



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

EXTRACCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL ELEMENTO ESTRATÉGICO INDIO, A  
PARTIR DE RESIDUOS MINEROS DE JAROSITA

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QUÍMICO INDUSTRIAL JORGE EDUARDO DE LA CRUZ MORENO

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

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, NOVIEMBRE, 2019



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 INDIO, A  
PARTIR DE RESIDUOS MINEROS DE JAROSITA

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
*MAESTRO EN CIENCIAS***

**P R E S E N T A**

**QUÍMICO INDUSTRIAL JORGE EDUARDO DE LA CRUZ MORENO**



Ciudad de México, México, Noviembre 2019

## **JURADO**

PRESIDENTE. Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

VOCAL. Dr. Mario Villalobos Peñalosa

VOCAL. Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

VOCAL. Dra. Blanca Lucía Prado Pano

SECRETARIO. Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

Tutor principal

Dra. Agueda Elena Cenicerros Gómez

Sustentante

Químico Industrial Jorge Eduardo de la Cruz Moreno

## LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL PROYECTO

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

## PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

XVII Congreso Internacional y XXIII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. Presentación en modalidad poster del trabajo titulado “*Desarrollo de un método para recuperar y cuantificar indio de un residuo minero-metalúrgico*”. Zacatecas, Zacatecas, México, Junio, 2018.

XII Convención Internacional sobre Medio Ambiente y Desarrollo. Presentación en modalidad oral del trabajo titulado “*Optimización de los procesos de lixiviación y extracción del elemento estratégico indio a partir de un residuo minero-metalúrgico de jarosita*”. La Habana, Cuba, Julio, 2019.

Simposio Internacional de Química y Materiales en el Siglo XXI. Presentación en modalidad cartel del trabajo titulado “*Extraction and recovery of the strategic element indium, from a jarosite mining wastes*”. Instituto de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, Ciudad de México, Octubre, 2019.

## **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 629424 y número de CVU 843623.

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 aceptar mi participación en este proyecto, por su asesoría técnica y académica en el desarrollo del mismo.

A los miembros del jurado: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Dr. Mario Villalobos Peñalosa, Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez, Dra. Blanca Lucía Prado Pano y Dra. Ana Lilia Ocampo Flores.

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

A la Dra. Ofelia Morton Bermea, a la M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez y al Pas. Lic. Q. Manuel Alejandro Almorín Ávila del Laboratorio de ICP-MS del Instituto de Geofísica por todo su apoyo en los análisis de muestras.

Al M. en C. Alfredo Esaú Jiménez Ocampo del LABQA por su apoyo en los análisis de las muestras por ICP-OES.

Al equipo del LABQA, Q.F.B. Reyna Roldán Armas, Q.A. Daniel Emmanuel Amaro Ramírez y al I.Q. Daniel Quiroz Vivanco por su apoyo en la capacitación del manejo de equipos e instrumental de laboratorio.

Al Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines por la toma de muestra del residuo minero-metalúrgico.

## Dedicatoria

*A mi familia.*

## **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 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.

Químico Industrial Jorge Eduardo de la Cruz Moreno

# Índice

<b>ÍNDICE</b> .....	<b>8</b>
<b>II. ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>10</b>
<b>III. ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>14</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>18</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>19</b>
1.1. OBJETIVOS .....	20
1.1.1. <i>Objetivo General</i> .....	20
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	20
1.2. HIPÓTESIS .....	20
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
2.1. LOS RESIDUOS MINEROS .....	21
2.1.1. <i>Marco Normativo Mexicano</i> .....	23
2.1.2. <i>Re-valorización de Residuos Mineros</i> .....	24
2.2. LOS ELEMENTOS ESTRATÉGICOS .....	25
2.2.1. <i>¿Qué Elementos son Estratégicos?</i> .....	26
2.2.2. <i>Recuperación de Elementos Estratégicos a partir de Residuos</i> .....	27
2.2.3. <i>El Elemento Estratégico Indio</i> .....	29
2.3. METALURGIA EXTRACTIVA.....	30
2.3.1. <i>Hidrometalurgia</i> .....	31
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>57</b>
3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	57
3.1.1. <i>pH y Conductividad Eléctrica</i> .....	58
3.1.2. <i>Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX)</i> .....	59
3.1.3. <i>Determinación de la Mineralogía por Difracción de Rayos X (DRX)</i> .....	59
3.1.4. <i>Caracterización Elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i> .....	60
3.1.5. <i>Caracterización Elemental por Digestión Total y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (DT-ICP-OES)</i> .....	60
3.2. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE INDIO.....	62
3.3. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	65
3.3.1. <i>Diseño de Cribado del Proceso de Extracción Líquido-Líquido</i> .....	65
3.3.2. <i>Diseño de Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción Líquido-Líquido</i> .....	66
3.3.3. <i>Evaluación de las Condiciones Óptimas del Proceso de Extracción L-L</i> .....	69
3.4. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN CON MPIS.....	70
3.4.1. <i>Elaboración de las Membranas Poliméricas de Inclusión Laminares</i> .....	70
3.4.2. <i>Diseño de Cribado del Proceso de Extracción con MPIS</i> .....	72
3.4.3. <i>Diseño de Superficie del Proceso de Extracción con MPIS</i> .....	74
3.4.4. <i>Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción con MPIS</i> .....	76
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	<b>77</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	77
4.1.1. <i>pH y Conductividad Eléctrica</i> .....	77
4.1.2. <i>Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX)</i> .....	79
4.1.3. <i>Determinación de la Mineralogía por Difracción de Rayos X (DRX)</i> .....	80
4.1.4. <i>Caracterización Elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i> .....	82
4.1.5. <i>Caracterización elemental por Digestión Total y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado e Inducido (ICP-OES)</i> .....	82

4.2.	RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA .....	86
4.2.1.	<i>Reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup></i> .....	95
4.3.	RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES .....	101
4.3.1.	<i>Resultados del Diseño Factorial de Cribado</i> .....	101
4.3.2.	<i>Resultados de la Optimización del Proceso de Extracción con Disolventes.</i> .....	103
4.3.3.	<i>Resultados de la Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción</i> .....	110
4.4.	RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN CON MPIS .....	119
4.4.1.	<i>Elaboración de las MPIS</i> .....	119
4.4.2.	<i>Resultados del Diseño de Cribado del Proceso de Extracción con MPIS</i> .....	121
4.4.3.	<i>Resultados de la Optimización del Proceso de Extracción con MPIS</i> .....	123
4.4.4.	<i>Resultados de la Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción con MPIS.</i> .....	129
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>138</b>
	RECOMENDACIONES.....	139
<b>6.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>141</b>
<b>7.</b>	<b>APÉNDICES .....</b>	<b>153</b>
7.1.	ANÁLISIS ELEMENTAL POR MEB-EDX .....	154
7.2.	ARCHIVOS DE ÓRDENES DE LOS DISEÑOS DE EXPERIMENTOS Y LAS GRÁFICAS DE WÓLFRAM MATHEMATICA. ....	155
7.3.	EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES Y EXTRACCIÓN CON MPIS .....	170
7.4.	ENSAYOS DEL DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA .....	183
7.5.	ENSAYOS DE CRIBADO Y DISEÑO DE SUPERFICIE DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN L-L.....	184
7.6.	ENSAYOS DE CRIBADO Y DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL PROCESO DE EXTRACCIÓN CON MPIS.....	186
7.7.	ANÁLISIS ELEMENTAL POR FRX RESULTADOS DESGLOSADOS .....	188

## ii. Índice de tablas

Tabla 2.3-1 Agentes diluyentes empleados en la extracción con disolventes .....	36
Tabla 2.3-2 Extractantes tipo ácidos de intercambio iónico usados (Pavia, 2001).	38
Tabla 2.3-3 Extractantes quelatos tipo ácidos usados para la extracción de indio (Pavia, 2001).	39
Tabla 2.3-4 Extractantes del tipo solvatantes usados para la extracción de indio (Pavia, 2001).	40
Tabla 2.3-5 Propiedades de los polímeros PVC y CTA (Nghiem et al., 2006).	46
Tabla 2.3-6 Agentes acarreadores usados en la elaboración de MPIs (Nghiem et al., 2006).	48
Continuación... Tabla 2.3-7 Agentes acarreadores usados en la elaboración de MPIs (Nghiem et al., 2006).	49
Tabla 2.3-8 Supuestos usados para la simplificación del proceso de transporte a través de MPIs (Nghiem et al., 2006).	52
Tabla 3.2-1 Diseño experimental para obtener la superficie de respuesta del proceso de lixiviación ácida.	63
Tabla 3.3-1 Diseño de cribado para el proceso de extracción con disolventes. Donde $t=5$ min. y $pH_{Alimentación}=1.5$ .	65
Tabla 3.3-2 Diseño de experimento de superficie de respuesta para obtener un modelo predictivo de el proceso de extracción líquido-líquido.	67
Tabla 3.3-3 Ensayos para verificar el porcentaje de re-extracción de indio con HCl 5M para una relación de volúmenes de la fase orgánica con respecto de la fase de re-extracción igual a 1 ( $O/A_2$ )=1.	68
Tabla 3.4-1 Ensayos de evaluación de la preparación de MPIs.	71
Tabla 3.4-2 Diseño de cribado para el proceso de extracción con MPIs. Donde tiempo de agitación es igual 3 horas, $pH_{A1}=2$ y $C_{HCl-A2}=5M$ .	74
Tabla 3.4-3 Diseño experimental para obtener el modelo predictivo de superficie de respuesta del proceso de extracción con MPIs. Donde $m_{PVC}=0.015\pm 0.002g$ .	75
Tabla 4.1-1 Resultados de la medición de pH y conductividad eléctrica de la muestra 956-17.	77
Tabla 4.1-2 Fases minerales identificadas por DRX.	80
Tabla 4.1-3 Concentración de indio determinada por ICP-OES y ICP-MS en seis repeticiones de digestión total de la muestra 956-17.	84
Tabla 4.2-1 Resultados del $\%E_{Lix-Indio}$ , para obtener la superficie de respuesta del proceso de extracción sólido-líquido.	87

Tabla 4.2-2 Concentración de indio en ensayos de evaluación de las condiciones óptimas de lixiviación. ....	92
Tabla 4.2-3 Balance de reacción de la lixiviación de natro-jarosita en un sistema sencillo. ....	95
Tabla 4.2-4 Balance de la reacción de lixiviación de óxido de indio.....	95
Tabla 4.2-5 Obtención de la reacción de reducción de $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$ empleando $Fe^0$ , para un sistema sencillo de cloruros. ....	96
Tabla 4.2-6 Reacción de reducción de $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$ empleando $Sn^{+2}$ como agente reductor. ....	99
Tabla 4.3-1 Resultados del porcentaje de extracción de indio de los ensayos de cribado del proceso de extracción líquido-líquido.....	102
Tabla 4.3-2 Resultados de los Ensayos para Obtener la Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción Líquido-Líquido. ....	104
Tabla 4.3-3 Resultados de la co-extracción de algunos elementos mayoritarios en la muestra 956-17. ....	112
Tabla 4.3-4 Coeficiente de distribución ( $D_m$ ) y factores de separación ( $FS_{Indio/M}$ ) para elementos co-extraídos en condiciones óptimas para el proceso de extracción con disolventes.....	113
Tabla 4.3-5 Obtención de la reacción de complejación de Zn con amoníaco. ....	117
Tabla 4.3-6 Reacción de la precipitación de indio en un sistema sencillo de cloruros.....	118
Tabla 4.4-1 Resultados del análisis cualitativo para seleccionar la masa de PVC mínima con 20% de D2HEPA [ $(m_{D2HEPA}/m_{PVC}) * 100$ ]. ....	119
Tabla 4.4-2 Resultados del Porcentaje de Re-Extracción de Indio de los Ensayos de Cribado del Proceso de Extracción con MPIs. ....	121
Tabla 4.4-3 Resultados de los Ensayos para Obtener la Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción con MPIs.....	124
Tabla 4.4-4 Permeabilidad calculada para los elementos co-extraídos con MPIs. ....	132
Tabla 7.1-1 Resultados del análisis elemental con MEB-EDX. ....	154
Tabla 7.3-1 Concentraciones de indio determinadas por ICP-MS para la evaluación de las condiciones óptimas. ....	170
Tabla 7.3-2 Concentración de elementos mayoritarios en la fase de alimentación A1 para los ensayos de evaluación. Determinados por ICP-OES.....	170
Tabla 7.3-3 Resultados de la co-extracción de elementos determinados por ICP-OES para la evaluación de concentraciones consecutivas por extracción con disolventes ....	171

