2014).

Cada técnica se utiliza dependiendo de lo complicada que sea la matriz en la que se encuentre el Ga y de su concentración en ésta, por lo que en el presente trabajo se desarrollaron diferentes métodos de análisis, como polarografía diferencial de pulsos e *ICP-OES*.

Sin embargo, con ninguna de estas técnicas se logró cuantificar al elemento Ga, debido a su alto contenido de Fe, el cual es un gran interferente para su análisis por *ICP-OES* y por las condiciones de alta acidez de los lixiviados en los que se encuentra (HCl 8 M), su análisis por polarografía no fue posible.

ANEXO II: Resultados MEB-EDX

Muestra 446-15a

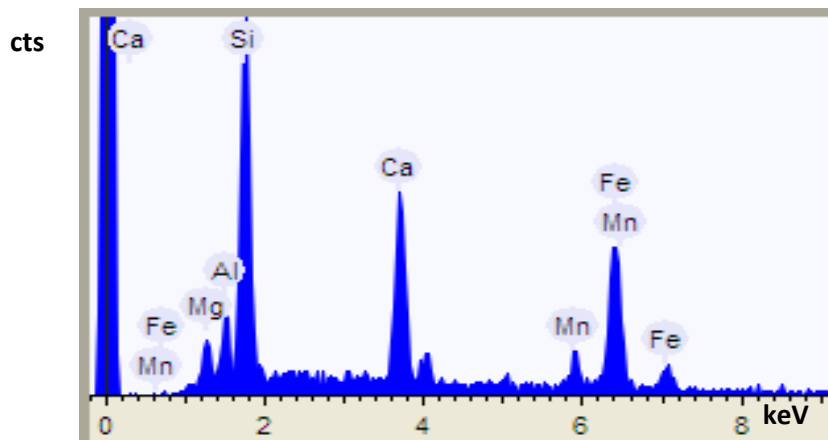
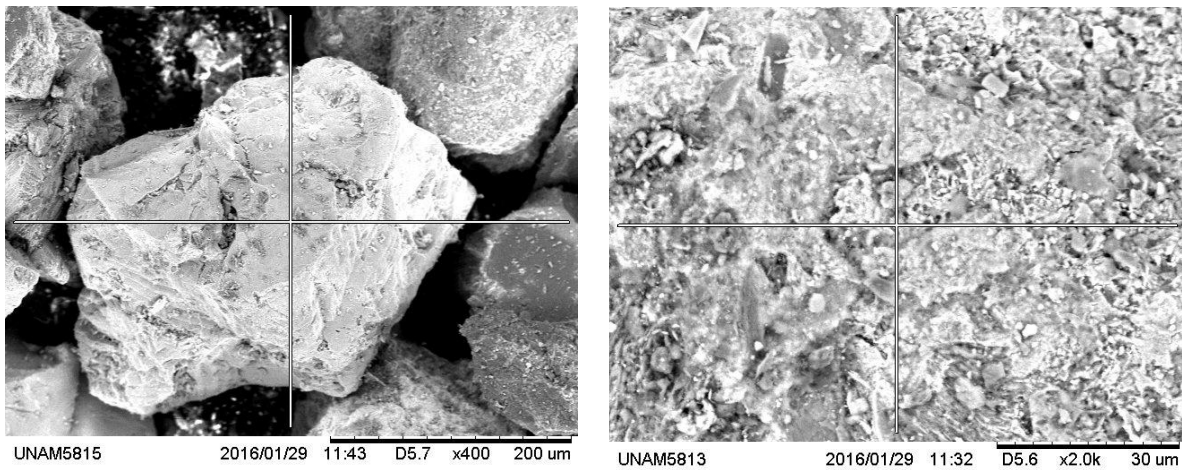


Figura AII.1. Resultados de MEB-EDX para la muestra de jal 446.15a

Muestra: 447-15a

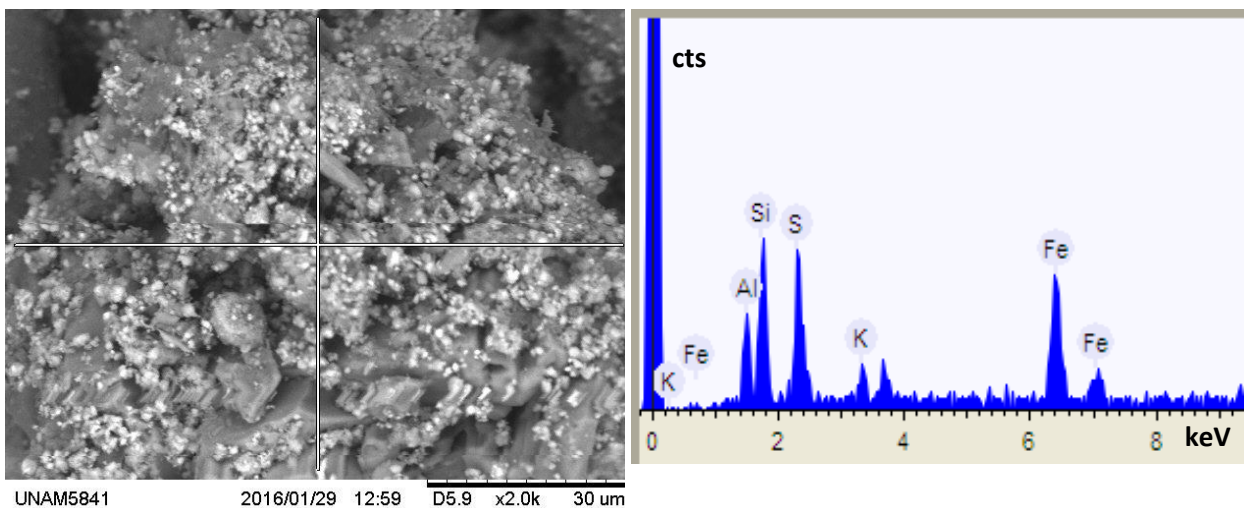


Figura AII.2. Resultados de MEB-EDX para la muestra de jal 447.15a

Anexo II: Resultados de microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

Muestra 1271-13a

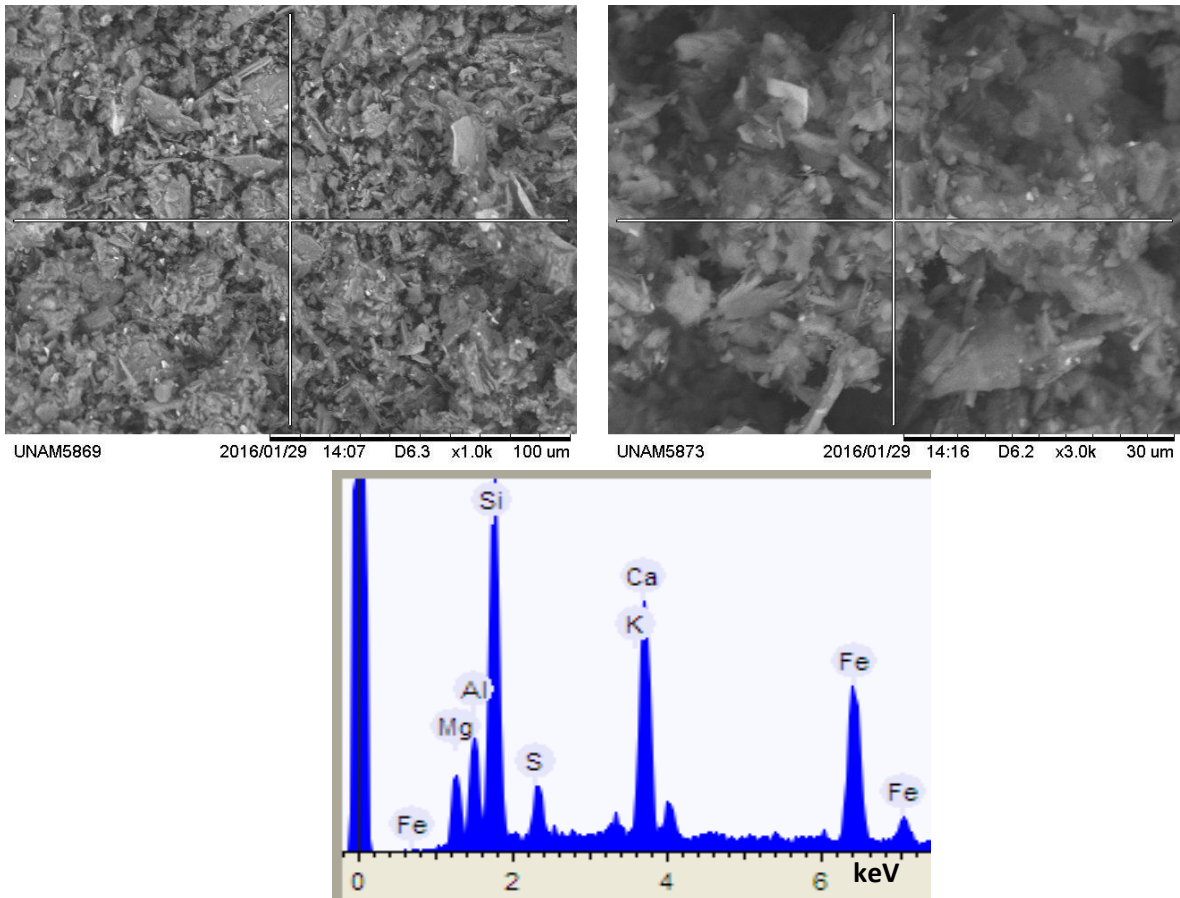


Figura AII.3. Resultados de MEB-EDX para la muestra de jal 1271-13a

Muestra 1446-15a

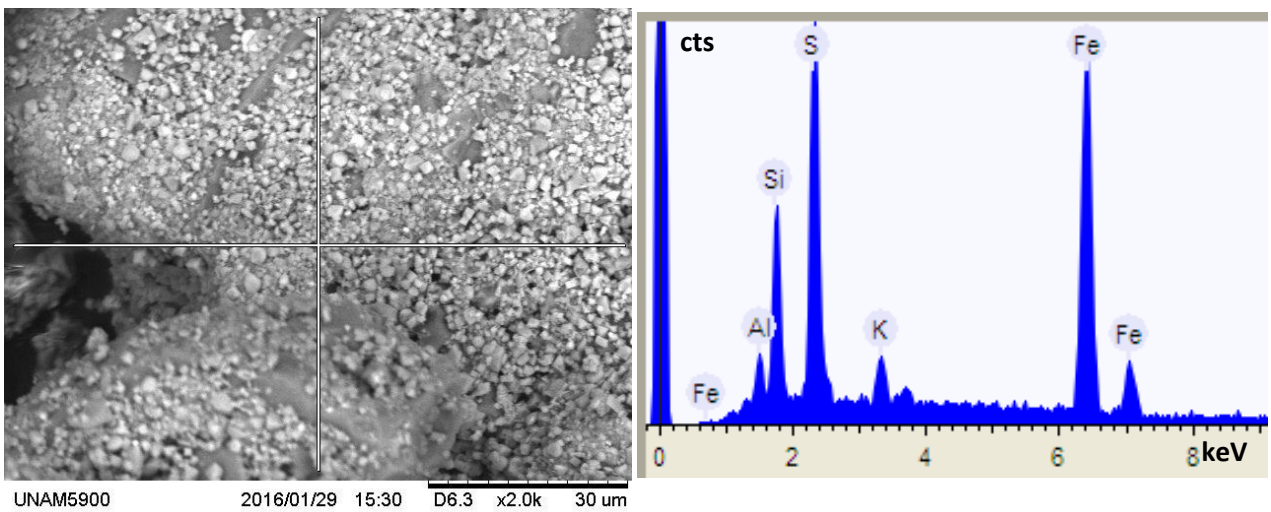


Figura AII.4. Resultados de MEB-EDX para la muestra de jal 1446-15a

Anexo II: Resultados de microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

Muestra 1447-15a

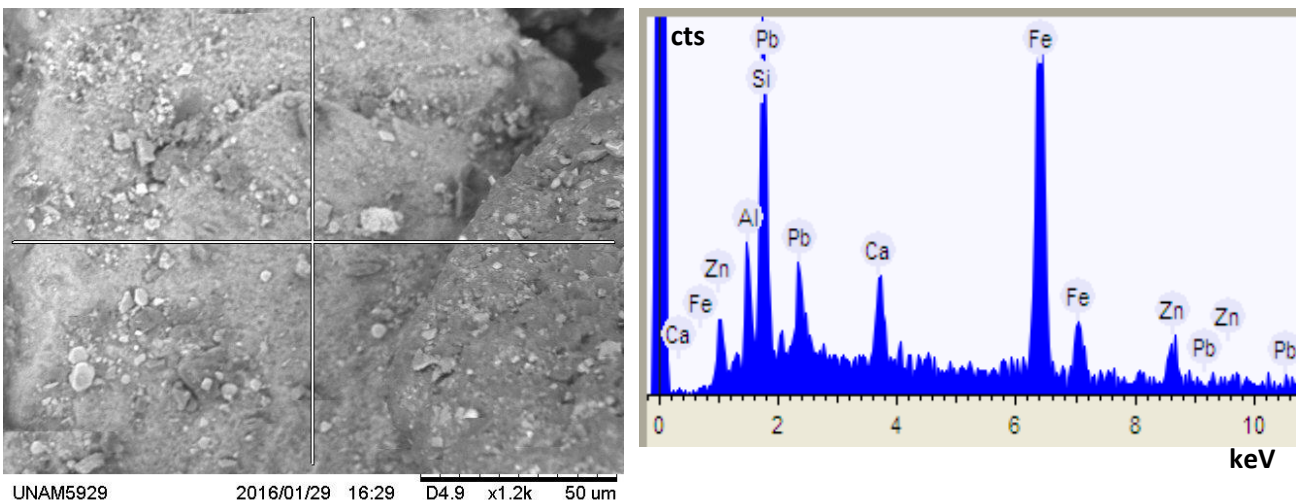


Figura AII.5. Resultados de MEB-EDX para la muestra de jal 1447-15a

Tabla AII.1. Análisis semicuantitativo por MEB-EDX de los 5 jales en sus tres tamaños de partícula (a, b y c)

Muestra	Mg	Al	S	Si	Zn	K	Ca	Fe	Mn	Pb
	% m/m									
446-15a	2.83	4.97		31.52	3.35		15.65	31.28	12.63	
446-15b	2.67	6.93	3.27	27.68		3.80	14.50	38.68	5.83	
446-15c	2.15	4.55	4.95	21.35	1.70	0.90	13.63	48.03	7.00	
447-15a		9.13	13.17	18.05		3.25	7.80	59.40		
447-15b		4.825	16.2	14.45		3.5	9.2	53.075		
447-15c		3.53	11.00	19.10		3.78	6.20	57.15		
1271-13a	4.67	7.80	3.45	14.53		2.70	23.43	48.38		
1271-13b	5.15	5.98	3.18	18.68		1.00	18.48	48.05		
1271-13c	3.93	5.47	7.30	16.63		0.95	18.20	47.83		
1446-15a		3.50	14.87	10.80		3.00	5.30	66.07		
1446-15b		3.93	13.55	5.70		2.60	4.50	72.40		
1446-15c		1.80	14.33	7.93		2.73	2.50	70.80		
1447-15a		4.07		30.30	10.60		6.87	49.23		7.20
1447-15b		5.50	2.30	22.97	8.43		16.20	51.00		
1447-15c	1.50	2.83		27.63	7.57		20.13	37.90	3.30	7.10