Tabla 7.3-4 Ensayos de precipitación para elementos co-extraídos en los ensayos de precipitación determinados por ICP-OES.....	172
Tabla 7.3-5 Disoluciones de control de calidad de la evaluación de condiciones óptimas de MPIs y Extracción L-L.....	173
Tabla 7.3-6 Controles de calidad de los ensayos de evaluación de las condiciones óptimas para elementos/Longitud de onda, co-extraídos, medidos por ICP-OES. ....	174
Tabla 7.3-7 Resultados de las extracciones consecutivas de indio con MPIs, analizado por ICP-MS .....	175
Tabla 7.3-8 Resultados de la precipitación con amoniaco, para indio analizado por ICP-MS.....	175
Tabla 7.3-9 Extracciones consecutivas para MPIs. Elementos co-extraídos determinados por ICP-OES.....	176
Tabla 7.3-10 Continuación...Extracciones consecutivas para MPIs. Elementos co-extraídos determinados por ICP-OES. ....	177
Tabla 7.3-11 Resultados de la 2a extracción con MPIs a la extracción consecutiva 10 para elementos co-extraídos .....	179
Tabla 7.3-12 Resultados de los ensayos de precipitación en la evaluación de las membranas poliméricas de inclusión para elementos co-extraídos determinados por ICP-OES .....	180
Tabla 7.3-13 Continuación de los elementos co-precipitados determinados por ICP-OES.....	181
Tabla 7.3-14 Precipitación de elementos determinados por ICP-OES para la extracción con MPIs .....	182
Tabla 7.4-1 Resultados de los ensayos del diseño de superficie de respuesta para el proceso de lixiviación ácida .....	183
Tabla 7.5-1 Resultados del diseño de cribado del proceso de extracción con disolventes .....	184
Tabla 7.5-2 Ensayos del diseño de superficie de las extracciones liquido-liquido, medido por ICP-MS.....	185
Tabla 7.6-1 Resultados de los ensayos de cribado del proceso de extracción con MPIs .....	186
Tabla 7.6-2 Ensayos del diseño de superficie de respuesta de la extracción de indio con MPIs, medidos por ICP-MS.....	187
Tabla 7.7-1 Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos X.....	188
Tabla 7.7-2 Continuación...Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos X. ....	189

Tabla 7.7-3 Continuación... Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos x.....	190
Tabla 7.7-4 Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos X, en modo geoquímica.....	191
Tabla 7.7-5 Continuación... análisis del elemental por fluorescencia de rayos x, en modo geoquímica.....	192
Tabla 7.7-6 Controles de calidad de los ensayos de análisis elemental fluorescencia de rayos x, modo suelos .....	193
Tabla 7.7-7 Continuación... ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos x, modo geoquímica .....	194

### *iii. Índice de figuras*

Figura 2.1-1 Clasificación de los residuos mineros (recuadros rojos) en función del proceso que los genera (SEMARNAT, 2011).....	22
Figura 2.2-1 Países que representan la mayor parte de la oferta global de elementos y/o materiales estratégicos (European Commission, 2017).....	26
Figura 2.2-2 Elementos y materiales estratégicos, elaboración propia con base en (European Commission, 2017). Nota: Zona de criticidad $RS>1$ y $IE>2.8$ . ....	28
Figura 2.3-1 Etapas de la hidrometalurgia analizadas en este trabajo. ....	32
Figura 2.3-2 Proceso de extracción y re-extracción con disolventes (PUCV, 2013) (Macías-Macías K. Y., 2017) .....	35
Figura 2.3-3 Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2HEPA).....	37
Figura 2.3-4 Extracción por Membranas Poliméricas de Inclusión. Elaborado a partir de (Almeida et al., 2012). ....	43
Figura 2.3-5 Resultados de la precipitación selectiva de una disolución de 5mmol L-1 de indio. El grafico A muestra los resultados de la disolución sin As, mientras que el grafico B muestra los resultados con una previa adición de As. Tomado directo de (Mirko et al., 2015).....	56
Figura 2.3-6 Efecto del pH sobre In, Fe y Zn (Reactivo de precipitación diferencial= amoniaco, $T=90^{\circ}\text{C}$ y $t=10\text{min}$ ). Tomado de (Javad Koleini et al., 2010). ....	56
Figura 3.1-1 Muestra 956-17.....	57
Figura 3.1-2 a) Horno de secado marca JM Ortiz; b) Equipo Pulverisette 6. ....	58
Figura 3.1-3 a) Potenciómetro OAKTON PC 2700; b) Conductímetro Corning 441. ....	58
Figura 3.1-5 a) Equipo de DRX Terra Olympus; b) Equipo de FRX Olympus DP-6000. ....	59
Figura 3.1-4 MEB-EDX Hitachi TM-1000. ....	59
Figura 3.1-6. a) Digestión total abierta; b) Equipo ICP-OES Agilent Technologies 5100. ....	61
Figura 3.1-7 ICP-MS Thermo Scientific iCap Q.....	61
Figura 3.2-1 Agitador mecánico axial. ....	62
Figura 3.2-2 Potenciales estándar de electrodo con respecto a un electrodo normal de hidrogeno (ENH). ....	64
Figura 3.4-1a) Balanza analítica Ohaus y micropipeta Rainin 2-20 $\mu\text{L}$ ; b) Agitador Orbital Heidolp, modelo Unimax 2010; c)Micrometro digital Mitutoyo. ....	72
Figura 3.4-2 Celdas de acrílico empleadas en la extracción con MPis. ....	72
Figura 3.4-3 Equipo de agitación múltiple marca FinePCR.....	73

Figura 4.1-1 Diagrama de especiación para el catión Indio(III) ( $In=0.004M$ ) en disolución acuosa en un sistema sencillo con fuerza iónica $I=0.25 \text{ mol/dm}^3$ .....	78
Figura 4.1-3 Elementos mayoritarios detectados en la muestra 956-17 por el método semi-cuantitativo de MEB-EDX. ....	79
Figura 4.1-2 Imágenes de la muestra 956-17 obtenidas por MEB-EDX.....	79
Figura 4.1-4 Difractograma de la muestra 956-17.....	81
Figura 4.1-5 Elementos de mayor abundancia en la muestra 956-17, detectados por el equipo FRX en modo suelos. ....	82
Figura 4.1-6 Elementos de mayor abundancia en la muestra 956-17 detectados por el equipo FRX en modo geoquímica. ....	82
Figura 4.1-7 Concentración de algunos elementos estratégicos en la muestra 956-17 determinada por ICP-OES después de una digestión ácida. ....	83
Figura 4.1-8 Diagrama de cajas del análisis estadístico de la comparación de las medias de concentración de indio en la muestra 956-17. En el eje y se coloca la concentración de indio en mg/kg. ....	84
Figura 4.1-9 Archivo de ordenes del análisis de comparación de medias.....	85
Figura 4.2-1 Estudio de comportamiento normal del modelo predictivo del proceso de lixiviación ácida. Donde el porcentaje corresponde a una distribución normal estandarizada, la varianza es igual a 1 (100%) y los residuales son las desviaciones del modelo con respecto a un comportamiento normal esperado. ...	87
Figura 4.2-2 Diagrama de Pareto de los efectos de cada factor en el modelo predictivo del proceso de lixiviación de indio, $\alpha=0.05$ .....	89
Figura 4.2-3 Diagrama de Pareto de los efectos de cada factor en el modelo predictivo del proceso de lixiviación de indio, $\alpha=0.3$ .....	89
Figura 4.2-4 Diagrama de superficie de respuesta del proceso de lixiviación ácida de la muestra 956-17. Para realizar el gráfico se mantuvo constante la $[HCl]$ en 5M. ....	90
Figura 4.2-5 Diagrama de Contorno para el Proceso de Lixiviación ácida. Para elaborar el diagrama se mantuvieron constantes los gramos de muestra en 5 gramos por cada 50 mL de disolución lixivante. ....	91
Figura 4.2-6 Porcentaje de re-extracción “y” en función del efecto de cada factor. Condiciones óptimas del proceso de lixiviación ácida de la muestra de residuos. 91	91
Figura 4.2-7 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de $Na^+$ ..	93
Figura 4.2-8 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de $Fe^{+3}$ en medio de cloruros.....	94
Figura 4.2-9 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de $SO_4^{-2}$	94
Figura 4.2-10 Diagrama de zona de predominio de un sistema sencillo de $In^{+3}$ en medio de cloruros.....	94

Figura 4.2-11 Diagrama de zona de predominio de $Fe^{+3}$ en medio de ácido clorhídrico.....	98
Figura 4.2-12 Diagrama de zona de predominio para $Fe^{+2}$ en la disolución reducida .....	98
Figura 4.2-13 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de cloruros y $Sn^{+2}$ . Aplicando las condiciones determinadas como óptimas.....	100
Figura 4.2-14 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de cloruros y $Sn^{+4}$ , donde se señala la especie predominante en el lixiviado reducido obtenido aplicando las condiciones óptimas determinadas para la lixiviación de la muestra. ....	100
Figura 4.3-1 Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados por Factor y sus Interacciones para el Proceso de Extracción L-L. Donde $\%E_{In-D2HEPA}$ es la respuesta. Para $\alpha=0.05$ .....	102
Figura 4.3-2 Test de normalidad del modelo predictivo del proceso de extracción líquido-líquido. Donde el porcentaje corresponde a una distribución normal estandarizada, la varianza es igual a 1 (100%) y los residuales son las desviaciones del modelo predictivo.....	103
Figura 4.3-3 Diagrama de Pareto del efecto de cada factor evaluado para un nivel de significancia $\alpha=0.05$ para ambos lados. ....	105
Figura 4.3-4 Diagrama de superficie de respuesta del proceso de extracción líquido-líquido.....	106
Figura 4.3-5 Diagrama de contorno o superficie de respuesta en 2-D para el proceso de extracción de indio con D2HEPA en queroseno.....	106
Figura 4.3-6 Grafica del porcentaje de re-extracción en función del efecto de cada factor de variación, en condiciones óptimas del proceso de extracción.....	107
Figura 4.3-7 Coeficiente de Distribución del Proceso de extracción por Disolventes. Donde $V_{A1}/V_O=1$ , $t=3.0min$ . y $[In]$ inicial= $14 ppm=121 \times 10^{-6}M$ .....	109
Figura 4.3-8 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de indio en medio de cloruros en la fase de alimentación. ....	110
Figura 4.3-9 Resultados de los ensayos de extracciones consecutivas.....	111
Figura 4.3-10 Resultados de los ensayos de extracciones consecutivas de los elementos mayoritarios por el método de extracción líquido-líquido.....	112
Figura 4.3-11 Precipitación de Indio para la disolución de re-extracción del Proceso de Extracción con Disolventes. ....	114
Figura 4.3-12 Precipitación de Elementos Mayoritarios de la Muestra 956-17 en la disolución de re-extracción del proceso de extracción con disolventes. ....	115
Figura 4.3-13 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de $Zn^{+2}$ en medio de cloruros 5M.....	116