ANEXO III: Difractogramas de rayos X

Muestra 446-15

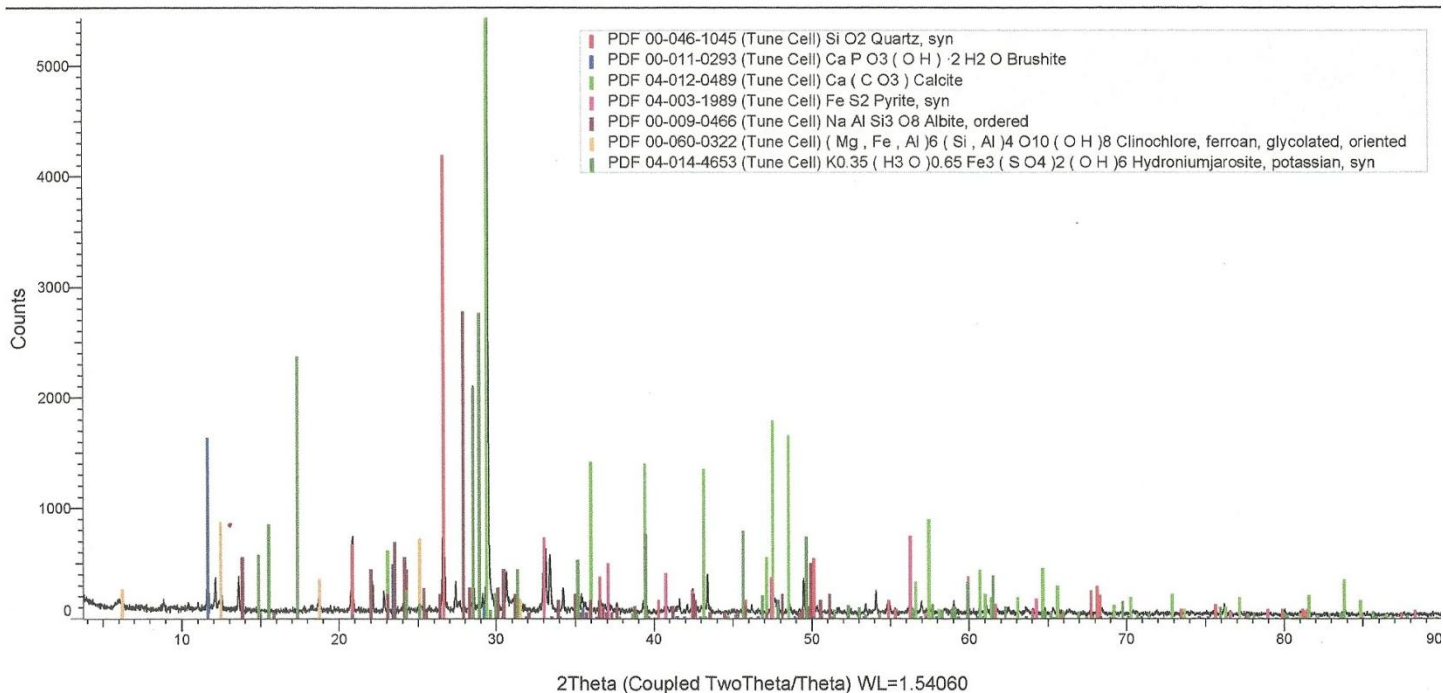


Gráfico AIII.1. Difractograma de RX de la muestra de jal 446-15

Muestra 447-15

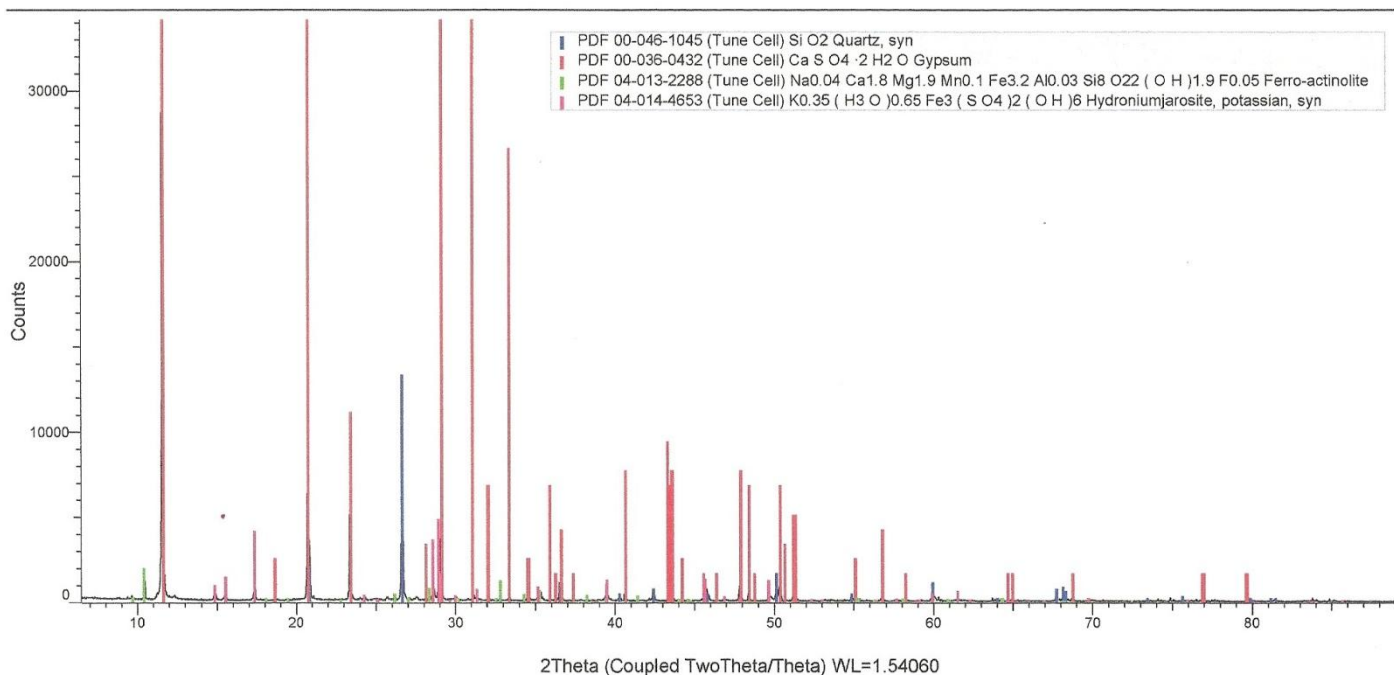


Gráfico AIII.2. Difractograma de RX de la muestra de jal 447-15

Muestra 1271-13

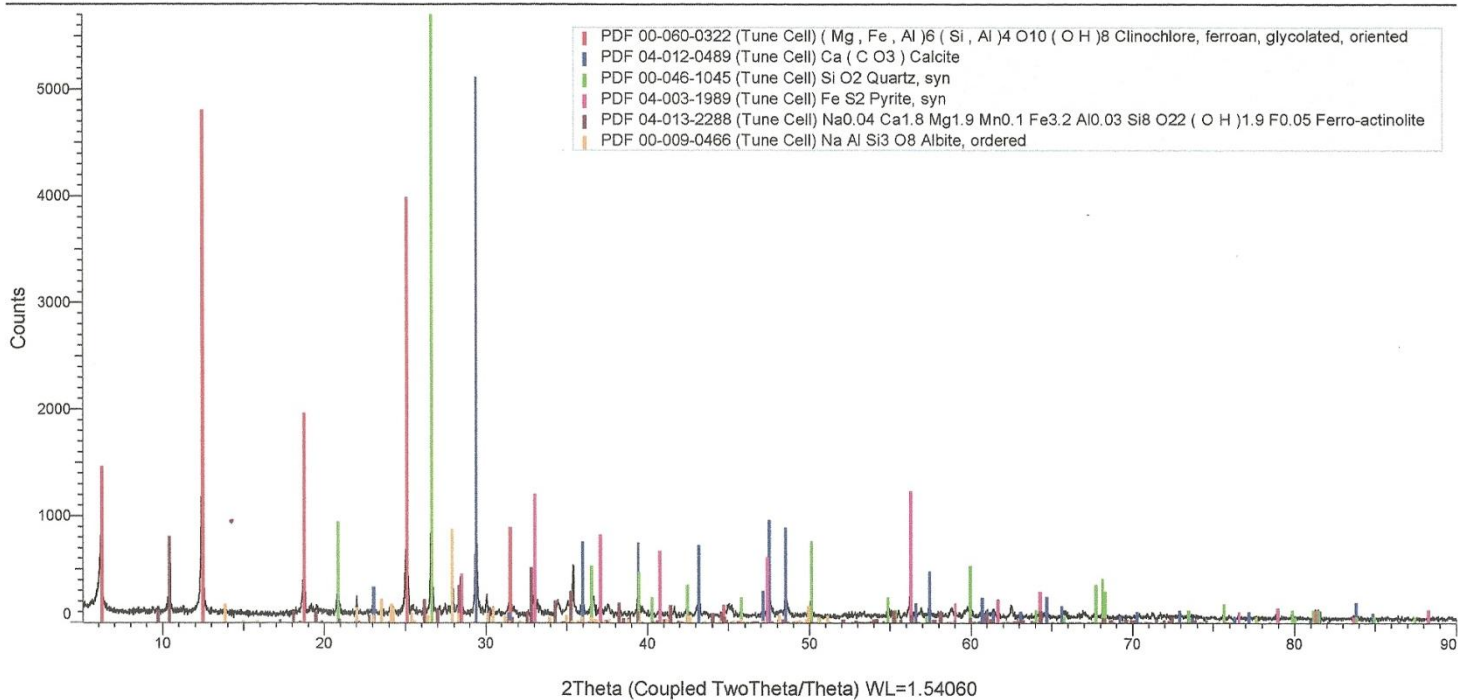


Gráfico AIII.3. Difractograma de RX de la muestra de jal 1271-13

Muestra 1446-15

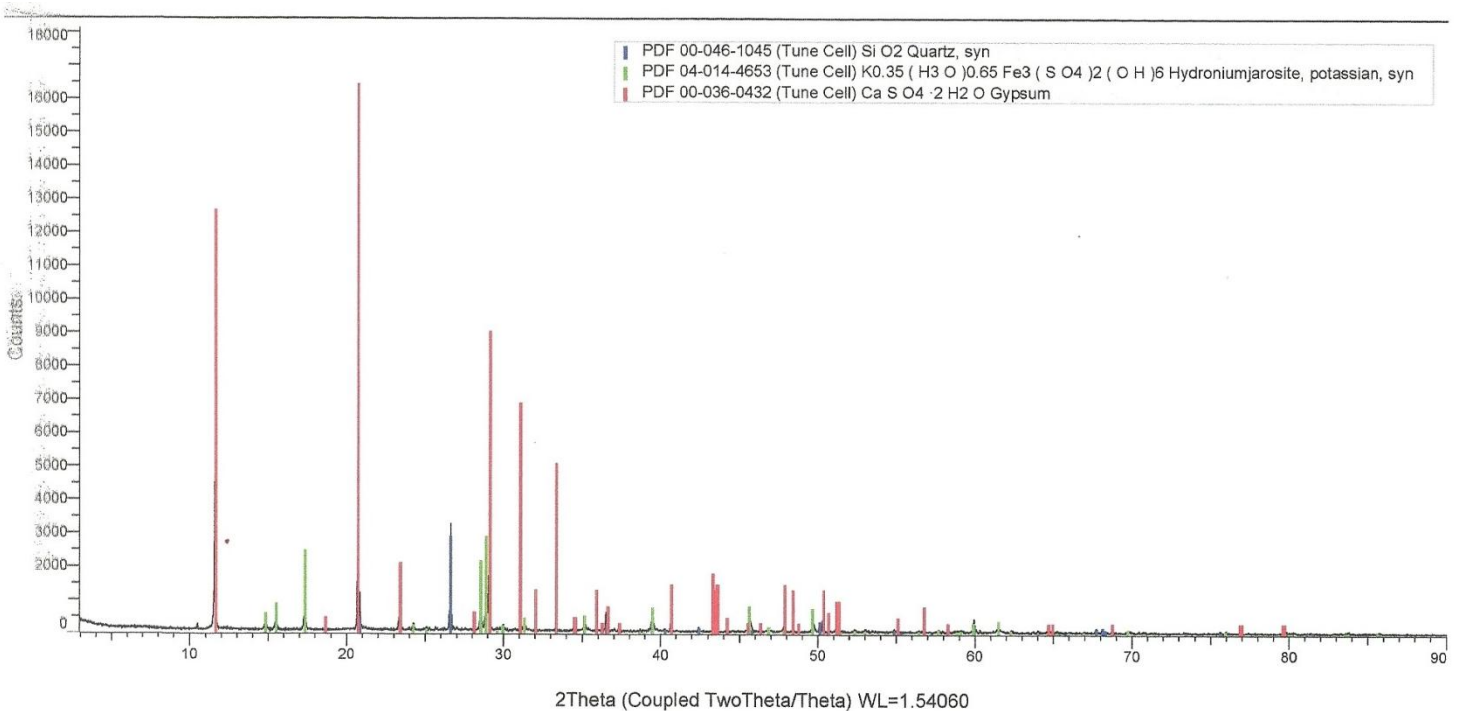


Gráfico AIII.4. Difractograma de RX de la muestra de jal 1446-15

Muestra 1447-15

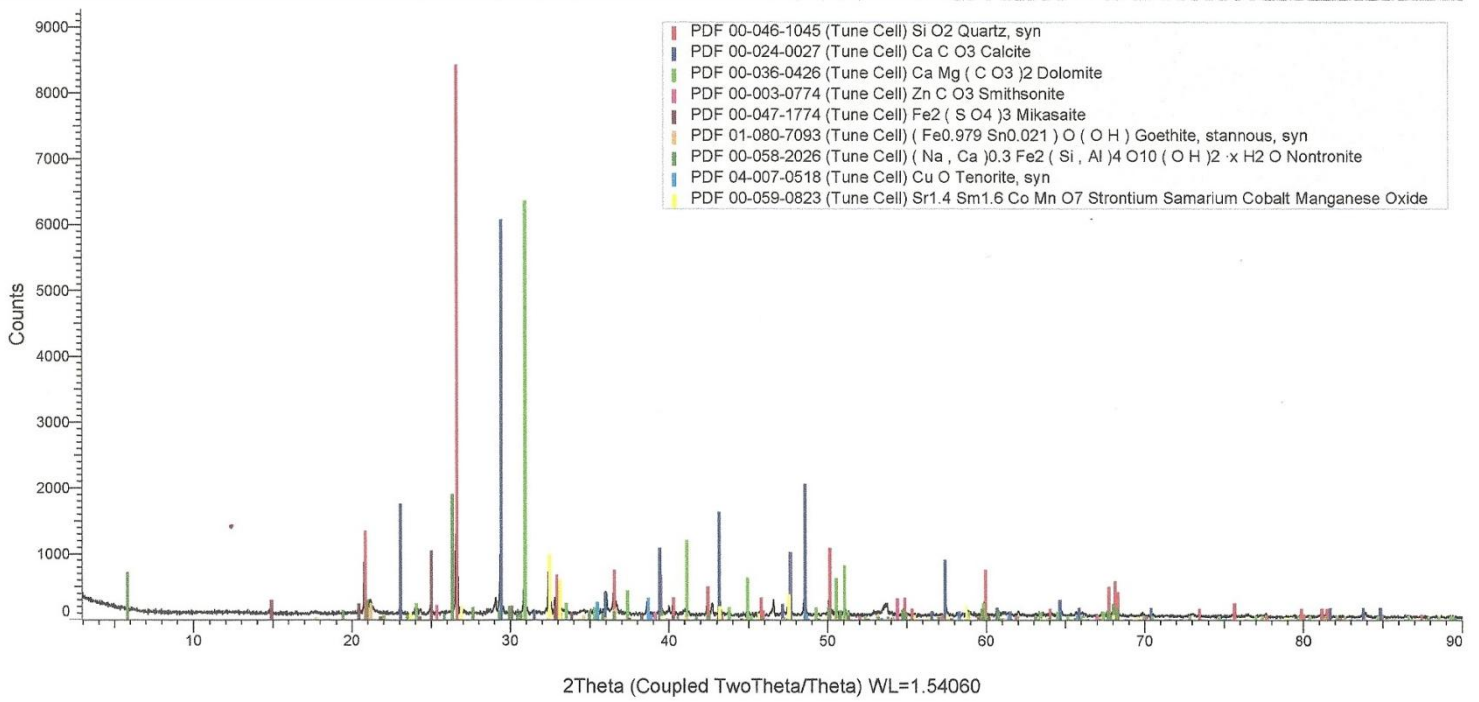


Gráfico AIII.5. Difractograma de RX de la muestra de jal 1447-15

ANEXO IV: Aspectos estadísticosIntervalo de confianza

El intervalo de confianza es un intervalo dentro del cual puede encontrarse el valor verdadero de un mensurando. Los valores extremos del intervalo se llaman *límites de confianza* y se calculan dependiendo el grado de confianza que se quiera tener. La fórmula general para definir los límites de confianza se muestra en la ecuación AIV.1 para muestras grandes (Miller y Miller, 2002).

$$\bar{x} \pm z s / \sqrt{n} \quad (\text{AIV.1})$$

Donde:

\bar{x} = media

s = desviación estándar

n = número de valores de la muestra

z = valor crítico a un determinado nivel de confianza

Para límites de confianza del 95 %, $z = 1.96$

Para límites de confianza del 99 %, $z = 2.58$

Para límites de confianza del 99.7 %, $z = 2.97$

Análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés)

Nos indica si las diferencias entre los resultados obtenidos en diferentes condiciones o con distintos factores, son estadísticamente significativas (Miller y Miller, 2002). Se plantean las fuentes de variación: una es el error aleatorio en la medida y la otra es lo que se denomina “factor controlado”.

El objetivo del ANOVA, por sus siglas en inglés, es comparar los diversos valores medios de los resultados para determinar si alguno de ellos difiere significativamente del resto. Lo que hace es descomponer la variabilidad total de los datos en dos fuentes de variación: una debida al factor y otra debida a la precisión de los resultados (Boqué y Maroto, 2004).

Se realiza la suma de cuadrados total, es decir, la suma de las diferencias al cuadrado de cada resultado individual con respecto a la media de todos los resultados y por lo tanto representa la variación total de los datos. Puede descomponerse matemáticamente en la suma de dos sumas de cuadrados (ec. AIV.2):

$$SST = SSR + SS_{factor} \quad (AIV.2)$$

En donde SSR mide las desviaciones entre los resultados individuales (X_{kj}) de cada muestreo y su media (\bar{X}_k), por lo tanto, es una medida de la dispersión dentro de cada muestreo. Cuando se divide SSR por los correspondientes grados de libertad, (Número total de datos– número de muestreos= $N-K$), se obtiene el cuadrado medio (o MS, del inglés *Mean Square*) "dentro del muestreo", MS_R .

Por otra parte, SS_{factor} mide las desviaciones entre los resultados medios de los muestreos y el resultado medio global, que al dividirlo entre sus grados de libertad (Número de muestreos-1) constituye el cuadrado medio "entre los muestreos", MS_{factor} .

Tabla AIV.1. Expresiones de los cálculos de varianza (Modificado de Boqué y Maroto, 2004)

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza	F_{cal}
Entre muestreos	$SS_{factor} = \sum_{k=1}^k n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{X}})^2$	$K - 1$	$MS_{factor} = \frac{SS_{factor}}{K - 1}$	$F = \frac{MS_{factor}}{MS_R}$
Dentro de los muestreos	$SS_R = \sum_{k=1}^k \sum_{j=1}^{nk} (X_{kj} - \bar{X}_k)^2$	$N - K$	$MS_R = \frac{SS_R}{N - K}$	
Total	$SS_T = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{nk} (X_{kj} - \bar{\bar{X}})^2$	$N - 1$	$MS_T = \frac{SS_T}{N - 1}$	
K	Número de muestreos	\bar{X}_k	Valor medio de cada muestreo	
N	Número total de resultados	$\bar{\bar{X}}$	Media de todos los resultados	
n_k	Número de resultados de cada muestreo	X_{kj}	Cada resultado individual	

Los valores que se calculan son los correspondientes a MS_{factor} y MS_R como medidas de las dispersiones antes mencionadas y se comparan mediante una prueba de hipótesis F . En la Tabla AIV.1 se muestran las expresiones de las operaciones.

Si no existe diferencia estadísticamente significativa, la presencia de errores aleatorios será la causa predominante de la discrepancia entre los valores medios obtenidos. Por otra parte, si existe algún error sistemático, MS_{factor} será mucho mayor que MS_R , por lo que el valor calculado de F será mayor que el valor tabulado F_{tab} correspondiente al nivel de significación escogido α y los grados de libertad obtenidos (Boqué y Maroto, 2004).

Si $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ se concluye que existe diferencia significativa entre los muestreos, en este caso el valor de significación fue de $\alpha=0.05$ y se evaluó la probabilidad de obtener un valor de F más grande que el calculado ($Prob > F$), y si el valor de esta probabilidad (Valor-P) es menor a 0.05, se infiere que existen diferencias significativas

Para estos cálculos se utilizó el programa *Statgraphics Centurion*, el cual arroja el resultado de Valor-P con el cual se evalúa si es menor a 0.05 para identificar las diferencias significativas para cada factor controlado.

ANEXO V: Resultados complementarios

Caracterización elemental

Tabla AV.1. Resultados del análisis de los 5 jales en sus tres tamaños de partícula (a, b y c) por INAA/TD e ICP-MS

Analito	Ni	Zn	Fe	Cu	Pb	Ga	Ge	In	Au
Unidades	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg
L.D.	0.5	0.5	0.01	0.2	0.5	0.1	0.1	0.1	2
Método de análisis	INAA/TD-ICP-MS	INAA/TD-ICP-MS	INAA	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	INAA
446-15a	5.8	4 440	12.2	106	766	2.4	< 0.1	1.1	61
446-15b	9.1	5 480	24.8	111	1020	2.5	< 0.1	1.9	123
446-15c	14.6	5 690	27.4	164	1680	2.6	0.2	1.9	246
447-15a	1.4	1 010	3.42	53	2930	3.6	< 0.1	0.2	415
447-15b	0.7	1 190	4.92	62.8	4 680	2.6	< 0.1	0.3	608
447-15c	1.8	1 770	8.1	136	> 5 000	3.5	< 0.1	0.5	2 150
1271-13a	36.2	55.2	14.1	1480	5.5	12.3	< 0.1	0.2	20
1271-13b	40	54.3	15	1600	4.9	12	< 0.1	0.3	14
1271-13c	38.2	64.3	16.4	1760	5.4	13	< 0.1	0.2	25
1446-15a	2.5	1 400	6.49	91.5	2 150	3.4	< 0.1	0.4	329
1446-15b	2.2	1 850	10	119	3 380	3	< 0.1	0.5	443
1446-15c	4.5	3 180	18	208	> 5 000	4.7	0.1	1	1 230
1447-15a	1.8	36 600	9.6	575	> 5 000	< 0.1	< 0.1	< 0.1	328
1447-15b	2.8	65 400	13.6	862	> 5 000	< 0.1	< 0.1	0.1	412
1447-15c	2.7	72 600	14.2	939	> 5 000	< 0.1	< 0.1	0.1	530

Tabla AV.2. Resultados del análisis de tierras raras en los 5 jales en sus tres tamaños de partícula (a, b y c) por INAA/TD e ICP-MS

Analito	Y	La	Ce	Nd	Sc	Pr	Sm	Gd	Dy	Tb	Er	Yb	Th	Eu	Ho	Tm	Lu
Unidades	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
L.D.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1
Método de análisis	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	INAA	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	INAA/TD-ICP-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS
446-15a	5	4.6	9.9	4.3	2.7	1.1	0.9	0.9	0.8	0.1	0.5	0.4	1	0.5	0.2	< 0.1	< 0.1
446-15b	4.9	6.1	13.6	5.5	2.3	1.4	1	1	0.8	0.1	0.4	0.3	0.8	0.58	0.1	< 0.1	< 0.1
446-15c	4.9	4.2	9.4	4.1	2.8	1	0.9	0.9	0.8	0.1	0.4	0.4	0.8	0.49	0.2	< 0.1	< 0.1
447-15a	3.8	3.6	7	2.9	3.4	0.8	0.6	0.5	0.6	< 0.1	0.4	0.5	0.9	0.16	0.1	< 0.1	< 0.1
447-15b	2.8	3.9	8.3	3.2	2.6	0.8	0.6	0.4	0.4	< 0.1	0.3	0.3	0.5	0.19	< 0.1	< 0.1	< 0.1
447-15c	4.2	6.5	13	5.1	5.2	1.4	0.9	0.7	0.7	0.1	0.4	0.4	0.8	0.26	0.2	< 0.1	< 0.1
1271-13a	11.8	15.2	31.2	11.1	7.9	3.1	1.9	1.8	1.8	0.3	1.1	1.1	1.4	0.82	0.4	0.2	0.2
1271-13b	11.8	15.1	32.2	11.1	7.8	3.1	2	1.8	1.8	0.3	1.1	1.1	1.3	0.82	0.4	0.2	0.2
1271-13c	11.9	14.6	29.7	10.8	8.7	3	1.9	1.7	1.8	0.3	1.2	1.2	1.4	0.8	0.4	0.2	0.2
1446-15a	3.8	3	6.1	3.1	3.2	0.8	0.8	0.7	0.6	0.1	0.4	0.5	0.8	0.2	0.1	0.1	0.1
1446-15b	3.3	4.3	8.6	4.3	3.2	1	1.1	0.8	0.6	0.1	0.4	0.3	0.7	0.3	0.1	0.1	< 0.1
1446-15c	4.2	4.9	9.1	4.3	4.8	1.1	1.1	0.9	0.7	0.1	0.4	0.4	1.1	0.3	0.2	0.1	0.1
1447-15a	8.4	4.2	7.3	5.1	0.8	1.1	1.7	1.9	1.2	0.2	0.5	0.3	0.2	1.9	0.2	0.1	< 0.1
1447-15b	12.2	5.9	10.5	7.5	1.3	1.5	2.2	2.7	1.7	0.3	0.7	0.5	0.3	2.7	0.3	0.1	< 0.1
1447-15c	13.1	7.1	12	8.5	1.6	1.8	2.6	2.9	1.9	0.4	0.8	0.5	0.4	2.8	0.3	0.1	0.1

Lixiviaciones

Tabla AV.3 Resultados de concentraciones de Cu, Zn y Pb en los diferentes lixiviados en función del tiempo de agitación

HCl 8 M				HCl+HNO ₃ 8 M			
	Cu	Zn	Pb		Cu	Zn	Pb
L.D. (µg/L)	0.05	0.05	0.05	L. D. (µg/L)	0.05	0.05	0.05
Tiempo de agitación (h)	mg/L			Tiempo de agitación (h)	mg/L		
2	13.93	4.02	0.54	2	16.13	6.37	1.97
4	9.28	5.42	1.32	4	16.64	6.38	1.99
24	15.67	4.76	0.27	24	19.28	7.56	1.99
48	20.00	7.68	0.33	48	21.15	8.11	1.92
72	20.06	5.10	0.24	72	23.72	9.78	1.99
96	22.46	5.25	0.36	96	26.92	10.05	2.03

Tabla AV.4. Resultados de concentraciones de otros elementos en los lixiviados con HCl 8 M en función del tiempo de agitación

HCl										
	Li	B	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	Cr	Mn
L.D. (µg/L)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Tiempo de Agitación (h)	mg/L									
2	0.50	3.35	43.46	310.71	239.51	33.33	1241.53	1241.53	1.22	52.79
4	0.31	1.51	1473.50	189.84	150.36	10.15	611.30	611.30	0.80	27.87
24	0.40	0.76	38.19	977.02	785.51	16.64	1210.00	1210.00	1.37	74.56
48	0.45	0.99	56.40	1151.18	941.32	21.83	1176.83	1176.83	1.53	81.09
72	0.47	0.41	23.55	1192.40	985.16	17.23	1128.05	1128.05	1.21	82.03
96	0.43	0.27	16.85	1211.10	1011.34	18.74	1098.46	1098.46	1.26	82.26

Tabla AV.5. Resultados de concentraciones de otros elementos en los lixiviados con la mezcla de ácidos (HCl+HNO₃ 4 M) en función del tiempo de agitación

HCl+HNO ₃										
	Li	B	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	Cr	Mn
L.D. (µg/L)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Tiempo de Agitación (h)	mg/L									
2	0.16	0.92	2389.20	162.86	127.44	6.93	1150.60	1150.60	1.03	46.94
4	0.17	0.97	2472.25	198.50	156.31	6.39	1163.80	1163.80	1.01	48.98
24	0.25	0.92	2395.25	593.34	486.70	8.88	1159.95	1159.95	1.38	61.62
48	0.30	0.88	2303.95	887.37	730.24	10.37	1123.10	1123.10	1.82	70.05
72	0.35	0.97	2294.05	1134.10	929.83	14.58	1146.20	1146.20	1.40	78.89
96	0.45	1.06	2603.50	1489.10	1229.05	15.23	1261.40	1261.40	1.63	95.06

Extracciones

Efecto del disolvente, proporción ac:org y extractante

Tabla AV. 6. Resultados en masa de las cantidades de Fe, Ga, La, Ce y Nd en las fases de lavado después de las extracciones

Agente extractante	Diluyente	Prop ac:org	Fe	Ga	La	Ce	Nd
			mg	µg			
TBP	Hexano	1:1	3.661	3.690	0.123	0.263	0.100
		1:3	4.008	1.929	0.076	0.163	0.052
		3:1	1.033	5.548	0.024	0.076	0.016
	Benceno	1:1	2.843	7.430	0.149	0.344	0.103
		1:3	1.352	2.775	0.044	0.117	0.030
		3:1	1.0399	7.180	NA	NA	NA
	Tolueno	1:1	2.120	4.759	0.080	0.180	0.055
		1:3	1.675	2.399	0.069	0.150	0.054
		3:1	1.866	6.910	0.051	0.133	0.037
TOPO	Hexano	1:1	2.177	1.676	0.036	0.084	0.030
		1:3	7.422	0.082	0.059	0.129	0.053
		3:1	2.253	3.613	0.082	0.166	0.066
	Benceno	1:1	3.921	3.946	0.098	0.200	0.085
		1:3	8.642	4.107	0.028	0.056	0.026
		3:1	1.470	5.538	0.028	0.065	0.024
	Tolueno	1:1	2.161	4.382	0.054	0.116	0.048
		1:3	5.780	1.831	0.053	0.115	0.040
		3:1	0.650	5.949	0.024	0.062	0.021
TBP + TOPO	Hexano	1:1	1.899	4.016	0.035	0.069	0.030
		1:3	4.071	1.319	0.069	0.133	0.057
		3:1	2.059	5.925	0.058	0.133	0.050
	Benceno	1:1	3.166	4.683	0.121	0.226	0.100
		1:3	5.720	2.096	0.037	0.073	0.029
		3:1	1.854	6.527	0.075	0.166	0.055
	Tolueno	1:1	1.527	3.559	0.049	0.101	0.040
		1:3	4.144	1.644	0.056	0.120	0.051
		3:1	1.070	6.219	0.061	0.142	0.043

NA: No aplica

Anexo V: Resultados complementarios

Tabla AV. 7. Cantidades iniciales (en masa) de Fe, Ga, La, Ce y Nd en las fases acuosas antes de las extracciones (lixiviados)

Vac (mL)	ac:org	Fe	Ga	La	Ce	Nd
		mg	µg			
5	1:3	21.953	3.676	1.461	2.875	1.173
10	1:1	43.906	7.352	2.921	5.750	2.346
15	3:1	65.859	11.028	4.382	8.625	3.518

Tabla AV. 8. Concentraciones de Al, Ca, Cu, Mg y Mn en las fases de lavado (*stripping*) después de las extracciones

L.D. (mg/L)			Al	Ca	Cu	Mg	Mn
L.D. (mg/L)			0.02	0.88	0.01	0.01	0.01
Agente extractante	Diluyente	Prop ac:org	mg/L				
TBP	Hexano	1:1	74	249	5	83	5
		1:3	51	153	7	54	<L.D.
		3:1	22	66	<L.D.	19	<L.D.
	Benceno	1:1	86	273	<L.D.	99	6
		1:3	35	103	5	36	<L.D.
		3:1	81	255	<L.D.	93	<L.D.
	Tolueno	1:1	48	148	<L.D.	52	<L.D.
		1:3	38	106	<L.D.	39	<L.D.
		3:1	38	105	<L.D.	38	<L.D.
TOPO	Hexano	1:1	34	93	18	34	<L.D.
		1:3	52	163	<L.D.	59	<L.D.
		3:1	67	202	19	73	4
	Benceno	1:1	23	56	17	20	8
		1:3	33	89	<L.D.	32	<L.D.
		3:1	46	133	14	48	<L.D.
	Tolueno	1:1	42	115	10	42	9
		1:3	29	74	<L.D.	27	<L.D.
		3:1	24	57	16	21	<L.D.
TBP + TOPO	Hexano	1:1	41	114	9	41	6
		1:3	44	112	9	42	6
		3:1	62	182	18	67	<L.D.
	Benceno	1:1	62	176	17	67	<L.D.
		1:3	29	70	10	25	7
		3:1	45	120	<L.D.	45	<L.D.
	Tolueno	1:1	38	99	15	37	<L.D.
		1:3	39	100	<L.D.	37	<L.D.
		3:1	42	111	8	42	7

Efecto de extracciones secuenciales (2 etapas)

Tabla AV. 9. Cantidades en masa de Fe y Ga en las fases de lavado después de las extracciones secuenciales y las cantidades iniciales de estos en los lixiviados

Agente extractante	Diluyente	Cantidad en la disolución de lavado		Cantidad inicial en el lixiviado		
		Fe	Ga	Muestra de lixiviado	Fe	Ga
		mg	µg		mg	µg
<i>TBP</i>	Hexano	2.554	4.847	Lix red 1	58.600	8.978
	Benceno	1.831	4.949	Lix red 2	5.244	8.500
	Tolueno	1.903	5.523	Lix red 3	58.500	8.798
<i>TOPO</i>	Tolueno	0.863	4.331	Lix red 4	53.080	8.043
	Benceno	0.341	3.920	Lix red 5	53.408	7.579
<i>TBP+TOPO</i>	Hexano	1.376	4.748	Lix red 6	67.346	10.204
	Tolueno	1.508	5.111			
	Benceno	1.052	6.390			

Tiempo de equilibrio

Tabla AV. 10. Concentraciones de Fe y Ga en las fases acuosas y orgánicas en el equilibrio en función del tiempo de agitación de ambas fases

Agente extractante: <i>TBP</i>													
Tiempo de agitación (min)	Diluyente	Fase acuosa						Fase orgánica					
		Fe			Ga			Fe			Ga		
		mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR
1	Hexano	3020.12	45.30	5.06	41.92	0.63	14.91	887.06	13.31	17.22	796.94	11.95	0.78
3		3043.98	45.66	0.15	44.23	0.66	7.98	863.21	12.95	0.51	794.63	11.92	0.44
5		3005.41	45.08	3.14	52.73	0.79	0.42	901.77	13.53	10.47	786.13	11.79	0.03
7		2940.22	44.10	6.17	54.80	0.82	7.75	966.96	14.50	18.75	784.06	11.76	0.54
1	Benceno	2904.69	43.57	3.42	36.70	0.55	2.48	1002.49	15.04	9.90	802.16	12.03	0.11
3		3189.41	47.84	6.16	41.47	0.62	3.45	717.77	10.77	27.36	797.39	11.96	0.18
5		3127.34	46.91	10.39	37.75	0.57	17.24	779.85	11.70	41.67	801.11	12.02	0.81
7		3065.21	45.98	5.58	39.82	0.60	5.88	841.97	12.63	20.33	799.04	11.99	0.29
1	Tolueno	3102.42	46.54	3.96	32.68	0.49	12.94	804.76	12.07	15.28	806.18	12.09	0.52
3		3154.08	47.31	1.96	32.01	0.48	12.28	753.11	11.30	8.19	806.85	12.10	0.49
5		2935.32	44.03	14.81	32.04	0.48	13.95	971.86	14.58	44.72	806.82	12.10	0.55
7		3028.02	45.42	1.94	33.32	0.50	15.97	879.17	13.19	6.70	805.54	12.08	0.66

Tabla AV. 11. Concentraciones de Fe y Ga en la fase de lavado (*stripping*) en función del tiempo de agitación de las fases en la etapa de extracción

Agente extractante: TBP					
Tiempo de agitación (min)	Diluyente	Fase de lavado (HCl 0.1 M)			
		Fe		Ga	
		mg/L	mg	µg/L	µg
1	Hexano	76.98	0.77	631.56	6.32
3		58.27	0.58	615.16	6.15
5		112.77	1.128	690.21	6.90
7		75.34	0.75	561.16	5.61
1	Benceno	71.64	0.72	641.59	6.42
3		72.82	0.73	677.46	6.77
5		43.56	0.44	597.86	5.98
7		101.53	1.01	694.4	6.94
1	Tolueno	77.63	0.78	654.91	6.55
3		92.6	0.93	667.75	6.68
5		78.61	0.79	585.29	5.85
7		86.26	0.86	606.98	6.07

Tabla AV.12. Tabla ANOVA para los factores tiempo de equilibrio y diluyente

Análisis de Varianza para % Ga extraído				Razón-F	Valor-P
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio		
A:Tiempo de agitación	0.0441	1	0.0441	0.11	0.7450
B:Diluyente	0.2070	1	0.2070	0.51	0.4834
bloques	9.7793	1	9.7793	24.25	0.0001
Error total	6.8553	17	0.4032		
Total (corr.)	19.8333	23			

Gl: Grados de libertad

Efecto del volumen de la disolución de lavado

Tabla AV. 13. Concentraciones de Fe y Ga en las fases acuosas y orgánicas en el equilibrio en función de la proporción acuosa:orgánica

Prop. ac:org	Fase acuosa						Fase orgánica					
	Fe			Ga			Fe			Ga		
	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR
1:1	2633.65	26.34	9.15	19.27	0.19	10.79	1749.70	17.50	13.78	591.13	5.91	0.35
	2632.61	26.33	13.82	21.65	0.22	18.34	1750.73	17.51	20.78	588.75	5.89	0.67
	2543.40	25.43	1.28	17.97	0.18	4.06	1839.95	18.40	1.77	592.43	5.92	0.12
3:1	1456.86	36.42	31.54	18.59	0.46	27.76	2926.49	29.33	39.17	591.81	8.69	1.48
	1522.25	38.06	3.33	29.77	0.74	6.15	2861.10	27.69	4.58	580.63	8.41	0.54
	1572.18	39.30	5.42	32.19	0.80	1.24	2811.16	26.45	8.06	578.21	8.35	0.12

Tabla AV. 14. Concentraciones de Fe y Ga en la fase de lavado (*stripping*) en función del volumen de la disolución de lavado

Prop. ac:org	Volumen disolución de lavado (mL)	Fase de lavado					
		Fe			Ga		
		mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	%DPR
1:1	5	131.95	0.66	15.10	672.52	3.36	2.50
	10	78.47	0.78	43.83	317.65	3.18	18.35
	15	17.10	0.43	65.96	90.23	2.26	48.81
3:1	5	95.48	0.48	12.20	840.77	4.20	8.43
	10	36.13	0.36	15.42	332.94	3.33	1.22
	15	18.28	0.71	0.00	140.71	2.87	44.99

Efecto del pH de la disolución de lavado

Tabla AV. 15. Concentraciones de Fe y Ga en las fases acuosas y orgánicas en el equilibrio en la etapa de extracción usadas en el estudio del efecto del pH de la solución de lavado

Prop. ac:org	Fase acuosa						Fase orgánica					
	Fe			Ga			Fe			Ga		
	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR
1:1	3370.81	33.71	17.96	25.17	0.25	32.64	3737.95	37.38	16.20	1122.63	11.23	0.73
	3447.09	34.47	6.21	27.60	0.28	5.88	3661.67	36.62	5.85	1120.20	11.20	0.14
	3234.70	32.35	6.54	24.18	0.24	13.66	3874.06	38.74	5.46	1123.62	11.24	0.29
	3479.24	34.79	0.53	28.00	0.28	22.58	3629.52	36.30	0.51	1119.80	11.20	0.56
	3617.74	36.18	5.39	25.41	0.25	10.46	3491.02	34.91	5.59	1122.39	11.22	0.24
	4344.22	43.44	21.32	30.54	0.31	12.33	2764.54	27.65	33.50	1117.26	11.17	0.34