Figura 4.3-14 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de $Zn^{2+}$ en amoniaco 2.65M a pH=8.6 .....	116
Figura 4.3-15 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de In(III) en medio de cloruros.....	117
Figura 4.4-1 MPIs en la placa de vidrio petri. Ensayo 6A adicional.....	120
Figura 4.4-2 Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados por Factor y sus Interacciones para el Proceso de Extracción con MPIs, siendo %Re-Ex de Indio en A2 la respuesta. Para $\alpha=0.05$ . Donde A: %D2HEPA( $m_{D2HEPA}/m_{PVC=0.015g}$ ); B: $C_{NaCl}$ en la disolución de re-extracción; C: Densidad de la fase de alimentación ( $\rho_{A1}$ ).	122
Figura 4.4-3 Test de comportamiento normal del modelo predictivo del proceso de extracción con MPIs. Donde el porcentaje corresponde a una distribución normal estandarizada, la varianza es igual a 1 (100%) y los residuales son las desviaciones del modelo en cada ensayo.....	123
Figura 4.4-4 Diagrama de Pareto para los efectos de cada factor en el proceso de extracción con MPIs, con un $\alpha=0.05$ para ambos lados de una distribución normal. ....	125
Figura 4.4-5 Diagrama de superficie de respuesta del proceso de extracción con MPIs.....	126
Figura 4.4-6 Diagrama de contorno del proceso de extracción con MPIs.....	127
Figura 4.4-7 Porcentaje de re-extracción en función del efecto de cada factor de variación en condiciones óptimas del proceso de extracción con MPIs, remarcadas en rojo.....	127
Figura 4.4-8 Permeabilidad de la MPI para Indio. Para $[Indio]_{A1} = 14$ ppm y $[HCl]_{A2}=6M$ , tiempo de agitación en 3 horas.....	129
Figura 4.4-9 Extracción de indio de la disolución obtenida por extracción con MPIs.....	130
Figura 4.4-10 Porcentajes de extracción para Fe, Zn y Pb en los ensayos de extracciones consecutivas con MPI.....	131
Figura 4.4-11 Precipitación de indio en la fase de re-extracción empleando amoniaco 5M para elevar el pH.....	133
Figura 4.4-12 Precipitación de los elementos Fe, Zn y Pb a partir de la disolución de re-extracción de MPIs.....	134
Figura 4.4-13 Diagrama de zona de predominio de indio en la fase de re-extracción con MPIs.....	135
Figura 4.4-14 Mecanismo de transporte de indio a través de la membrana polimérica. Donde $(HL)_2$ representa al compuesto D2HEPA.....	137

## RESUMEN

El indio es considerado un elemento estratégico debido a que está en riesgo de interrupción de suministro y a su importancia económica por ser necesario para el desarrollo tecnológico. Este elemento es recuperado como sub-producto a partir de residuos generados por actividades mineras y más recientemente de desechos electrónicos. En este trabajo se estudió la extracción y recuperación de indio a partir de un residuo minero-metalúrgico proveniente de una planta piro-metalúrgica de zinc. Se tuvo por objetivo optimizar las etapas hidrometalúrgicas de extracción sólido-líquido, recuperación con disolventes y con membranas poliméricas de inclusión (MPIs), también se evaluó la precipitación selectiva con amoniaco para la recuperación del indio. El pH y conductividad eléctrica del residuo predicen que el indio no se lixivia de la muestra de forma natural, es decir con agua meteórica; mediante microscopia electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X y difracción de rayos X en polvos se determinó la fase cristalina mayoritaria del residuo como natro-jarosita con 48.7%. Mediante fluorescencia de rayos X se identificaron a los elementos de mayor abundancia como Fe y Zn con 27.1% y 8.8% respectivamente, los cuales son comúnmente co-extraídos en los métodos hidrometalúrgicos de recuperación de indio. Por digestión total seguida de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente se determinó la concentración del elemento estratégico indio en 86 mg/kg. La optimización de los procesos de extracción del indio se realizó con diseños de experimentos por análisis de regresión multifactorial. En la extracción sólido-líquido se variaron los factores tiempo de agitación, concentración de HCl como lixiviante y relación de la fase sólida con la fase líquida. Para la recuperación exclusiva del indio con disolventes se variaron los factores tiempo de contacto, concentración del extractante [ácido bis (2-etilhexil) fosfórico] disuelto en queroseno, relación de la fase acuosa con la fase orgánica y pH de la fase acuosa de alimentación. Para la recuperación con membranas poliméricas de inclusión se variaron los factores tiempo de agitación, relación de masas del extractante con respecto a la masa de policloruro de vinilo (PVC), pH de la fase de alimentación y concentración de HCl en la fase de re-extracción. Para las etapas de extracción sólido-líquido, recuperación con disolventes y con membranas poliméricas de inclusión se obtuvieron modelos matemáticos de coeficientes de respuesta, con coeficientes de determinación de  $r^2_{S-L}=0.8600$ ,  $r^2_{L-L}=0.8577$  y  $r^2_{MPIs}=0.9497$  respectivamente. Se determinó que 97.7 h, 6.8 M de HCl y 9.403 g de residuo por cada 50 mL de disolución lixiviante son las condiciones óptimas durante la extracción sólido-líquido. Para la extracción con disolventes las condiciones óptimas son una relación fase acuosa de alimentación con fase orgánica igual a 10, un pH=3.0, 40%(v/v) de extractante y tiempo de 4.5 minutos; mientras para la recuperación de indio con membranas poliméricas de inclusión las condiciones óptimas son un tiempo de 3.1 h, una relación de masas de 1.44 ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}$ ), un pH de la fase de alimentación de 3.0 y una concentración de HCl en la fase de re-extracción igual a 6.0M. Finalmente el método de precipitación permitió que del zinc co-extraído en los métodos de extracción con disolventes y con MPIs se mantuviera un promedio de 76% de zinc en disolución acuosa.

## *1. INTRODUCCIÓN*

La minería es una actividad que se caracteriza por su alto volumen de generación de residuos, algunos de ellos potencialmente tóxicos, los cuales pueden constituir un riesgo a la salud y al medio ambiente, en caso de ser manejados de manera inadecuada (SEMARNAT, 2011).

Desde que se inició la implementación de las normas gubernamentales para la disposición correcta de los residuos, al no existir o ser muy costosos los procesos de re-valorización, reciclaje o re-proceso, las industrias mineras optaron por la creación de presas de confinamiento final, donde se inmovilizan los residuos y estabilizan químicamente los elementos potencialmente tóxicos. Tomando en cuenta que esta medida es de contención, las normas mexicanas se actualizaron para que las empresas mineras invirtieran en investigar una mejor disposición de sus residuos, dejando como última opción el confinamiento final.

En México, las actividades mineras tienen varios cientos de años y existe una cantidad desconocida de sitios mineros abandonados con residuos que no fueron dispuestos adecuadamente y que pueden ser re-valorizados, para que su dispersión natural no represente una amenaza para la salud humana y el medio ambiente. Si en los residuos mineros se encuentran elementos de interés económico y con riesgo de interrupción de suministro, con concentraciones viables para su extracción, se podrían obtener procesos de extracción atractivos. En el caso de estos residuos sólidos no se contemplaría la extracción y molienda que implica la explotación desde el mineral (Ceniceros Gómez et al., 2018).

De especial interés en este estudio es el elemento indio, el cual se ha consolidado como un importante elemento estratégico, ya que es vital para la industria electrónica, no hay fuentes primarias de él y se encuentra generalmente en bajas concentraciones (órdenes de partes por millón) en algunos minerales de sulfuro de zinc, plomo y cobre, (Alfantazi et al., 2003) (LANL, 2019) de los cuales México es productor. Desde 1985 el consumo de indio ha crecido a una tasa del 2000% (Tolcin, 2016). Como resultado, los suministros minerales primarios de indio son cada vez más insuficientes para satisfacer la gran demanda (Werner et al., 2017) y se han generado preocupaciones importantes sobre los riesgos de suministro que se relacionan principalmente con el dominio de China en el mercado de indio y su historial de imponer restricciones a la exportación (Candelise et al., 2012).

En México es importante aprovechar los recursos con elementos estratégicos para impulsar la investigación y desarrollo de procesos de extracción a partir de residuos del proceso de refinado de metales primarios y a partir de desechos electrónicos (Werner et al., 2017).

Hasta la fecha se han publicado varios artículos en relación con la metalurgia extractiva del indio. En general, debido a que es un metal de compañía su proceso de extracción conlleva más operaciones que un metal como hierro o zinc que se encuentran en mayores concentraciones. Es común que los procesos de extracción y refinado de indio impliquen las tres disciplinas de la metalurgia

extractiva: piro-metalurgia, electrometalurgia e hidrometalurgia. Por lo que los altos costos de indio en el mercado no solo se justifican por su alta demanda sino también por la complejidad de su extracción (Mudd et al., 2017). Dado que para la electrometalurgia se emplean disoluciones concentradas (>20 g/L de Indio) (Mitsubishi Metal Corporation, 1984)(Alfantazi & Moskalyk, 2003) y la pirometalurgia utiliza el mineral altamente concentrado (ej. hierro de hematita, 40-70% m/m), los procesos de extracción y concentración en disoluciones de baja concentración de indio (<20g/L) emplean los métodos de la hidrometalurgia previo a la etapas de electrometalurgia.

Por lo anterior, en este trabajo se estudiaron las operaciones de hidrometalurgia para la extracción de indio a partir de un residuo piro-metalúrgico, comparando dos métodos de recuperación: extracción por disolventes y extracción por membranas poliméricas de inclusión (MPIs). Se enfoca en obtener los tiempos precisos de operación, y en concentrar al elemento, teniendo especial interés en la disminución del uso de sustancias que tengan un mayor impacto ambiental.

## ***1.1. Objetivos***

### ***1.1.1. Objetivo General***

Estudiar procesos de extracción hidrometalúrgicos del elemento estratégico In a partir de un residuo minero-metalúrgico, para ofrecer una fuente alternativa para la obtención de este elemento.

### ***1.1.2. Objetivos Específicos***

- Conocer características fisicoquímicas y mineralógicas de partida del residuo minero-metalúrgico.
- Obtener las condiciones óptimas del proceso de extracción sólido-líquido del In a partir del residuo minero-metalúrgico.
- Obtener las condiciones óptimas del proceso de recuperación explorando dos métodos de extracción que utilizan: (1) disolventes y (2) membranas poliméricas de inclusión.
- De los métodos (1) y (2) proponer uno que ofrezca más beneficios en la obtención de indio a partir del reprocesamiento hidrometalúrgico del residuo.

## ***1.2. Hipótesis***

El elemento estratégico In es un metal de compañía del procesamiento de minerales ricos en Fe, Zn, Cu y Pb, por esta razón y con base en las características de un residuo minero metalúrgico, la extracción y recuperación de indio podrá realizarse mediante los métodos de lixiviación, extracción con disolventes, extracción con membranas poliméricas de inclusión y precipitación selectiva a partir de residuos del procesamiento de Zn; de los cuales la extracción con membranas permitirá reducir la cantidad de extractante [ácido bis (2-etilhexil) fosfórico] y disminuir el uso de disolventes orgánicos.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Los Residuos Mineros

“La minería es una actividad que se caracteriza por su alto volumen de generación de residuos, los cuales pueden constituir un riesgo a la salud y al medio ambiente, en caso de ser manejados de manera inadecuada” (SEMARNAT, 2011). Los procesos de la minería tienen diferentes etapas que generan residuos específicos, como se muestra en la *figura 2.1-1*. Además, los residuos mineros pueden contener elementos potencialmente tóxicos (EPT) que se pueden movilizar en el medio ambiente por aire, suelo, agua y biota, generando ecosistemas perturbados:

- Movilización por aire. “Las partículas susceptibles móviles por corrientes atmosféricas tienen el mayor potencial para el transporte rápido de contaminantes (horas o días) a través del medio ambiente, ya que las masas de aire se mueven a mayor velocidad que las aguas superficiales, las aguas subterráneas y la mayoría de los vectores biológicos. Por otro lado, también pueden desempeñar una función importante en el transporte de contaminantes durante períodos de tiempo más largos (años a décadas) y en escalas espaciales pequeñas (metros a kilómetros)” (Armendáriz Villegas, 2016).
- Movilización por suelo. “Aunque la mayoría de los procesos de transporte en el suelo son inherentemente lentos y limitados en extensión espacial, en tiempos suficientemente largos, los EPT de los residuos mineros pueden ser transportados por el suelo, dando lugar a riesgos para la salud humana y el medio ambiente local” (Weber et al., 1991) (Sheppard, 2005)(Csavina et al., 2012).
- Movilización por agua. “Suele estar confinada en la extensión espacial de los límites de las cuencas hidrográficas, y la mayoría de los contaminantes y los riesgos asociados se concentran generalmente en las zonas ribereñas, los sistemas acuáticos y las aguas subterráneas poco profundas” (Csavinia et al., 2012) (Kolpin et al., 1998).
- Movilización por vectores biológicos. “La afectación está generalmente menos limitada por barreras topográficas que la de procesos de transporte en el suelo, por lo que tiene un mayor potencial para redistribuir los contaminantes en escalas espaciales más allá del entorno local. Aunque el transporte de contaminantes puede ser más lento, ya que requiere de la metabolización de los contaminantes y su posible transferencia por la red trófica, éstos pueden ser extendidos a redes tróficas de áreas remotas gracias a los movimientos migratorios y a la contaminación secundaria y terciaria encontrada por Moore y Luoma” (Arthur & Markham, 1982) (Hope, 1993) (Moore & Luoma, 1990).

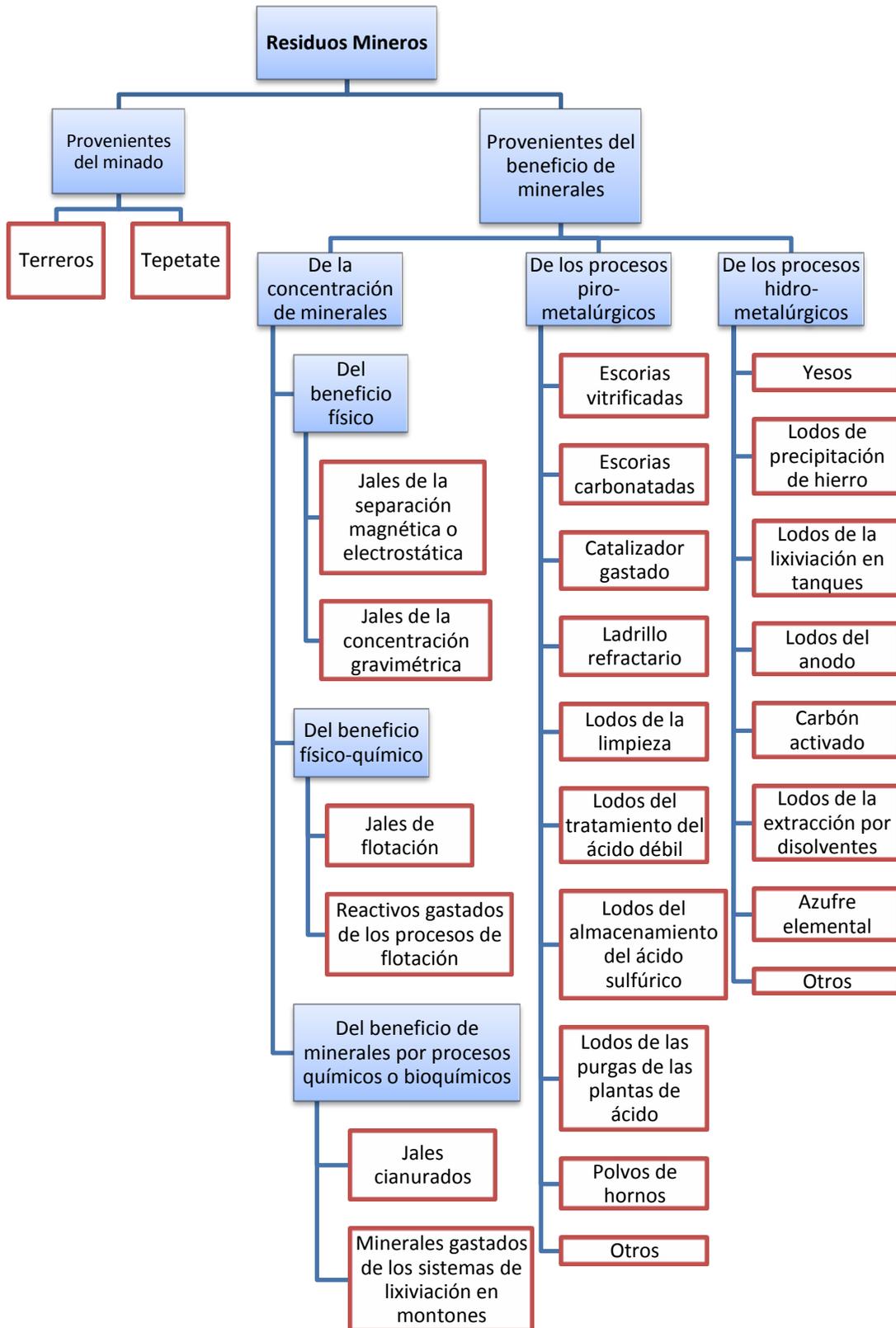


Figura 2.1-1 Clasificación de los residuos mineros (recuadros rojos) en función del proceso que los genera (SEMARNAT, 2011).

Como podemos observar en la *figura 2.1-1* nos encontramos con una gran variedad de residuos con EPT, desde residuos sólidos, líquidos, orgánicos y minerales, sin mencionar las emisiones que generan los procesos metalúrgicos durante el proceso y post proceso, como el caso de los solventes orgánicos. Desde que se inició la implementación de las normas gubernamentales para la disposición correcta de los residuos, al no existir o ser muy costosos los procesos de re-valorización, reciclaje o re-proceso las industrias mineras optaron por la creación de presas o el confinamiento final, donde se inmovilizan los residuos y estabilizan químicamente los EPT. Tomando en cuenta que esta medida es de contención, las normas mexicanas se actualizaron para que las empresas mineras invirtieran en investigar una mejor disposición de sus residuos dejando como última opción el confinamiento final.

### ***2.1.1. Marco Normativo Mexicano***

La magnitud de la generación de residuos en las actividades de extracción y beneficio de minerales, combinadas con un creciente interés en procesos eficientes que tengan menor impacto ambiental, ha inspirado a gobiernos en conjunto con las compañías mineras a crear leyes para la correcta disposición de residuos mineros y con el fin de evitar su movilidad se ha generado interés en la investigación enfocada a la optimización de procesos de extracción, remediación de sitios contaminados y desarrollo de tecnología para el reciclaje y re-proceso.

En México existe un marco normativo dirigido al correcto manejo y disposición de los residuos mineros, principalmente se pueden mencionar los siguientes instrumentos del estado:

- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Medio Ambiente (LGEEPA).
- Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR).
- NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Medio Ambiente (LEGEEPA) es el instrumento de mayor jerarquía en México referente al cuidado del medio ambiente y los ecosistemas. En su capítulo III del título primero se abordan los temas de la Política Ambiental en México y del aprovechamiento sustentable de los elementos naturales, especificando las actividades de exploración y explotación de los recursos no renovables, que en este caso se trata de los yacimientos minerales. En el Artículo 15, la LEGEEPA establece los principios y los instrumentos para garantizar el aprovechamiento sustentable de los recursos naturales en donde se involucran las autoridades, las empresas y las comunidades (Ambrocio Rosales, 2017) (Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, 1988).

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR), clasifica los residuos minero-metalúrgicos como residuos de manejo especial, por ser generados en procesos productivos de grandes generadores y no reunir características de peligrosidad de los residuos sólidos urbanos; esto es, siempre y cuando se encuentren en condiciones que garanticen su estabilidad y no les confieran ninguna característica de peligrosidad. En el título tercero, Artículo 19 se enlista la clasificación de los residuos de manejo especial que incluye a los residuos de las rocas o productos de su descomposición (Ambrocio Rosales, 2017) (Congreso de la Unión, 2003).

En la NOM-157-SEMARNAT-2009, de carácter obligatorio, se establecen los planes de manejo de residuos mineros y metalúrgicos como un instrumento de la política ambiental, para minimizar su generación y maximizar su valorización. En esta norma se establecen especificaciones para formular los planes de manejo de los residuos, los criterios a considerar para su elaboración, definir las etapas que deben cubrir y las formas de manejo (Ambrocio Rosales, 2017) (SEMARNAT, 2011).

La industria minera en México tiene la obligación de cumplir esta normatividad en materia de residuos, sin embargo, debido a que en México las actividades mineras tienen varios cientos de años existe una cantidad desconocida de sitios mineros abandonados con residuos que no fueron dispuestos adecuadamente y que pueden ser re-valorizados, para que su dispersión natural no represente una amenaza para la salud humana y el medio ambiente.

### ***2.1.2. Re-valorización de Residuos Mineros***

“Con objeto de lograr un manejo integral de los residuos mineros, debe considerarse su alto volumen, su capacidad de re-valorización y como última opción, su disposición final” (SEMARNAT, 2011).

“Los procesos de beneficio de minerales no son 100% eficientes, es decir, no todo el metal del mineral que entra al proceso es extraído, cierta porción de éste, por muy pequeña que sea, se queda en ciertos residuos sólidos y líquidos” (EPA, 2000). Algunos de los elementos extraídos como subproductos o no extraídos, por su baja concentración y por el desconocimiento en años pasados de sus importantes aplicaciones tecnológicas, actualmente tienen alta importancia económica (como indio, galio y los elementos del grupo llamado tierras raras) en las naciones productoras de tecnología, como lo son EE.UU., la Unión Europea, Corea del Sur, Japón y China (Macías-Macías K. Y., 2017) (Mudd et al., 2017). Por lo cual se ha buscado re-valorizar los residuos desarrollando procesos eficientes para potenciar la recuperación de dichos elementos. Si en los residuos mineros se encuentran concentraciones de elementos de interés económico, viables para su extracción, tomando en cuenta los precios en el mercado de dichos elementos y el costo medioambiental, podrían re-valorizarse estos residuos, tomando en cuenta que sus procesos de extracción son atractivos ya

que no requieren la explotación y molienda desde el mineral original (Ceniceros Gómez et al., 2018).