Tabla AV. 16. Concentraciones de Fe y Ga en la fase de lavado (*stripping*) en función del pH de la disolución de lavado

Disolución de lavado	pH	Fase de lavado					
		Fe			Ga		
		mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	%DPR
HCl 10 ⁻¹ M	1	131.95	0.66	15.1	672.52	3.36	2.5
HCl 10 ⁻² M	2	118.24	0.59	25.58	850.90	4.25	1.11
HCl 10 ⁻³ M	3	138.17	0.69	34.69	900.54	4.50	6.46
HCl 10 ⁻⁵ M	5	146.54	0.73	40.65	932.11	4.66	10.54
H ₂ O desionizada	7	93.45	0.47	0.00	674.56	3.37	23.83
NaOH 10 ⁻⁴ M	10	112.77	0.56	18.12	858.55	4.29	23.98
Cupferron 10 ⁻² M	3	110.85	0.55	0.00	786.36	3.93	10.83

Lavados sucesivos

Tabla AV. 17. Concentraciones de Fe y Ga en la fase de lavado (*stripping*) en función lavados sucesivos con HCl 0.1 M

LAVADO	Fe			Ga		
Muestra	mg/L	mg	%DPR	µg/L	µg	%DPR
1lav HCl 0.1M	209.73	1.05	7.33	675.69	3.38	11.14
2lav HCl 0.1M	7.63	0.04	0.00	27.32	0.14	25.53
3lav HCl 0.1M	3.09	0.02	0	15.22	0.08	31.45

Efecto del tipo de solución de lavado (*stripping*)

Tabla AV. 18. Concentraciones de Fe y Ga en las fases acuosas y orgánicas en el equilibrio usadas en el estudio del tipo de disolución de lavado

Prop. ac:org	Fase acuosa						Fase orgánica					
	Fe			Ga			Fe			Ga		
	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR	mg/L	mg	% DPR	µg/L	µg	% DPR
1:1	4908.65	49.09	4.63	11.18	0.11	0.00	1305.96	13.06	17.40	507.30	5.07	0.00
	4117.08	41.17	13.85	9.06	0.09	0.00	2097.53	20.98	27.18	509.42	5.09	1.57
	4718.23	47.18	10.64	9.62	0.10	9.62	1496.38	14.96	33.56	508.86	5.09	0.18
	4739.33	47.39	6.47	15.09	0.15	38.81	1475.28	14.75	20.77	503.38	5.03	1.16
	4270.15	42.70	0.96	9.94	0.10	18.87	1944.46	19.44	2.11	508.54	5.09	0.37
	4466.49	44.66	3.49	15.54	0.16	2.90	1748.12	17.48	8.91	502.93	5.03	0.09
	4771.42	47.71	3.44	9.75	0.10	15.26	1443.19	14.43	11.36	508.72	5.09	0.29

Tabla AV. 19. Concentraciones de Fe y Ga en la fase de lavado (*stripping*) en función del tipo de solución de lavado

Disolución de lavado	Fase de lavado					
	Fe		% DPR	Ga		%DPR
	mg/L	mg		µg/L	µg	
HCl 0.1 M	209.73	1.05	7.33	675.69	3.38	11.14
HCl 1 M	228.15	1.14	15.16	704.69	3.52	4.91
HNO ₃ 0.1 M	168.69	0.84	6.33	633.27	3.17	1.69
HNO ₃ 1 M	201.01	1.01	26.94	686.28	3.43	7.89
H ₂ SO ₄ 0.1 M	251.95	1.26	0.00	1 046.87	5.23	12.05
H ₂ SO ₄ 1 M	248.32	1.24	0.00	720.41	3.60	31.55
H ₂ O ₂ 3 %	250.98	1.25	0.00	657.87	3.29	22.11
H ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M	239.22	1.20	0.54	734.26	3.67	0.18

Reciclaje del agente extractante *TBP*

Tabla AV. 20. Concentraciones de Fe y Ga en las fases acuosas y orgánicas en el equilibrio usadas en el estudio del reciclaje del agente extractante *TBP*

Extractante	Fase acuosa				Fase orgánica			
	Fe		Ga		Fe		Ga	
	mg/L	mg	µg/L	µg	mg/L	mg	µg/L	µg
Nuevo	2 772.31	27.72	11.78	0.12	3 817.98	38.18	684.74	6.85
	3 531.19	35.31	15.96	0.16	3 059.10	30.59	680.56	6.81
Reciclado	4 460.54	44.61	20.93	0.21	2 129.75	21.30	675.59	6.76
	2 472.81	24.73	9.05	0.09	4 117.48	41.17	687.47	6.87

Tabla AV. 21. Concentraciones de Fe y Ga en la fase de lavado (*stripping*) de la fase orgánica reciclada

Lavado de fase orgánica reciclada	Fase de lavado					
	Fe		% DPR	Ga		%DPR
	mg/L	mg		µg/L	µg	
H ₂ SO ₄ 0.1 M	234.41	1.17	28.22	674.65	3.37	10.35
	176.44	0.88		748.29	3.74	

ANEXO VI: Diseño de experimentos

Tabla AVI.1. Factores y niveles a considerar para las variables de respuesta

Factor	1	0	-1
A: Extractante	TBP	TOPO	TBP+TOPO
B: Diluyente	Hexano	Benceno	Tolueno
C: Proporción	1:1	1:3	3:1

Tabla AVI.2. Diseño de experimentos factorial multinivel aleatorizado ($3^3 = 27$ corridas)

BLOQUE	Extractante	Diluyente	Proporción	% Ga	% Fe
1	1	1	1	50.19	8.34
1	-1	-1	0	57.02	26.05
1	-1	-1	1	63.7	7.21
1	1	1	0	52.47	18.26
1	0	1	0	2.23	33.81
1	-1	0	1	48.41	3.48
1	1	0	0	75.48	6.16
1	-1	-1	-1	59.19	2.82
1	-1	1	0	35.87	18.55
1	1	0	1	101.06	6.47
1	0	1	-1	32.76	3.42
1	-1	1	-1	53.72	3.13
1	1	-1	-1	62.66	2.83
1	1	-1	1	64.73	4.83
1	-1	1	1	54.62	4.33
1	0	-1	1	53.67	8.93
1	1	-1	0	65.25	7.63
1	-1	0	-1	56.39	1.62
1	0	-1	-1	50.22	2.23
1	0	0	0	49.81	26.33
1	1	1	-1	50.3	1.57
1	1	0	-1	84.22	1.8
1	0	-1	0	111.73	39.36
1	0	1	1	22.8	4.96
1	0	0	-1	53.95	0.99
1	-1	0	0	44.73	18.88
1	0	0	1	59.6	4.92

ANEXO VII: Resultados de los productos lixiviados reducidos

Efecto de extracciones secuenciales (2 etapas)

Tabla AVII.1. Resultados del análisis de los blancos y lixiviados reducidos para las extracciones secuenciales

Muestra	Fe	Ga
	mg/L	µg/L
L.D. [µg/L]	0.96	0.03
Bco red	1.69	< L.D.
Bco ad red	2.03	1157.72*
Bco lav	0.25	< L.D.
Lix red sec 1	3 906.69	598.51
Lix red sec 2	3 899.99	586.52
Lix red sec 3	3 538.64	536.23
Lix red sec 4	3 560.56	505.29
Lix red sec 5	4 489.72	680.26
Promedio 100%	3 846.33	568.31
%DER	9.18	11.94

Tiempo de equilibrio

Tabla AVII.2. Concentraciones de Fe y Ga en los lixiviados reducidos para el estudio del tiempo de equilibrio

Muestra	Fe	Ga
	mg/L	µg/L
L.D. [µg/L]	0.96	0.03
Bco	4.63	< L.D.
Bco ad	2.66	1237.17*
Lix red 1t	3 911.79	813.86
Lix red 2t	4 033.94	882.10
Lix red 3t	3 771.68	810.73
Lix red 4t	3 860.88	832.26
Lix red 5t	3 957.66	855.36
PROMEDIO 100 %	3 907.19	838.86
% DER	2.53	3.58

Efecto del volumen de la disolución de lavado

Tabla AVII.3. Concentraciones de Fe y Ga en los lixiviados reducidos para las extracciones con diferente volumen de disolución de lavado

Muestra	Fe	Ga
	mg/L	µg/L
L.D. [µg/L]	0.96	0.03
Lix red lav 1	4800.47	623.88
Lix red lav 2	4475.67	596.65
Lix red lav 3	4061.73	597.88
Lix red lav 4	4195.50	623.16
PROMEDIO	4383.34	610.40
%DER	9.28	9.70

Efecto de pH de la disolución de lavado

Tabla AVII.4. Resultados de concentraciones de los lixiviados reducidos para el estudio del pH de la disolución de lavado

Muestra	Fe	Ga
	mg/L	µg/L
L.D. [µg/L]	0.96	0.03
Lix red 1 pH	6 820.90	1 094.92
Lix red 2 pH	7 132.93	1 174.51
Lix red 3 pH	7 372.45	1 173.98
PROMEDIO	7 108.76	1 147.80
%DER	3.89	3.99

Efecto del tipo de disolución de lavado (*stripping*)

Tabla AVII.5. Resultados de concentraciones de los lixiviados reducidos para el estudio del tipo de disolución de lavado

Muestra	Fe	Ga
	mg/L	µg/L
L.D. [µg/L]	0.56	0.07
Bco	3.33	0.36
Bco ad	3.11	998.06*
Lix red 1	5 935.60	494.14
Lix red 2	6 334.28	516.71
Lix red 3	6 114.95	500.78
Lix red 4	6 473.61	562.28
PROMEDIO	6 214.61	518.48
%DER	3.82	5.92

Reciclaje del extractante TBP

Tabla AVII.6. Resultados de concentraciones del lixiviado reducido para el estudio del reciclaje del extractante TBP

Muestra	Fe	Ga
	mg/L	µg/L
L.D. [µg/L]	1.60	0.04
Bco	< L.D.	< L.D.
Bco ad	< L.D.	910.65*
Lix red 1	5 491.91	580.43

ANEXO VIII: Espectros de infrarrojo (IR)