Actualmente, hay proyectos donde se re-valorizaron residuos mineros para su reúso, reciclaje y reprocesamiento con el fin de minimizar el impacto ambiental mediante la generación de alternativas al confinamiento final. El reúso de residuos mineros significa ofrecer una nueva aplicación a la totalidad de desechos mineros para un propósito específico sin que estos pasen por ningún re-proceso. El reciclaje, en cambio, extrae nuevos y valiosos recursos, de un uso de los desechos como materia prima y convierte la totalidad de los desechos mineros en un nuevo producto con valor o les da aplicación con algún reprocesamiento. El reprocesamiento del material de desecho es donde el residuo es usado como materia prima para la producción de productos valiosos, como la re-conversión de minerales y metales (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2009).

La investigación sobre la re-valorización de residuos mineros no es nueva. Un reciente estudio realizado por Ceniceros et al. en 2018, reporta el análisis de la concentración de algunos elementos, con riesgo de suministro y elevada importancia económica, se sugiere realizar una investigación del re-procesamiento para la recuperación de elementos que tengan riesgo de bajo suministro e importancia económica y tecnológica mundial conocidos también como 'elementos estratégicos', como el Au, Ga, In y algunos elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, de antiguos relaves y residuos del proceso piro-metalúrgico (Ceniceros Gómez et al., 2018).

## ***2.2. Los Elementos Estratégicos***

Existe una amplia gama de factores que una empresa minera debe considerar y evaluar cuidadosamente durante la determinación de si un mineral o metal en particular vale el esfuerzo económico de extraerlo. Para los principales minerales actualmente esto es rutinario gracias a la adopción de códigos y directrices formales. Sin embargo, existen problemas cuando se trata de metales que normalmente no son objetivo de los proyectos mineros por su poco mercado (por ejemplo, Se y Co), bajo valor (Ag) o son económicamente difíciles de extraer (In, Ge, Ga y Hf) (Mudd et al., 2017). Por ejemplo, el indio a menudo se asocia con depósitos de zinc y generalmente se traslada en los concentrados de Zn, sin embargo para una mina, el valor del indio es generalmente insignificante o muy pequeño y no se reconoce en los precios pagados por los concentrados de Zn. En este caso, al indio a menudo se le denomina metal de compañía (Werner et al., 2017).

Muchos de los metales cada vez más utilizados en la tecnología moderna son metales de compañía, como el indio, galio, telurio, germanio, selenio, cadmio, cobalto, hafnio, renio y los elementos tierras raras referidos como óxidos de tierras raras (OTRs), entre otros. Además, como lo muestra la *figura 2.2-1*, la oferta actual y/o los recursos de muchos de los metales de compañía se concentran en unos pocos países (por ejemplo indio y OTRs en China), lo que genera

inquietudes sobre la seguridad del suministro para continuar apoyando tecnologías civiles y militares modernas, por lo cual se les empezó a denominar comúnmente como “metales críticos” o “elementos estratégicos” debido a su papel crucial en la satisfacción de las necesidades modernas, aunque la definición precisa de criticidad difiere de organización a organización y de país a país (Mudd et al., 2017)(Jowitt, 2015).

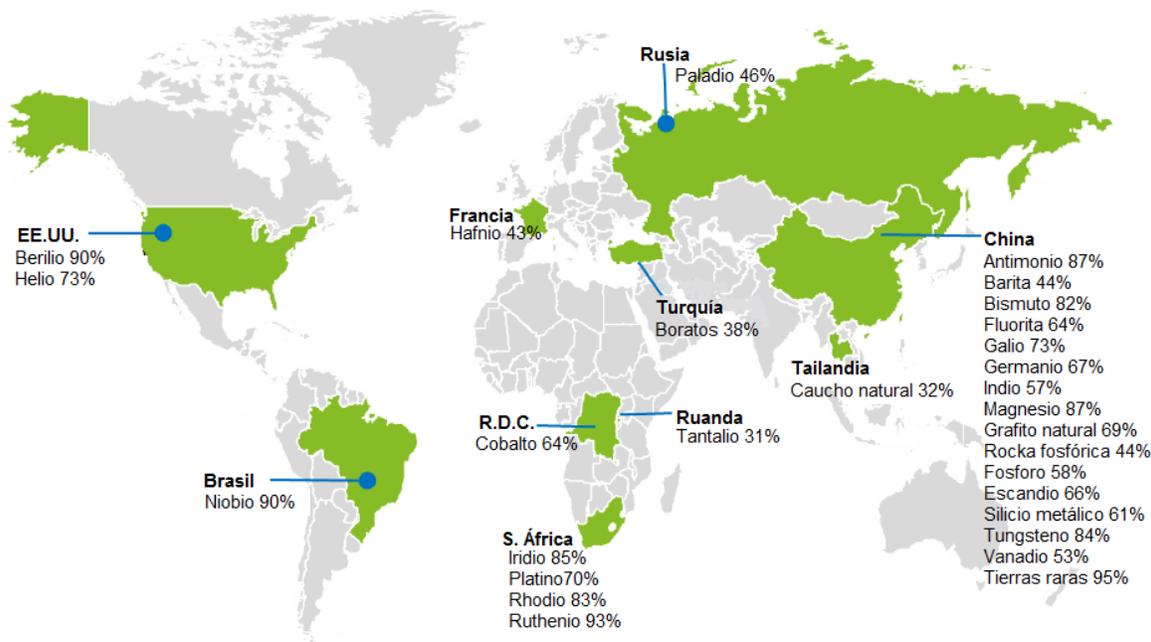


Figura 2.2-1 Países que representan la mayor parte de la oferta global de elementos y/o materiales estratégicos (European Commission, 2017).

### 2.2.1. ¿Qué Elementos son Estratégicos?

Un estudio detallado sobre qué elementos son “críticos o estratégicos” fue realizado por la Unión Europea (UE) en el cual además de elementos incluye materiales como el caucho natural. Para mantener una comparación con otros estudios mantuvieron dos componentes principales que evalúan el nivel de criticidad:

- Importancia económica (IE): “Calculada en función de la importancia de un material, determinado por las aplicaciones de uso final en la UE y el rendimiento de sus sustitutos en estas aplicaciones” (European Commission, 2017).
- Riesgo de suministro (RS): “Se calcula en función de factores que miden el riesgo de una interrupción en el suministro de un material determinado (por ejemplo, la combinación de la oferta y la dependencia de las importaciones, el desempeño de la gobernabilidad medido por los indicadores de gobernanza mundial, las restricciones y acuerdos comerciales, la existencia y la criticidad de sustitutos)” (European Commission, 2017).

Los resultados de este estudio se ilustran en la *figura 2.2-2*; los elementos estratégicos se encuentran en el área sombreada en rojo dentro de la zona de criticidad (riesgo de suministro  $\geq 1$  e importancia económica  $\geq 2.8$ ) del gráfico.

Podemos concluir que los materiales y/o elementos estratégicos, también llamados “critical raw material” en inglés, son aquellos elementos que son considerados de gran importancia para el desarrollo de nuevas tecnologías en el sector industrial y energético.

No hay que perder de vista que los elementos y materiales estratégicos son diferentes de los metales preciosos debido a que estos últimos 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, 2017) (Macías-Macías K. Y., 2017).

### ***2.2.2. Recuperación de Elementos Estratégicos a partir de Residuos***

“La demanda por los elementos estratégicos se ha incrementado y continuará creciendo debido al fuerte crecimiento económico y el creciente interés en la industria de las energías limpias por lo cual las naciones productoras de tecnologías modernas requieren tener una alta disponibilidad de estos elementos” (U.S. Environmental Protection Agency, 2012). Por esta razón se ha puesto más atención en fomentar una cultura del reciclaje de materiales que contengan elementos estratégicos obteniéndolos a partir de residuos electrónicos y mejorando los procesos a partir de los residuos piro-metalúrgicos.

La recuperación de elementos estratégicamente importantes se investiga en conjunto con la reducción de los problemas ambientales. En el distrito minero de Bayan Obo, en la R. P. de China se emplean novedosos procesos de hidrometalurgia para separar y recuperar OTRs, tanto de minerales como de los residuos de la mina, considerados recursos potenciales para reprocesamiento. En el pasado, las eficiencias de recuperación de oro estaban en los rangos de 92-97%. En 2015, la mina AngloGold Ashanti Obuasi reportó la extracción del oro residual de sus relaves. En 2016, La mina True North Gold de Klondex en Manitoba, Canadá, comenzó el proyecto de reprocesamiento de relaves y terreros (Afum et al., 2018) (Mudd et al., 2017). Un proyecto realizado por el departamento geológico francés identificó residuos de minería antiguos con potencial para evaluar la recuperación de metales de estos depósitos con énfasis en los metales críticos para el desarrollo industrial impulsado por la Comisión Europea en 2010 (Guézennec et al., 2013).

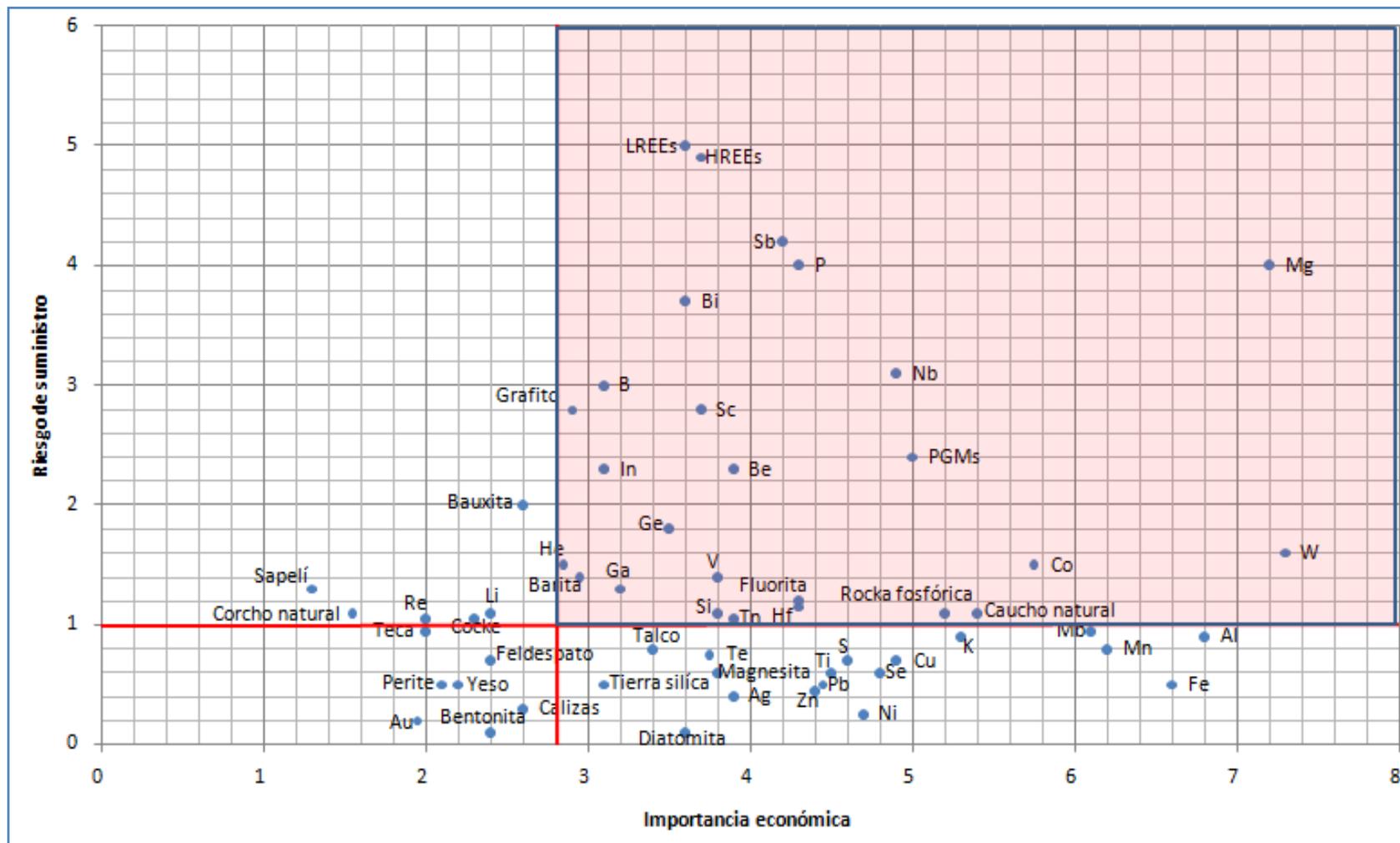


Figura 2.2-2 Elementos y materiales estratégicos, elaboración propia con base en (European Commission, 2017). Nota: Zona de criticidad RS>1 y IE>2.8.

En México, se han desarrollado trabajos a nivel laboratorio, por ejemplo, uno donde se recuperó Ga de relaves de la explotación de hierro, mostrando ser relativamente viable usando un método hidrometalúrgico de extracción por disolventes (Macías-Macías et al., 2019). A su vez se está investigando el proceso de transporte de iones metálicos, como Au e In, a través de membranas poliméricas de inclusión (MPIs), el cual se promueve como un proceso que genera una cantidad considerablemente menor de residuos en comparación con la extracción con disolventes (Garduño et al., 2006) (Rodríguez et al., 2011).

De especial interés en este estudio es indio ya que es vital para la industria electrónica, no hay fuentes primarias de él y se encuentra generalmente en bajas concentraciones (órdenes de partes por millón) en algunos minerales de sulfuro de hierro, zinc, plomo y cobre, de los cuales México es productor (Alfantazi & Moskalyk, 2003) (LANL, 2019). El desarrollo de procesos para la extracción de dicho elemento se ha enfocado en la optimización de los procesos empleando menos insumos, buscando concentrarlo y obtener los tiempos precisos para cada paso del proceso.

### ***2.2.3. El Elemento Estratégico Indio***

En 1863, los químicos Ferdinand Reich y Hieronymous Richter, en la Escuela de Minas de Freiberg, Alemania, durante un estudio de caracterización de metales por espectrometría de flama, encontraron un metal que emitía una línea azul brillante que no coincidía con ningún elemento conocido, plantearon la hipótesis de que un elemento nuevo estaba presente en los minerales y lo nombraron 'indio', por el color índigo visto en su espectro. Su primera presentación fue en la Exposición Mundial de 1867 en París (Schwarz-Schampera & Herzing, 2002).

El indio, número atómico 49, es uno de los elementos menos abundantes, con una concentración media de 56 ppb en la corteza terrestre (Rudnick & Gao, 2014). El indio es suave y maleable, similar al galio, con un punto de fusión bajo (156.60 °C). El indio tiene un isótopo estable, In<sub>113</sub>; sin embargo, el 95.7% de todo el indio en la tierra es In<sub>115</sub>, que tiene una vida media de  $4.41 \times 10^{14}$  años y su estado de oxidación más estable es +3 (Alfantazi & Moskalyk, 2003).

La mayor parte del indio en el mercado se obtiene como un subproducto del refinamiento del zinc. La concentración de indio en diferentes depósitos minerales de Zn varía entre 1 y 100 ppm, que es ligeramente más abundante que la plata o mercurio (Pradhan et al., 2018). El proceso de refinación de Zn enriquece el contenido de In en su subproducto sólido, que se utiliza como el principal recurso mineral del indio. Además de los de zinc, el indio también se puede recuperar a partir de minerales de estaño, cobre, hierro y plomo (Tolcin, 2016) (Pradhan et al., 2018).

“Desde 1985, el consumo de indio ha crecido a una tasa del 2000%” (Tolcin, 2016). Como resultado, los suministros minerales primarios de indio son cada vez más insuficientes para satisfacer la gran demanda y se han generado preocupaciones importantes sobre los riesgos de suministro que se relacionan

principalmente con el dominio de China en el mercado de indio y su historial de imponer restricciones a la exportación (Werner et al., 2017) (Candelise et al., 2012).

El indio se usa ampliamente hoy en día en paneles solares, pantallas de cristal líquido (LCD) y pantallas táctiles. El 84% del consumo mundial de indio es como ITO, la mayoría del cual se utiliza en pantallas planas. El ITO es una mezcla de 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10% de  $\text{SnO}_2$ . El ITO se considera un conductor transparente *premium*, ya que tiene una conductividad y transparencia superior a otros, además de mayor estabilidad y maleabilidad para formar circuitos laminares transparentes. El ITO tiene un intervalo de banda de 3.5 a 3.7 eV. La energía más alta que puede tener la luz visible es 3.2 eV, lo que hace que este material sea transparente. Su conductividad se deriva de la presencia de estaño, que proporciona electrones que transportan la carga a la banda de conducción (Werner et al., 2017). Debido a sus propiedades de material únicas que son perfectas para el desarrollo de pantallas táctiles el ITO es el semiconductor más utilizado en la industria de teléfonos inteligentes, tabletas, computadoras y televisores modernos.

“Los precios del óxido de indio han fluctuado entre \$300 y \$800 US dólares/kilogramo en la última década, esto sin restricciones de suministro” (Habib, 2015) (Werner et al., 2017).

Los especialistas en tecnología de materiales y los expertos de la industria están buscando formas más eficientes de usar el indio y desarrollar alternativas más sostenibles. En un estudio, Graedel et al. (2015) desarrollaron una escala por la cual los metales pueden clasificarse por su sustituibilidad, donde 0 es altamente sustituible y 100 es completamente insustituible. El indio obtuvo una puntuación de 60, lo que sugiere que habría desafíos técnicos para reemplazarlo por sus usos finales, particularmente es difícil hacerlo sin una pérdida de funcionalidad y rendimiento lo que es contrario a lo que la innovación tecnológica busca (Graedel et al., 2015) (Werner et al., 2017).

Por lo anterior, en países en desarrollo y tradicionalmente mineros como lo es México, es importante aprovechar el potencial de los recursos con elementos estratégicos para impulsar la investigación y desarrollo de procesos de extracción a partir de residuos del proceso de refinado de metales primarios y a partir de desechos electrónicos (Werner et al., 2017).

### ***2.3. Metalurgia Extractiva***

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. La metalurgia extractiva se divide en 3 disciplinas diferentes según el tipo de método que se utilice; cuando se llevan a cabo operaciones de disolución de metales en líquido, tanto acuosos como orgánicos se llama hidrometalurgia, cuando se hace uso de altas temperaturas en seco para fundir los metales, se llama pirometalurgia y cuando se utiliza energía eléctrica para la producción, tratamiento y/o refinado de metales se llama

electrometalurgia (Domic-Mihovilovic, 2001) (Ballester et al., 2000) (Macías-Macías K. Y., 2017).

Hasta la fecha, se han publicado varios artículos en relación con la metalurgia extractiva del indio. En general debido a que es un metal de compañía su proceso lleva más operaciones que un metal como hierro o zinc que se encuentran en mayores concentraciones. Es común que los procesos de extracción y refinado de indio impliquen las tres disciplinas de la metalurgia extractiva, por ejemplo, en una refinería de zinc en Akita, Japón, propiedad de Mitsubishi desarrollaron un proceso de extracción de indio a partir de un residuo de una refinería de zinc, el residuo contenía 120 ppm de indio; primero elevaron la temperatura para realizar un tostado de sulfonación seguido de una lixiviación con ácido sulfúrico para obtener un lixiviado con 50 a 70 mg/L de indio, después usaron carbonato de calcio para neutralizar y precipitar indio en dos etapas, posteriormente lo disolvieron en menor volumen obteniendo un concentrado de 2 g/L de indio, para usar extracción con solventes y concentrar a 20-30 g/L, aquí emplearon la operación de electrodeposición para obtener indio metálico 99.99% de pureza. Por lo tanto, los altos costos de indio en el mercado no solo se justifican por su alta demanda sino también por lo complejo que es extraerlo y purificarlo (Alfantazi & Moskalyk, 2003) (Felix, 1990) (Mitsubishi Metal Corporation, 1984) (Mudd et al., 2017).

Dado que para la electrometalurgia se emplean disoluciones concentradas (>20 g/L de Indio) (Mitsubishi Metal Corporation, 1984)(Alfantazi & Moskalyk, 2003) y la pirometalurgia utiliza el mineral altamente concentrado (ej. hierro de hematita, 40-70% m/m), los procesos de extracción y concentración en disoluciones de baja concentración de indio (<20 g/L) emplean los métodos de la hidrometalurgia previo a la etapa de electrometalurgia.

### ***2.3.1. Hidrometalurgia***

“Las técnicas hidrometalúrgicas han surgido como una tecnología potencial en la metalurgia extractiva. En todo el mundo, muchos investigadores están explorando los experimentos en diferentes procesos hidrometalúrgicos, incluida la lixiviación, la extracción con disolventes, la adsorción y la precipitación húmeda para la recuperación de metales de minerales, concentrados y desechos” (Pradhan et al., 2018).

En general, en la hidrometalurgia se desarrollan 3 etapas fisicoquímicas (Domic-Mihovilovic, 2001) (Macías-Macías K. Y., 2017):

1. Lixiviación o disolución selectiva del metal de interés desde los minerales o residuos que los contienen.

En esta etapa intervienen el material sólido de origen y un 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 (Domic-Mihovilovic, 2001).

2. Extracción y refinación de los elementos de interés disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos.

Esta etapa comprende los procesos de adsorción, extracción y concentración del metal de interés. En esta operación se emplea un compuesto afín a formar complejos; por ejemplo, el indio dependiendo la tecnología que se haya determinado emplear puede estar disuelto en solventes orgánicos, en resinas tanto sólidas como líquidas o en polímeros de soporte.

3. Precipitación o recuperación selectiva de los metales disueltos en el medio acuoso.

En esta etapa se puede elegir entre varios métodos, como cristalización, cementación, precipitación por control de pH y electrodeposición. Este último es el más empleado para el refino de indio y es parte de los procesos de la electrometalurgia, en los que un metal se disuelve desde un ánodo y el indio precipita en el cátodo por medio de su reducción (Domic-Mihovilovic, 2001) (Alfantazi & Moskalyk, 2003).

En este trabajo estas operaciones se estudiaron para la extracción de indio a partir de un residuo piro-metalúrgico, comparando además dos métodos de recuperación, extracción con disolventes y extracción con membranas poliméricas de inclusión (MPIs), como se muestra en la *figura 2.3-1*. Cada operación individual será analizada en este capítulo.