TBP seco

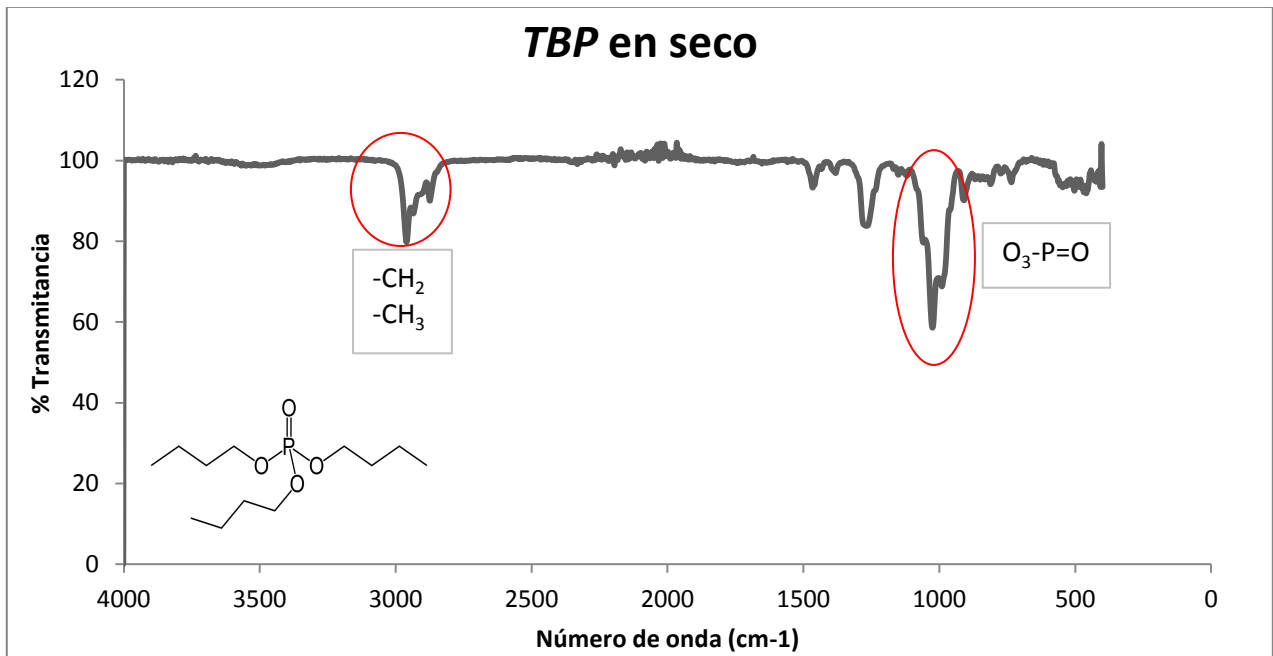


Gráfico AVIII. 1. Espectro de IR del TBP en seco

TBP con Ga

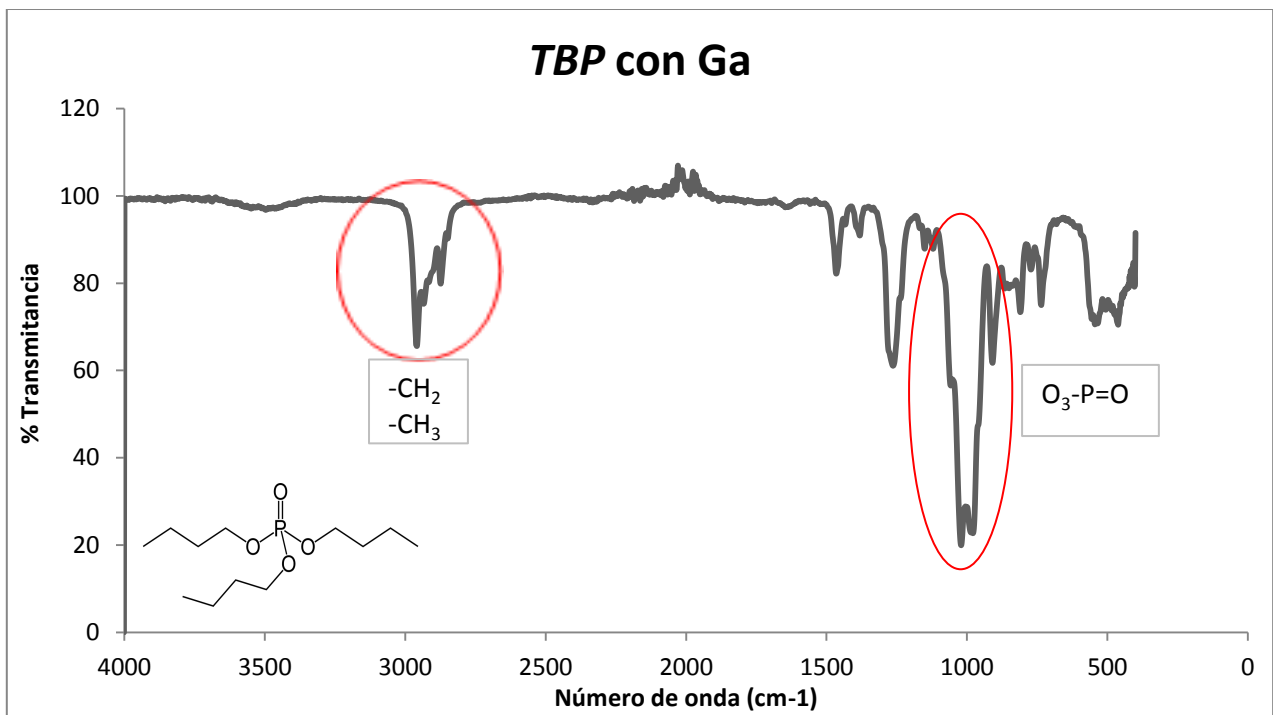


Gráfico AVIII. 2. Espectro de IR del TBP en seco con Ga

TBP en benceno

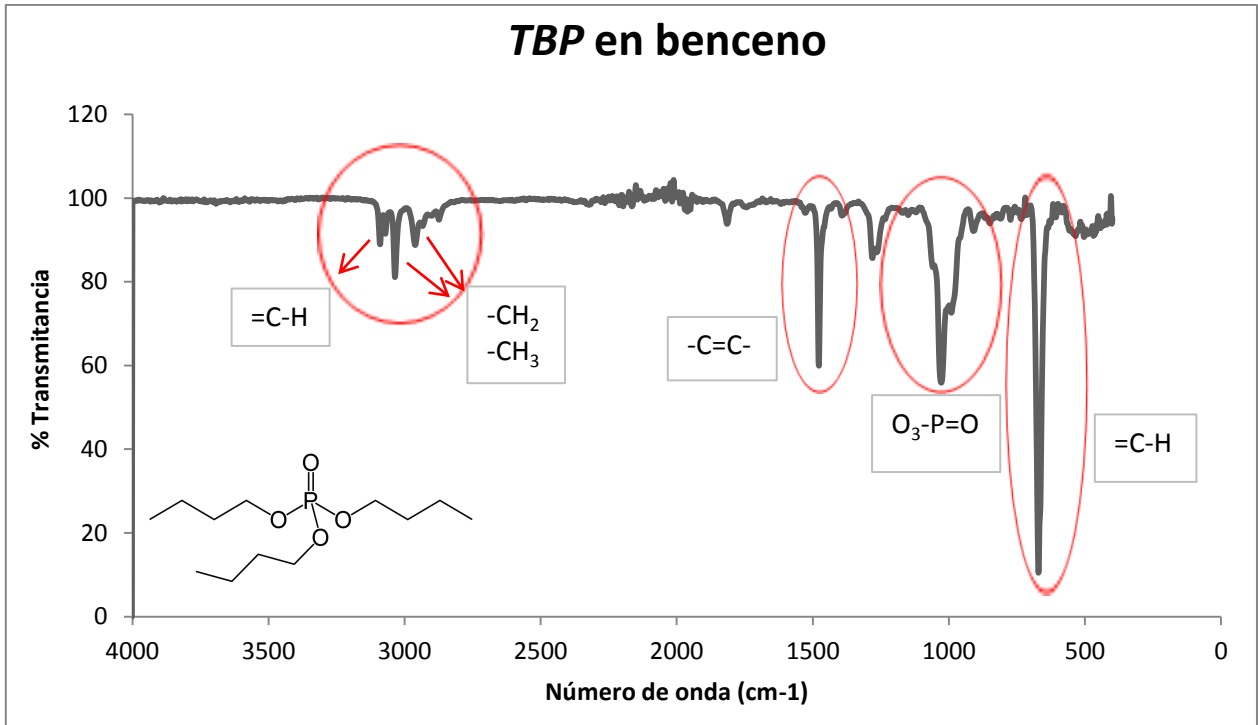


Gráfico AVIII. 3. Espectro de IR del TBP en benceno

TBP en benceno con Ga

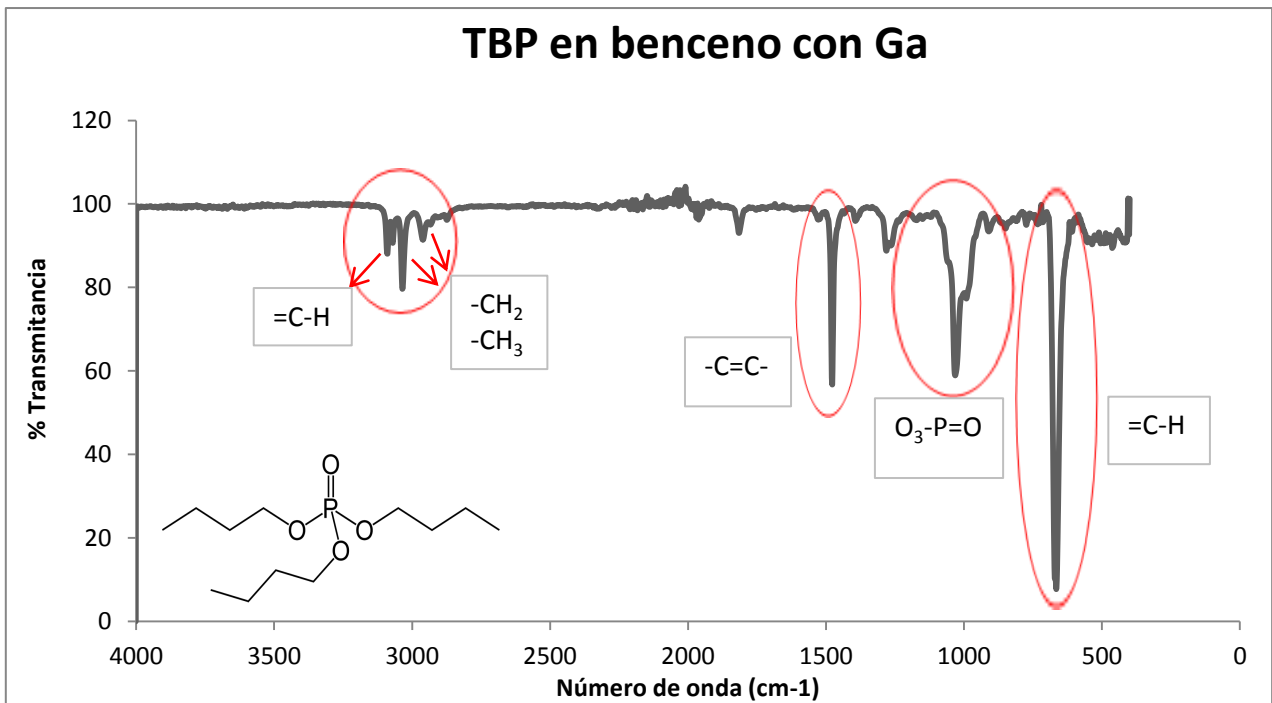


Gráfico AVIII. 4. Espectro de IR del TBP en benceno con Ga

Tabla AVIII.1. Frecuencias de absorción de radiación IR (Reusch, 2013)

Grupo funcional	Número de onda (cm⁻¹)
-CH ₃ , -CH ₂	2850-3000
-P=O	1100-1200
O ₃ -P=O	1100-1200
(O=)PO-H	2550-2700
=C-H	3100; 900-690
-C=C-	1600 y 1475

Anexo IX: Procesos de obtención de minerales

Tabla AIX. 1. Tipo de yacimiento de las muestras de jales estudiadas

Tipo de yacimiento	Lugar de procedencia	Muestras de jales
De minerales polimetálicos (Ag y Zn)	Taxco, Guerrero	446-15, 447-15, 1446-15, 1447-15
De minerales de hierro	Lázaro Cárdenas, Michoacán	1271-13

Minería de yacimientos polimetálicos de Pb y Zn:

El plomo y el zinc se encuentran junto con otros metales como Cu, Au, Ag, formando depósitos de polimetales; también se conocen depósitos de Pb-Zn con distintas proporciones de ellos; en la naturaleza muy raramente se encuentran depósitos aislados de uno u otro metal (Vassallo, 2008).

La principal fuente de Pb y Zn son galena (PbS) y esfalerita (ZnS), los cuales por lo general se encuentran juntos en un mismo yacimiento y son considerados como minerales industriales. También pueden encontrarse elementos como Sb, Bi y Ag y Cu. La esfalerita (ZnS) puede contener Cd, In, Ga y Ge (Salas-Megchún, 2014).

Los minerales de Ag están asociados a la galena (PbS) y pequeñas cantidades de minerales de Au a sulfuros de cobre, que al flotarse se enmascaran con éste, separándose durante la fundición (Vassallo, 2008).

El mineral de interés industrial es triturado y molido para entrar al proceso de flotación, para su posterior espesamiento y filtrado (el concentrado se bombea a un tanque espesador). Los reactivos químicos utilizados en estos procesos son cal hidratada, sulfato de zinc, sulfato de cobre, cianuro de sodio, xantatos, y ceniza alcalina (Vassallo, 2008).

Minería de óxidos de hierro:

El hierro se obtiene principalmente de yacimientos de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y siderita (FeCO_3). Otros depósitos incluyen carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfuros, etc. En México, las principales menas de

hierro corresponden a magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3) (Padilla-Pastrana, 2008).

Para extraer al hierro metálico de estos minerales, es necesario separar el oxígeno, que se encuentra enlazado al Fe en forma de óxidos y a las impurezas que estén presentes en el mineral. En el caso de la pirita (FeS_2), ésta se considera como deshecho y queda en las colas (jales) (Padilla-Pastrana, 2008).

Después de la explotación de la mina, el mineral de hierro es llevado a las instalaciones de beneficio donde éste será triturado y concentrado magnéticamente, o en algunos casos por flotación, para aumentar su contenido de Fe (Padilla-Pastrana, 2008).

El concentrado de alta ley de hierro ya puede comercializarse, mientras que las colas o jales son depositados en presas. Las colas o jales de este proceso incluyen silicatos, óxidos y fosfatos, así como elementos como: As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sc, Sn, Sr, V, Y, Zn y Zr (Padilla-Pastrana, 2008).

Anexo X: Disposición de los residuos producidos en esta investigación

En el desarrollo de esta investigación se produjeron dos tipos de residuos:

1) Residuos ácidos

Los residuos provenientes de los lixivados ácidos con HCl 8 M fueron neutralizados con CaO, estabilizados y posteriormente se decantaron para separar el precipitado de la fase líquida. La fase líquida ya neutralizada fue desechada al alcantarillado considerándola no peligrosa. El precipitado fue puesto en confinamiento en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM para su posterior disposición controlada con la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química.

2) Residuos orgánicos

Los residuos orgánicos provenientes de las extracciones con disolventes fueron debidamente almacenados y etiquetados para su posterior traslado y tratamiento por parte de la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química de la UNAM.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilera-Serrano, J. G. (1910). Informe de los trabajos ejecutados en el Instituto Geológico Nacional durante el año fiscal de 1909-1910: Secretaría de Fomento, Memoria, Anexos, Sección Tercera, Minería, Anexo 458, 256-261.

Ahmed, I., El-Nadi, Y. y El-Hefny, N. (2013). Extraction of gallium (III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925. *Hydrometallurgy*, 131-132, 24-28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.09.010>

Areal-Guerra, R. y Tomás-Romagosa, J. (1974). Química. Intercambio iónico. Editorial Reverté S.A. Barcelona, España.

Azañero-Ortiz, A. (2008). Curso: Concentración y flotación de minerales, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Baaden, M., Burgard, M. y Wipff, G. (2001). TBP at the water-oil Interface: The effect of TBP concentration and water acidity investigated by molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(45), 11131-11141. <http://dx.doi.org/10.1021/jp011890n>

Baba, Y., Nakamura, H. e Inoue, K. (1986). Extraction equilibria of gallium(III) and thallium(III) with dihexyl sulfide from hydrochloric acid. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 19(6), 497-502. <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.19.497>

Bahri, Z., Rezai, B. y Kowsari, E. (2016a). Evaluation of cupferron on the selective separation of gallium from aluminum by flotation: The separation mechanism. *Minerals Engineering*, 98, 194-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.023>

Bahri, Z., Rezai, B. y Kowsari, E. (2016b). Selective separation of gallium from zinc using flotation: Effect of solution pH value and the separation mechanism. *Minerals Engineering*, 86, 104-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.005>

Baldwin, W., Bock, E., Chow, A., Gesser, H., McBride, D. y Vaidya, O. (1980). The acid extraction of gallium from ores. *Hydrometallurgy*, 5(2-3), 213-225. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x\(80\)90040-7](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x(80)90040-7)

Bartolomé, J. F. (1996). Análisis mineralógico cuantitativo por difracción de rayos X. Aplicación del método del patrón interno “modificado” en el estudio de compuestos de Al_2O_3 - Al_2TiO_5 . *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 35(4), 271-283.