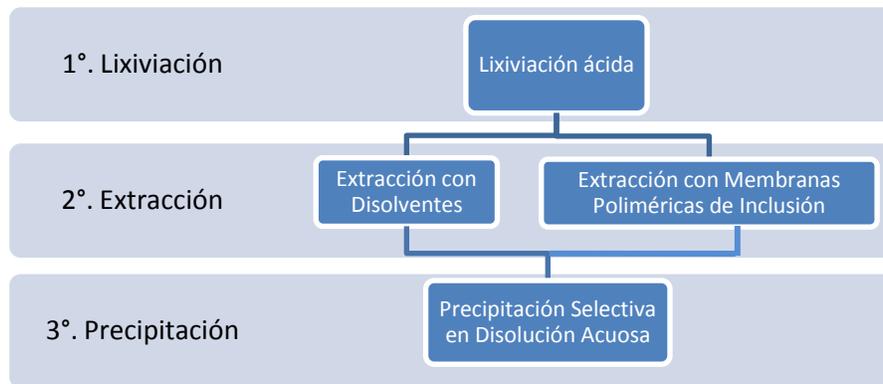


Figura 2.3-1 Etapas de la hidrometalurgia analizadas en este trabajo.

### 2.3.1.1. Extracción sólido-líquido por lixiviación ácida

La lixiviación o también llamada disolución selectiva de metales es una etapa en la que intervienen el material sólido de origen y un agente lixivante en disolución acuosa, además del uso de un agente oxidante o reductor, el mismo lixivante puede tener alguna de estas propiedades o contener una sustancia que la contenga. Al pasar el agente lixivante por el sólido pulverizado se produce la disolución de uno o más componentes solubles del sólido. La lixiviación de metales como indio ha sido ampliamente estudiada y ácido sulfúrico en bajas

concentraciones ( $\approx 1M$ ) es comúnmente empleado como agente de lixiviación (Domic-Mihovilovic, 2001).

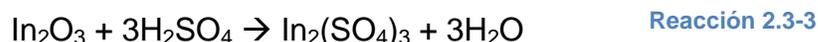
Existen diferentes tipos de lixiviación, ésta puede ser ácida, en medio alcalino o incluso sólo con agua. Pueden emplearse agentes oxidantes, reductores y hasta complejantes para facilitar la solubilidad de las especies de interés. Si se utiliza un lixivante lo suficientemente selectivo es posible tratar minerales de leyes cada vez más bajas en forma directa y eficiente (Simpson, 2003) (Domic-Mihovilovic, 2001).

Las técnicas de lixiviación van precedidas por un análisis cuantitativo de la concentración total del elemento de interés para que esta sea el objetivo si se busca una extracción completa. Comúnmente la interacción entre muestra y lixivante puede ser por percolación o por agitación. 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).

Como por lo general las lixivaciones que se llevan a cabo no son lo suficientemente selectivas, no es común que se determinen factores de separación entre el elemento de interés y los elementos co-extraídos. Para que un proceso de lixiviación sea exitoso es esencial que el metal de interés sea extraído y concentrado en mayor porcentaje y menor volumen respectivamente. Para esto el elemento de interés debe ser 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).

### ***Lixivantes ácidos***

El indio es estable en el estado de oxidación +3 como se mencionó anteriormente y después de los procesos de pirólisis su forma más común es óxido de indio ( $In_2O_3$ ), independientemente de los minerales primarios. Esta forma se puede disolver fácilmente en medio ácido ( $HCl$  y/o  $H_2SO_4$ ) de acuerdo con las reacciones de lixiviación ácida 2.3.-1, 2.3-2 y 2.3-3 propuestas en la bibliografía (Li et al., 2009) (Rocchetti et al., 2016) (Ruan et al., 2012) (Silveira et al., 2015).



El ácido clorhídrico es un ácido fuerte completamente dissociado y tiene una constante de disociación grande ( $K_a$ ). El  $HCl$  disocia o disuelve fácilmente a una gran cantidad de óxidos metálicos. Al final de la lixiviación los efluentes ácidos pueden ser neutralizados con cáusticos para producir cloruros de sodio ambientalmente aceptables. Hay varios reportes donde se emplea  $HCl$  en

procesos de lixiviación, por ejemplo, para la extracción de indio a partir de pantallas LCD. La ventaja de HCl es que apenas requiere un proceso de pre-tratamiento antes de la lixiviación y su producción y uso no produce compuestos que sean dañinos al ambiente a diferencia de la lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Werner et al., 2017) (Rocchetti et al., 2016).

El ácido sulfúrico es un fuerte donante de protones y es el más empleado en la industria de la hidrometalurgia. Si bien su costo es menor que el de los otros ácidos inorgánicos, este durante su producción genera óxido de azufre (VI) o trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>), el cual es el principal agente de la lluvia ácida. El uso de este ácido da una desventaja adicional pues durante su dilución reacciona violentamente con agua, pre-tratamiento que es requerido para reducir los costos de su uso (Pradhan et al., 2018).

Al ser el indio un metal importante en la economía mundial, incluso un metal de reserva, los costos del empleo de uno u otro lixiviante pueden ser justificados con los objetivos específicos de cada investigación y optimizando los volúmenes empleados.

### **2.3.1.2. Recuperación por extracción con disolventes**

Los métodos de recuperación por extracción con disolventes han sido ampliamente estudiados y comúnmente se emplea previo al método de electrodeposición o precipitación. La recuperación de uno o más elementos por extracción con disolventes, también llamada extracción líquido-líquido, se basa en una transferencia selectiva de los elementos en un sistema de equilibrio conformado por dos fases líquidas, una acuosa y otra orgánica. En general, la fase acuosa, también llamada fase de alimentación, es la que contiene los elementos a recuperar (lixiviado) y la fase orgánica es un disolvente que consiste en un solvente orgánico, también llamado agente diluyente, que contiene un reactivo de extracción (agente extractante) y si se determina necesario, un agente modificador que facilite las condiciones de operación durante la extracción (dos Santos Benedetto, 1999).

La técnica de extracción con disolventes ha sido ampliamente utilizada en el tratamiento hidrometalúrgico de disoluciones acuosas para la separación y recuperación de metales presentes en estas disoluciones. Esta técnica consiste en hacer contacto, y aplicar agitación por un tiempo determinado, entre la fase orgánica y la disolución acuosa, una vez establecido el contacto el soluto se difunde a través de la película adyacente a la interfaz de la disolución de alimentación hacia la fase orgánica. Posteriormente, buscando alcanzar el equilibrio, se deja de agitar para que se dé la separación por diferencia de polaridad y densidad de las dos fases líquidas resultantes. Un proceso de extracción completo incorpora otras operaciones, como la re-extracción para recuperar de la fase orgánica las especies extraídas y regenerar el disolvente de extracción, la *figura 2.3-2* ilustra los pasos de esta técnica de extracción (Simpson, 2003) (Xingbin et al., 2015).

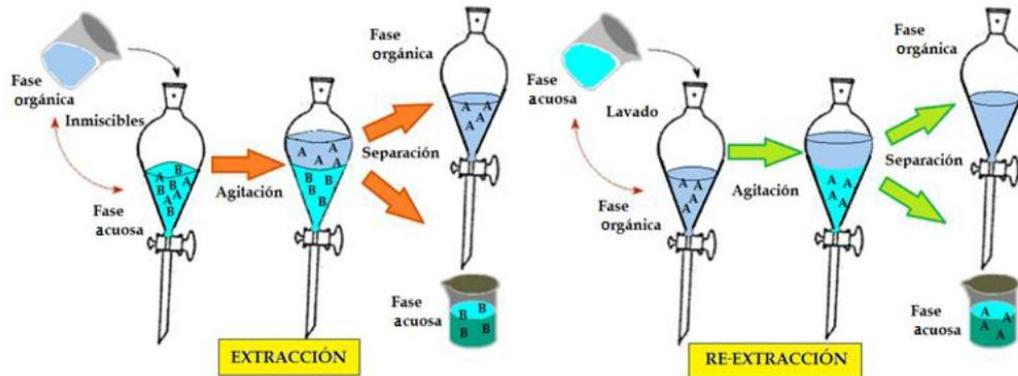


Figura 2.3-2 Proceso de extracción y re-extracción con disolventes (PUCV, 2013)  
(Macías-Macías K. Y., 2017)

Como técnica, la extracción con disolventes tiene muchas ventajas y, en el caso de la purificación de metales, sirve para eliminar las impurezas deseadas, concentrar los metales de interés hasta un punto donde el procesamiento adicional es rentable y para la conversión de metales en formas que simplifican su posterior recuperación. Desde un punto de vista operativo, dado que es un circuito líquido, es fácil de manejar y permite procesar grandes volúmenes. Durante el proceso se deben controlar algunos factores como el pH, la relación entre los volúmenes de las fases, la velocidad de agitación, la formación de emulsiones y la concentración del agente extractante (dos Santos Benedetto, 1999) (Treybal, 1988).

### **Agentes diluyentes**

El diluyente, es una sustancia orgánica inmiscible en agua, en la que se encuentra disuelto el agente extractante. Como agentes diluyentes se pueden utilizar sustancias no-polares como benceno, hexano, queroseno, etc. 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).

En sustancias como los solventes orgánicos el valor de la constante dieléctrica define el grado de polarización eléctrica de dicha sustancia cuando ésta se somete a un campo eléctrico exterior. Además, su valor es afectado por muchos factores, como el peso molecular, la forma de la molécula, la dirección de sus enlaces (geometría de la molécula) o el tipo de interacciones que presente. La *tabla 2.3-1* nos muestra el valor de la constante dieléctrica para varios solventes orgánicos que pueden emplearse como agentes diluyentes en la extracción líquido-líquido (Simpson, 2003).

Para la extracción de indio tradicionalmente se ha empleado queroseno como agente diluyente, y se ha comprobado la influencia de su baja permitividad eléctrica, también llamada constante dieléctrica, como una propiedad que favorece la extracción de cationes metálicos (Macías-Macías K. Y., 2017).

Tabla 2.3-1 Agentes diluyentes empleados en la extracción con disolventes (Rydberg et al., 2004).

<b>Diluyente</b>	<b>Constante dieléctrica (<math>\epsilon</math>)</b> $C^2 / (N \cdot m^2)$
Hexano	2.0
Benceno	2.3
Tolueno	2.4
Queroseno	1.8

Un inconveniente de la extracción por disolventes es que a veces es un proceso potencialmente contaminante, debido a la implicación de los disolventes orgánicos. Una sustitución y/o disminución progresiva del uso de los disolventes más tóxicos sería una importante contribución a una mejor gestión de los residuos industriales (Macías-Macías K. Y., 2017).

### **Agentes extractantes**

El agente extractante es un compuesto orgánico que tiene uno o varios grupos funcionales que son capaces de interactuar o reaccionar químicamente con la especie en particular de la fase acuosa. Es la parte clave para que una extracción tenga éxito, por lo que es necesario que cumpla con la mayoría de las siguientes características (Macías-Macías K. Y., 2017) (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.
- Propiedades físicas adecuadas para la transferencia de masa y separación de fases, como densidad o viscosidad.
- Tener facilidad de regeneración en la re-extracción.
- Baja toxicidad e inflamabilidad.
- Accesible y económico.

Una manera de clasificar a los extractantes orgánicos está basada en el tipo de reacción de extracción que presentan. Al respecto se pueden distinguir los agentes extractantes catiónicos (ácidos), aniónicos (básicos), de formación de quelatos y solvatación (neutros) (Gupta, 2003) (Macías-Macías K. Y., 2017) (Simpson, 2003), los cuales se revisan a continuación.