Benedicto, A., Degueudre, C. y Missana, T. (2014). Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation. *Applied Geochemistry*, 40, 43-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.015>

Bénézech, P., Diakonov, I., Pokrovski, G., Dandurand, J. y Schott, J. (1994). Gallium solubility and aqueous speciation in hydrothermal solutions (60–250°C): Experimental study and comparison with aluminum. *Mineralogical Magazine*, 58A(1), 71-72. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1994.58a.1.40>

Bernner, I. J. (2017). Inductively coupled plasma mass spectrometry applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Third Edition. Elsevier Ltd. p. 229-235.

Billmeyer, F. W. (2004). Ciencia de los polímeros. Editorial Reverté S.A. España. 113-114.

Bleiwas, D. I. (2010). Byproduct mineral commodities used for the production of photovoltaic cells: U.S. Geological Survey Circular 1365, 10. <http://pubs.usgs.gov/circ/1365/>.

Boqué, R. y Maroto, A. (2004), Análisis de la varianza (ANOVA), 1. Comparación de múltiples poblaciones. Técnicas de laboratorio. Grupo de Quimiometría y Cualimetría, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.

Boss, C. B. y Fredeen, K. J. (2004). Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. PerkinElmer, Inc. Third edition. EE.UU. 1.2-5.6.

Brenner, I. J. (2017). Inductively coupled plasma mass spectrometry applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Third Edition. Elsevier Ltd. 229-235.

BRGM. (2001). Management of mining, quarrying and ore-processing waste in the European Union, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 79. Recuperado el 14 de junio de 2017 de: <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/mining/0204finalreportbrgm.pdf>

Bruker. (2016). Soluciones para minerales. FRX/DRX. Recuperado el 15 de julio de 2017 de: http://www.laboaragon.com/docs/marcas/bruker/SOLUCIONES%20PARA%20MINERALES_1.pdf

Cabrera, L. (2002). Diccionario de aztequismos. Colofón. México.

Cáseres-Arenas, G. (2007). Hidrometalurgia y electrometalurgia. Universidad de Atacama. Chile. 1-169.

Cazes, J. (2004). Ewins's analytical instrumentation handbook. Taylor and Francis Group. Third edition. 57-75.

Chen, W., Wang, Y. y Chiu, K. (2017). The separation and recovery of indium, gallium, and zinc from spent GZO (IGZO) targets. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 381-390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.005>

Cocho de Juan, J. A. (2007). Desarrollo de un método por espectrometría de masas en tándem para la determinación de acilcarnitinas y la detección neonatal de alteraciones del metabolismo de ácidos orgánicos y ácidos grasos. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. España. 27.

Cortinas de Nava, C. (2008). Manejo de los relaves o jales mineros. Instituto Nacional de Ecología (actual INECC), Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del INECC, México.

Cote, G. (2000). Hydrometallurgy of strategic metals. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18(4), 703-727. <http://dx.doi.org/10.1080/07366290008934704>

Cytec Industries Inc. (2014). Phosphine specialties: Product list. 9. Recuperado el 5 de julio del 2017 de: www.cytec.com.

Cytec Industries Inc. (2008). Cyanex 923 Extractant: Solvent extraction reagent. 3. Recuperado el 5 de julio del 2017 de: www.cytec.com.

De Santana, F., Barbosa, J., Matos, G., Korn, M. y Ferreira, S. (2013). Direct determination of gallium in bauxite employing ICP OES using the reference element technique for interference elimination. *Microchemical Journal*, 110, 198-201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.011>

De Schepper, A. (1979). Liquid-liquid extraction of gallium by tri-n-butyl phosphate. *Hydrometallurgy*, 4(3), 285-290. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x\(79\)90019-7](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x(79)90019-7)

Dodson, J., Hunt, A., Parker, H., Yang, Y. y Clark, J. (2012). Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 51, 69-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.008>

DOF. (2009). Modificación del inciso 0, encabezado de la tabla 13, último párrafo del anexo B y el apartado signo decimal de la tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002. Sistema general de unidades de medida. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México.

Domic-Mihovilovic, E. M. (2001). Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. Santiago de Chile: [s.n.]. 1-521.

Dumortier, R., Weber, M. y Vera, J. (2005). Removal and recovery of gallium from aqueous solutions by complexation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. *Hydrometallurgy*, 76(3-4), 207-215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.11.004>

Dutrizac, J. y Chen, T. (2000). The behaviour of gallium during jarosite precipitation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(1), 1-14. <http://dx.doi.org/10.1179/000844300794388949>

Eby, N. (2007). Instrumental neutron activation analysis (INAA). Geochemical instrumentation and analysis. Recuperado el 17 de julio de 2017 de: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/INAA.htm

El-Taher, A. (2012). Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF). *Applied Radiation and Isotopes*, 70(1), 350-354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.09.008>

EPA METHOD 9045D. (2004). Soil and waste pH. Part of the test methods for evaluating solid waste. Recuperado el 14 de julio de 2017 de: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9045d.pdf>

EPA. (2000). Abandoned mine site characterization and clean up handbook. U.S. Environmental Protection Agency. 910-B-00-001. 2.1-2.16. Recuperado el 14 de julio de 2017 de: https://www.epa.gov/sites/.../files/.../2000_08_pdfs_amsch.pdf

EPA. (1997). National hardrock mining framework. U.S. Environmental Protection Agency. 1-6. Recuperado el 14 de julio de 2017 de: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015.../hardrock_mining_framework_0.pdf

European Commission. (2010). Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc working group on defining critical raw materials. European Commission, Enterprise and Industry, 11-85. Recuperado el 20 de abril de 2016 de:

https://ec.europa.eu/growth/toolsdatabases/eiprawmaterials/en/system/files/ged/79%20report-b_en.pdf

Falagán, C., Grail, B. y Johnson, D. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008>

Fitzsimmons, J. (2015). Analytical method validation: ICP-OES. Electronic supplementary material for *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. The Royal Society of Chemistry. Recuperado el 16 de julio de 2017 de: <http://www.rsc.org/suppdata/c5/ja/c5ja00419e/c5ja00419e1.pdf>

Fowler, B. y Sexton, M., (2015) Gallium and gallium semiconductor compounds. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier. Fourth edition. 1(36), 787-795. U.S.

Frenzel, M., Ketris, M., Seifert, T. y Gutzmer, J. (2016). On the current and future availability of gallium. *Resources Policy*, 47, 38-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resourpol.2015.11.005>

Gamsjäger, H., Gajda, T., Sangster, J., Saxena, S. K. y Voigt, W. (2012). Chemical thermodynamics of tin. *Nuclear Energy Agency Data Bank*. (2), 171-181. Recuperado el 10 de agosto de 2017 de: <https://www.oecd-neo.org/dbtdb/pubs/tin.pdf>

Gennaro, A. R. (2003). Remington Farmacia. Editorial Médica Panamericana. 20a Edición. Argentina.

Grabarczyk, M. y Wardak, C. (2014). A new voltammetric strategy for sensitive and selective determination of gallium using cupferron as a complexing agent. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49(10), 1142-1148. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2014.897156>

Greenwood, N. N. y Earnshaw. (1997). *Chemistry of the elements*. Second Edition A. School of Chemistry University of Leeds, Elsevier. 216-267. U. K.,

Gupta, B., Mudhar, N. y Singh, I. (2007a). Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation and Purification Technology*, 57(2), 294-303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.011>

Gupta, B., Mudhar, N., Begum, Z. y Singh, I. (2007b). Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 87(1-2), 18-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.001>

Gupta, C. K. (2003). *Chemical Metallurgy: Principles and practice*. 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim ISBN: 3-527-30376-6.

Gutiérrez-Ríos, E. (1985). Química. Editorial Reverté S.A. Barcelona, España. 189-190.

Gutiérrez-Ruiz, M. E. y Moreno-Turrent, M. (1995). Los residuos de la minería mexicana. *Residuos peligrosos en México*, Ed. F.J. Garfias y Luis Barojas. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. México.

Habashi, F. (1997). Handbook of extractive metallurgy. Die Deutsche Bibliothek, WILEY-VCH, 3, 1523-1530.

Harbuck, D. (1992). Gallium and germanium recovery from domestic sources. Report of investigations 9419, United States Department of the Interior. Bureau of Mines, 2-5. Recuperado el 16 de julio de 2017 de: https://stacks.cdc.gov/view/cdc/10144/cdc_10144_DS1.pdf

Hecker, S. S. (2000). Plutonium and its alloys: From atoms to microstructure. *Los Alamos Science*. 24, 290-335.

Hind, A., Bhargava, S. y Grocott, S. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: A review. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146(1-3), 359-374. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(98\)00798-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(98)00798-5)

Hoffman, J. (1934). Preparation of pure gallium. *Journal of Research of The National Bureau of Standards*, 13 (5), 665. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.013.046>

Hou, X. y Jones, B. T. (2000). Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd. Chichester. 9468-9485.

Hov, S., Bratsberg, H. y Skjeltorp, A. (1980). Magnetic phase diagram of gadolinium gallium garnet. *Journal of Magnetism And Magnetic Materials*, 15-18, 455-456. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)91128-2](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(80)91128-2)

Iasnikov, A. (2011). "The outlook for gallium and indium in the electronics sector." Presented at The International Minor Metals Conference (MMTA), Philadelphia, 4–6.

INEGI. (2015). Estadística de la Industria Minerometalúrgica. Indicadores Económicos de Conyuntura. Recuperado el 28 de julio de 2017 de: http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/notasinformativas/ind_miner/NI-IM.pdf

Instituto Tecnológico Geominero de España. (1991). Minería química. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. Secretaría General de la Energía y Recursos Minerales. Artes gráficas MV, S.A. España. 82-84.

Iturbe-García, J. L. (2003). Análisis por activación neutrónica. Memorias Congreso Nacional de Educación Química. Recuperado el 17 de julio de 2017 de: http://www.quimicanuclear.org/pdf_memorias2003/pdf_simposium/jose%20luis%20ituber.pdf

Jaskula, B. W. (2017). Gallium. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries: 2017. 64-65.

Jaskula, B. W. (2016). Gallium. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries: 2014, 1-9.

Jaskula, B. y Foley, N. (2013). Gallium: A smart metal. U.S. Geological Survey Mineral Resources Program, Department of Interior. 1-2. <https://pubs.usgs.gov/fs/2013/3006/pdf/fs2013-3006.pdf>

Jenkins, H. D. B. y Thakur, K. P. (1979). Reappraisal of thermochemical radii for complex ions. *Journal of Chemical Education*, 56(9), 576. <http://dx.doi.org/10.1021/ed056p576>

Kaminski, E. (1970). Anion exchange separations of metal ions in thiocyanate media. *Retrospective Theses and Dissertations*. Paper 4328. Recuperado el 18 de agosto de: <http://lib.dr.iastate.edu/rtd>

Katrak, F. y Agarwal, J. (1981). Gallium: Long-Run Supply. *JOM*, 33(9), 33-36. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03339492>

Katsuta, S., Okai, M., Yoshimoto, Y. y Kudo, Y. (2012). Extraction of gallium (III) from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids. *Analytical Sciences*, 28(10), 1009-1012. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.28.1009>

Kellogg, R. A. (2003). Development and modeling of iron-gallium alloys. Doctoral Thesis, Iowa State University. Recuperado el 3 de junio de 2017 de: http://aerosmart.umd.edu/TechPubs/Kellogg_2003_Dissertation.pdf

Kinoshita, T., Akita, S., Nii, S., Kawaizumi, F. y Takahashi, K. (2004). Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 127-133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.003>

Kinoshita, T., Ishigaki, Y., Shibata, N., Yamaguchi, K., Akita, S., Kitagawa, S. Kondou, H. y Nii, S. (2011). Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues. *Separation and Purification Technology*, 78(2), 181-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.04>

Klein, C. y Hurlbut, C. S. (2006). Manual de mineralogía. Cuarta Edición. Editorial Reverté, S. A. España. 304-316.

Kumar-De, A. (2003). A textbook of inorganic chemistry. New Age International Editors. Ninth Edition. New Delhi, India. 325-327.

Kumbasar, R. y Tutkun, O. (2006). Selective separation of gallium from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 41(12), 2825-2847. <http://dx.doi.org/10.1080/01496390600786150>

Kumbasar, R. y Tutkun, O. (2004). Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier. *Hydrometallurgy*, 75(1-4), 111-121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.07.009>

Lahiri, S., Meyappan, R. M. y Varadharaj, A. (1996). Gallium recovery- Technological alternatives. *Bulletin of Electrochemistry*, 12(5-6), 342-345.

Laitinen, H. A. y Harris, W. E. (1982). Análisis químico. Texto avanzado y de referencia. Editorial Reverté S.A. España. 334.

Langstrom, B. y Velikyan, I. (2016). Purification of $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ generator eluate from Fe(III) intended to improve specific radioactivity of ^{68}Ga -based radiopharmaceuticals. United States Patent. Patent No. US 9,487,410 B2.

Lenntech. (2016). Recuperado el 14 de julio de 2017 de: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ga.htm#ixzz3bS6RtpEv>

Lévy, E. y Le Lionnais, F. (2008). Diccionario akal de física. Tres Cantos, Madrid: Ediciones Akal. 560.

Linares-Gutiérrez, N. (2010). Caracterización del tamaño de partículas. Curso, Tacna. Perú. Recuperado el 27 de julio de 2017 de: <https://www.scribd.com/doc/38287906/Capitulo-III-CARACTERIZACION-DE-TAMANO-DE-PARTICULAS>

Litter, M. I., Armienta, M. A. y Farías, S. S. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. IBEROARSEN. Cyted. Argentina. 93-125.

Liu, J., Chen, H., Chen, X., Guo, Z., Hu, Y., Liu, C. y Sun, Y. (2006). Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin. *Hydrometallurgy*, 82(3-4), 137-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.008>

Liu, F., Liu, Z., Li, Y., Wilson, B., Liu, Z., Zeng, L. y Lundström, M. (2017b). Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues : Part II: Solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 171, 149-156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.009>

Lowe, J. C. (2009). Axillary electronic and galinstan thermometer measurements: A comparison of their consistency. *Thyroid Science*. 4(3), 1-9.

Luong, H. y Liu, J. (2014). Flotation separation of gallium from aqueous solution – Effects of chemical speciation and solubility. *Separation and Purification Technology*, 132, 115-119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.054>

Lupi, C. y Pilone, D. (2014). In (III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 100-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.004>

Martínez-Orellana, A. (2010). Microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS): Conceptos básicos. Servicio de microscopía electrónica. SCAI. Universidad de Málaga. España. 2-11.

Mastalerz, M. y Drobnik, A. (2012). Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology*, 94, 302-313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.00>

Mazzucotelli, A., De Paz, F., Magi, E. y Frache, R. (1992). Interferences of major elements in the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Analytical Sciences*, 8, 189-193.

Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S. y Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera.

Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. 62(1), 1-23. Recuperado el 15 de julio de 2017 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222010000100002&lng=es&tlng=es

Merck. (2017). Tributyl fosfato para síntesis. Ficha de datos de seguridad. No. 1907/2006. Versión 12.2. Recuperado el 3 de julio del 2017 de: https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Tributyl-phosphate,MDA_CHEM-818604?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.mx%2F

Merck. (2015). Trioctilfosfina óxido. Ficha de datos de seguridad. No. 1907/2006. Versión 1.1. Recuperado el 5 de julio del 2017 de: https://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-MX-Site/es_ES/-/MXN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-814868&Origin=PDP

Metal Pages. (2011). Rare earth price surge hits Brazil ferro-alloys producer. Recuperado el 15 noviembre del 2016 de <https://www.metal-pages.com/news/story/57438/rare-earth-price-surge-hits-brazil-ferro-alloys-producer/>.

Michalski, R. (2016). Application of ICP-MS and IC-ICP-MS in environmental research. John Wiley & Sons, Inc. Canada.

Mihaylov, I., (1991). Gallium solvent extraction from sulphate solutions using organophosphoric acid reagents (D₂EHPA, OPAP). Thesis Doctorate of Philosophy, Mc Gill University, Department of Mining and Metallurgical Engineering. Canada.

Mihaylov, I. y Distin, P. (1995). Gallium solvent extraction from acidic solutions with octyl phenyl acid phosphate (OPAP) reagents. *Hydrometallurgy*, 37(2), 221-234. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x\(94\)00045-5](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x(94)00045-5)

Mihaylov, I. y Distin, P. (1992). Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: An overview. *Hydrometallurgy*, 28(1), 13-27. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x\(92\)90062-5](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386x(92)90062-5)

Miller, J. y Miller, J. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Madrid: Pearson Prentice-Hall. 1-218.

Mishra, B. Y., Rokade, M. D. y Dhadke, P. M. (2000). Liquid-liquid extraction and separation of gallium (III) with Cyanex 921. *Indian Journal of Chemistry*, 39A, 1114-1116.

Mishra, R., Rout, P., Sarangi, K. y Nathsarma, K. (2010). A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 104(2), 298-303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.003>

Moskalyk, R. (2003). Gallium: the backbone of the electronics industry. *Minerals Engineering*, 16(10), 921-929. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.003>

Murthy, M. S. S. (2010). The case of the Agin Nukes. *Science Reporter*. 47(7), 30-31.

Nakayama, M. y Egawa, H. (1997). Recovery of gallium (III) from strongly alkaline media using a Kelex-100-loaded ion-exchange resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(10), 4365-4368. <http://dx.doi.org/10.1021/ie9700270>

NMX-AA-132-SCFI-2016. (2016). Norma Mexicana: Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra (Cancela a la NMX-AA-132-SCFI-2006). Diario Oficial de la Federación. México.

Nusen, S., Chairuangri, T., Zhu, Z. y Cheng, C. (2016). Recovery of indium and gallium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic 10 acid. *Hydrometallurgy*, 160, 137-146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.007>

Oflaz, R., Paul, R. L. y Sharp, N. (2016). Instrumental neutron activation analysis (INAA). National Institute of Standards and Technology. U.S. Department of Commerce. Recuperado el 17 de julio de 2017 de:

<https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/instrumental-neutron-activation-analysis-inaa>

Olsen, E. D. (1990). Métodos ópticos de análisis. Editorial Reverté, S. A. España. ISBN 84-291-4324-6. 495-515.

Oukebdane, K., Didi, M. A., Azzouz, A. y Villemin, D. (2004). Solvent extraction of copper (II) by synergistic mixtures of trioctylphosphine oxide and lauric acid. *Scientific Study and Research*. 5(1-2), 59-64.

Padilla-Pastrana, J. I. (2008). Extracción de mineral de hierro: Yacimiento “El Jaguar”. Manifestación de impacto ambiental. Grupo Minero Guásimas, S.A. de C.V. México. 5-29.

Payne, C. (2016). Isotope geochemistry of gallium in hydrothermal systems. Master's Degree Thesis. Master of Science. Victoria University of Wellington. Nueva Zelanda.

Peelman, S., Sun, Z., Sietsma, J. y Yang, Y. (2014). Leaching of rare earth elements: Past and present. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference. Milos. 446-456.

Phipps, G., Mikolajczak, C. y Guckes, T., (2008). Indium and gallium: Long-term supply. *Renewable energy focus*. 56-59.

Pichard, E., MacKay, G. M. y Points, J. (1996). Trace analysis: A structured approach to obtaining reliable results. The Royal Society of Chemistry. Crown Copyright. 107-122.

Plumlee, G. S. (1999). The environmental geology of mineral deposits, *in* Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds.). *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Reviews in Economic Geology*, Colorado. 6A, 71–116.

Puvvada, G., Chandrasekhar, K. y Ramachandrarao, P. (1996). Solvent extraction of gallium from an Indian Bayer process liquor using Kelex-100. *Minerals Engineering*, 9 (10), 1049-1058. [http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00097-0](http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(96)00097-0)

Ramos–Arroyo, Y. R. y Siebe–Grabach, D. C. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. Instituto de Geología, UNAM. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1), 54-74. Recuperado el 13 de agosto de 2017 de: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S10268774200600010004&lng=es&tlng=es.

Ramos-Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L., Godinez, L., Ramírez, M., Guerra, R. y Rodríguez, F. (2012). Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 28(1), 49-59.

Redlinger, M., Eggert, R. y Woodhouse, M. (2015). Evaluating the availability of gallium, indium, and tellurium from recycled photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 138, 58-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.02.027>

Reeve, R. N. (2002). Introduction to environmental analysis. Analytical techniques in the sciences. John Wiley & Sons, Ltd. 121-124.

Reusch, W. (2013). Infrared spectroscopy. Michigan State University. Recuperado el 16 de agosto de 2017 de: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>

Ringbom, A. (1979). Formación de complejos en química analítica. Alhambra. Madrid. 367.

Rivera, C. y Jacinto, A. (2009). Diseño geotécnico para estabilización del depósito de jales mineros (Presa I), en Nacozari de García, Sonora, México. Tesis. Universidad de Sonora. División de Ciencias Exactas y Naturales. Sonora, México.

Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E. y Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 24, 43-54.

Rodríguez-Riobó, R. (2007). Complejos metálicos con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-pirazinaformamida. Tesis de doctorado. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Santiago de Compostela. España. 390.

Ros-Moreno, A. (2009). Extracción con disolventes en la separación y recuperación de metales. 10-34. Recuperado el 25 de junio de 2017 de: https://www.academia.edu/16406903/Extracci%C3%B3n_con_disolventes

Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C. y Choppin, G. (2004). Solvent extraction principles and practice. Second edition, 1-454. Marcel Dekker. New York. U.S.

Sagrera, J. L. (1966). Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X. *Materiales de construcción*, 16(122), 35-41.

Salas-Megchún, E. F. (2014). Geoquímica y mineralogía de jales en mina Aurora, Xichú, Guanajuato. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencias de la Tierra. México. 1-19.

Santos-Jallath, J. E., Coria-Camarillo, J., Huezco-Casillas, J. J. y Rodríguez-Cruz, G. (2013). Influencia de jales mineros sobre el río Maconí, Querétaro, y evaluación del proceso de atenuación natural por dispersión. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 65(3), 645-660.

Sato, T., Nakamura, T. y Ishikawa, S. (1984). Liquid-liquid extraction of gallium (III) from hydrochloric acid solutions by organo-phosphorus compounds and high molecular weight amines. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2, 201-212.

Sigma-Aldrich. (2016). Product Directory. Recuperado el 15 de noviembre de 2016 de: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>

Simpson, J. (2003). Capítulo 14: Hidrometalurgia. Introducción a la metalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile. 188-201.

Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, J. (1997). Fundamentos de Química Analítica: Vol. 2. Cuarta edición. Editorial Reverté S.A. España. 778-854.

Soto-Barinotto, J. R. y Solís-Solís, A. (2012). Tesis: Caracterización y optimización de parámetros de extracción por solventes y electrorecuperación (Sx/ew, por sus siglas en inglés) para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica. Lima, Perú.

Strategic Metal Investments. (2017). Gallium Market Update. Canada. Recuperado el 22 de marzo de 2017 de: <http://strategic-metal.com/gallium-market-update-january-2017/>

Strategic Metal Investments. (2013). Gallium market update. Canada. Recuperado el 15 de noviembre de 2016 de: <http://strategic-metal.typepad.com/strategic-metal-report/2013/01/by-product-metals-the-aluminum-gallium-relationship-pt-i.html> 2013

Swain, B., Mishra, C., Kang, L., Park, K., Lee, C. y Hong, H. (2015). Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching. *Environmental Research*, 138, 401-408. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2015.02.027>

Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. y Deveci, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25(1), 28-37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>

U. S. Department of Energy. (2011). Critical materials strategy. DOE-PI-0009, 50-103. Recuperado el 10 febrero de 2016 de: <https://energy.gov/sites/prod/files/edg/news/documents/criticalmaterialsstrategy.pdf>

U. S. Geological Survey. (2015). Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196, <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

U. S. Geological Survey. (2013). Metal prices in the United States through 2010: U.S.G.S. Scientific Investigations Report 2012–5188, 52-54. Recuperado el 15 de abril de 2017 de: <http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5188>.

U. S. Geological Survey. (2011). Mineral Commodity Summaries 2011: U.S. Geological Survey, 198.

Valcárcel-Cases, M. y Gómez-Hens, A. (1988). Técnicas Analíticas de Separación. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, España. 210-215.

Valentinuzzi, M. C. (2008). Análisis por fluorescencia de rayos X: Implementación de guías de haces en refracción total. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.

Vassallo, L. F. (2008). Yacimientos minerales metálicos. 4ta edición. Centro de Geociencias de la UNAM, Querétaro, México. 57-58.

Vulcan, T. (2010). Strategic metals: An introduction. Recuperado el 7 de marzo de 2017 de: <http://www.etf.com/sections/features-and-news/2325-strategic-metals-an-introduction?nopaging=1>

White, J. C. y Ross, W. J. (1961). Separations by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide. National Academy of Sciences. National Research Council. Nuclear Science Series: Radiochemical Techniques. U. S.

Wilson, A., Bailey, P., Tasker, P., Turkington, J., Grant, R. y Love, J. (2014). Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chemica. Society Review*, 43(1), 123-134. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60275c>

Wood, S. y Samson, I. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*, 28(1), 57-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.06.002>

Yamamoto, K. y Katoh, N., (1999). Solvent extraction of Gallium (III) as tetrachlorogallate (III) with quaternary ammonium ions. *Analytical Sciences*, 15, 1013-1016.

Yang, J., Zhao, X. y Yang, Y. (2011). Separation of gallium and aluminum from HCl solution by microemulsion. *Separation Science and Technology*, 46(12), 1936-1940. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2011.580309>

Bibliografía de imágenes

Archaeometry Laboratory. (2017). Diagram illustrating the process of neutron capture by a target nucleus followed by the emission of gamma rays. Recuperado el 17 de julio de 2017 de: http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html

Codelco. (2017). Recuperado el 14 de julio de 2017 de: https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_lixivacion_extraccion.asp

Elementos químicos. (2014). Descubrir la química. Recuperado el 15 de julio de 2017 de: <https://descubrirlaquimica.wordpress.com/category/elementos-quimicos/>

Encyclopedia Britannica, Inc. (1999). Recuperado el 14 de julio de 2017 de: <http://procesaminerales.blogspot.mx/2012/09/flotacion-minerales.html>

Gates, P. J. (2014). Universidad de Bristol. Recuperado el 17 de julio de 2017 de: <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/quadrupole.xhtml>

Grupo DaVinci. (2009). ¿En qué consiste el proceso de lixiviación?. Proceso de Extracción de Cobre en Chile. Recuperado el 15 de julio de 2017 de: http://mineria-chilena.blogspot.mx/2009/09/en-que-consiste-el-proceso-de_30.html

González, J. (2016). Fluorescencia de rayos X. Recuperado el 15 de julio de 2017 de: <http://miblogbioquimica.blogspot.mx/2016/>

Michaud, L. (2016). Gold Leaching Tank. 911 Metallurgist. Recuperado el 15 de julio de 2017 de: <https://www.911metallurgist.com/blog/gold-silver-leaching-cyanidation/gold-leaching-tank>

Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. (2013). Extracción convencional. Recuperado el 15 de julio de 2017 de: <https://es.slideshare.net/WaldoQuiroz/extraccion-por-solvente/9>

Pontificia Universidad Católica de Chile. (2017). Difracción de Bragg. Recuperado el 15 de julio de 2017 de <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>

Wikipedia (2006). Structural formula (skeletal) of the chemical compound tributyl phosphate. Recuperado el 15 de julio de 2017 de https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyl_phosphate#/media/File:Tributyl-phosphate-2D-skeletal.png

Wikipedia. (2008). Structural formula of trioctylphosphine oxide. Recuperado el 15 de julio de 2017 de https://en.wikipedia.org/wiki/Trioctylphosphine_oxide#/media/File:Trioctylphosphine_oxide.png

Yale University. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM). Recuperado el 15 de julio de 2017 de <http://ywcmatsci.yale.edu/se>