- *Ácidos Reactivos: Formación de especies complejo neutras*

Estos agentes incluyen dos clases, clasificadas como extractores ácidos y agentes quelantes, pero ambos deben ser insolubles en agua. Los extractores ácidos extraen el metal a través del mecanismo de intercambio catiónico, en el cual el ion hidrógeno del extractor es remplazado por el ion metálico. Los quelantes son aquellos extractores que contienen grupos donantes capaces de formar complejos con el ion metálico (Pavia, 2001).

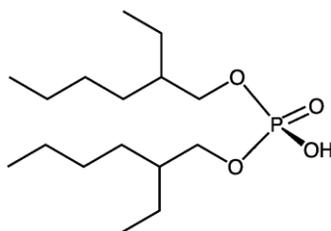
a) Extractantes tipo ácidos de intercambio catiónico

Desde un punto de vista tecnológico, los agentes de extracción para In (III) de tipo ácido son los más usados por lo que han sido profundamente explorados. Se han desarrollado diversos esquemas para la recuperación de iones metálicos a partir de disoluciones ácidas en presencia de varios otros contaminantes metálicos y están fácilmente disponibles (Pavia, 2001).

Los principales logros obtenidos en la extracción de indio por este tipo de ligantes orgánicos se resumen en la *tabla 2.3-2*, en la que las características tales como la composición general de la solución acuosa, y los datos de selectividad, siempre que hayan sido determinados también se indican (Pavia, 2001).

El más versátil de los ácidos fosfóricos es el ácido di (2-etilhexil) fosfórico (D2HEPA). Este ha sido llamado un extractor universal. Aunque es una calificación muy alta, ciertamente está cerca de serlo. El uso de este reactivo está fechado desde 1949. Se ha utilizado comercialmente para la extracción de varios metales como uranio, cobalto, níquel, zinc, berilio, vanadio, galio, indio, itrio, tierras raras y otros metales (dos Santos Benedetto, 1999).

La estructura química de D2HEPA se puede presentar en su forma ácida, *figura 2.3-3*.



**Figura 2.3-3 Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2HEPA).**

Un análisis de los datos de distribución y aplicación de espectroscopias de IR y  $^1\text{H}$  RMN a extractos orgánicos de ácido 2-etilhexil fosfórico en queroseno, después de la extracción de In (III) a partir de ácido sulfúrico y nítrico, permitió la propuesta de la *reacción 2.3-4* como esquema general para la extracción de iones metálicos (Sato T. J., 1975) (Sato & Sato, 1992):

**Reacción 2.3-4**

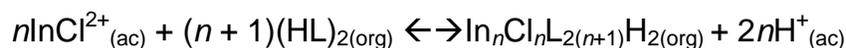


Tabla 2.3-2 Extractantes tipo ácidos de intercambio iónico usados (Pavia, 2001).

<b>Extractante</b>	<b>Fase de alimentación</b>	<b>Fase de re-extracción</b>	<b>Comentarios adicionales</b>
Ácidos grasos saturados	Disoluciones residuales de una refinería de Zn y Pb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o HCl a pH 3-5	Fe(III), Ga, Sn fueron co-extraídos; se empleó queroseno como diluyente. Referencia: (Abe, 1974)
Versatic 10 (ácido carboxílico)	Residuo tratado de Zn en solución acuosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	In, Ga fueron recobrados selectivamente. Referencia: (Abe, 1982)
D2HEPA	Residuo líquido de ácido sulfúrico de una planta procesadora de Zn	--	Fe(III) fue co-extraído, pero se obtuvo un buen factor de separación In/Fe(III). Referencia: (Naik & Dhadke, 1999) (Fortes et al., 1999) (Benedetto et al., 1999)
D2HEPA	Ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico	Ácido clorhídrico y fosfórico	Buenos factores de separación con respecto de Fe(III), Zn y Al; el Indio se separó eficientemente de As y Ge. Referencia: (Cornea & Segarceanu, 1984) (Sato T. J., 1975)

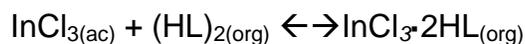
En la *reacción 2.3-4*,  $n$  es mayor o igual a 1 y (HL)<sub>2</sub> representa una especie D2HEPA dimérica en el diluyente orgánico. Por otra parte, la *reacción 2.3-5* describe mejor los datos experimentales obtenidos cuando la extracción de In (III) se lleva a cabo a partir de un medio de ácido clorhídrico de baja acidez. Al igual que en la *reacción 2.3-4* se considera la posibilidad de la formación de especies poliméricas a altas relaciones de carga (Sato & Sato, 1992):

**Reacción 2.3-5**



Además, para mayores concentraciones de cloruros, el equilibrio de extracción parece proceder de una reacción que implica la solvatación de InCl<sub>3</sub> (Sato & Sato, 1992), como se muestra en la *reacción 2.3-6*:

**Reacción 2.3-6**



El efecto en la eficiencia dependiendo de la clase de disolución acuosa ácida utilizada en la extracción de In(III) por D2HEPA sigue el orden HNO<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HCl a baja acidez acuosa, pero este orden se invierte para acidez superior (Sato & Sato, 1992). Este comportamiento puede ser intrínsecamente relacionado con el hecho de que puede producirse una competencia entre el ion In<sup>+3</sup> predominante a altas concentraciones de ácidos nítrico y sulfúrico, y InCl<sub>3</sub> predominante en altas concentraciones de HCl. Por lo tanto, la especie neutra

$\text{InCl}_3$  puede tener mayor afinidad a D2HEPA y así ser responsable de un aumento en la extracción de In(III) cuando se usan concentraciones de hasta 5M de HCl (Pavia, 2001).

*b) Extractantes tipo ácido-quelantes*

Las estructuras de los compuestos orgánicos más relevantes que actúan a través de una reacción de tipo quelante se presentan en la *tabla 2.3-3*.

El 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-hidroxi-pirazol demostró ser el agente de extracción más eficiente para In (III) entre los ensayados. Los complejos con In(III) y un bis-derivado de este tipo, por ejemplo, bis (1-fenil-3-metil-5-hidroxipirazol-4-oil) octano, también se han preparado y tentativamente descrito mediante el uso de técnicas espectroscópicas tales como IR y  $^1\text{H}$  RMN (Pavia, 2001) (Tayeb et al., 1991).

- *Reactivos solvatantes: formación de especies de solvatación*

Se caracterizan por la presencia de un átomo de oxígeno que comparte un par de electrones a través de los cuales se produce un mecanismo de solvatación. Hay dos tipos principales de enlaces: enlace a través de un átomo de fósforo ( $\text{P}=\text{O}$ ) o un átomo de carbono ( $\text{C}=\text{O}$ ) (Pavia, 2001).

Se basa en la solvatación de moléculas neutras complejas o inorgánicas formadas por el extractante (electrón donador). Por solvatación se incrementa la solubilidad de las especies inorgánicas. Esta clase incluye éteres, ésteres, alcoholes y cetonas. El tri-n-butilfosfato (TBP) es un ejemplo con una amplia aplicación industrial (dos Santos Benedetto, 1999).

**Tabla 2.3-3 Extractantes quelatos tipo ácidos usados para la extracción de indio (Pavia, 2001).**

<b>Extractante</b>	<b>Fase de alimentación</b>	<b>Comentarios adicionales</b>
1-fenil-3-metil-4-acil-5-hidroxi-pirazoles	Ácidos perclórico o perclorato de sodio	Mezcla sinérgica con TBP, TOPO, MIBK, etc. Referencia: (Brunette et al., 1985) (Brunette et al., 1982) (Navrátil & Malach, 1978)
Derivados de Hidroxioxima, como LIX63, 984 o 973N	HCl, amortiguadores en sulfatos	LIX984 separa selectivamente Indio de Zn y Pb. Referencia: (Alguacil, 1999), (Sato et al., 1989) (Rodriguez de San Miguel et al., 1997) (Biswas & Basu, 1999)
N-alquil-carbonil-N-fenil-hidroxil aminas	--	Separación de In, Ga y Al. Referencia: (Haraguchi et al., 1999)

El TBP, el óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), y la metil-isobutilcetona (MIBK) son los extractantes de solvatación más conocidos, se utilizan con frecuencia para la extracción de varios iones metálicos, incluyendo In(III). La *tabla 2.3-4* presenta un resumen de los sistemas más relevantes de extracción por disolventes desarrollados para la recuperación de indio que implican extractantes de solvatación (Pavia, 2001).

- *Extractantes básicos: Formación de pares-iónicos*

Entre estos se encuentran principalmente aminas de alto peso molecular. El uso de aminas como extractante depende esencialmente de la capacidad del ion metálico para formar especies aniónicas en la fase acuosa, ya que las aminas extraen mediante un proceso de intercambio aniónico (dos Santos Benedetto, 1999) (Pavia, 2001).

Las estructuras de varias aminas han sido probadas por diversos investigadores para la extracción de In (III) con resultados favorables, por ejemplo, tri-n-octilamina (Nelson et al., 1965) (Fischer et al., 1977) (Aguilar M. , 1975), tri-iso-octilamina (Maydan & Marcus, 1963) (Good & Holland, 1964) (Mirza et al., 1967) y tri-n-hexilamina (Good & Holland, 1964). También se han investigado mezclas comerciales de aminas terciarias como Adogen 364 (Rodriguez de San Miguel et al., 1995) (Rodriguez de San Miguel et al., 1996).

**Tabla 2.3-4 Extractantes del tipo solvatantes usados para la extracción de indio (Pavia, 2001).**

<b>Extractante</b>	<b>Fase de alimentación</b>	<b>Fase de re-extracción</b>	<b>Comentarios adicionales</b>
Tri-n-butyl fosfato (TBP)	HCl	HCl	Factor de separación: Sn/In = 100; interferencia de varios iones; membrana líquida soportada Referencia: (Golinski, 1971) (Golinski, 1972) (Le Quesne & Fossi, 1989) (Sato et al., 1996) (Fujinawa et al., 1989)
Óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO)	HCl	--	Estudios de IR y NMR, Referencia: (De & Sen, 1967) (Bao et al., 1987) (Brunette et al., 1985) (Navrátil et al., 1981).

Las sales de amonio también se han usado ampliamente como extractantes de In (III); ejemplos de estos son cloruro de tetra-n-butilamonio (Navrátil et al., 1981), haluro de n-hexilamonio (cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato) (Irving & Damodaran, 1970), Aliquat 336 (Good & Srivastava, 1965) y Aliquat (R) -336 (Rajesh & Subramanian, 1999) (Pavia, 2001).

Al tener una investigación robusta y una gran cantidad de agentes de extracción orgánicos, el conocimiento adquirido se puede aplicar a variaciones

para desarrollar nuevos métodos de extracción. Aprovechando que varios de los compuestos más empleados tienen propiedades que permiten el desarrollo de resinas de intercambio y membranas líquidas, como D2HEPA (Xiaorong et al., 2017) (Yueh-Hsien et al., 2017), estas variaciones pueden hacer económicamente viable la extracción de metales.

### **Equilibrio de extracción líquido-líquido**

El equilibrio de extracción líquido-líquido se basa en la ley de distribución que establece que a una temperatura determinada un soluto se distribuye entre dos disolventes esencialmente inmiscibles, de tal forma que la relación de las concentraciones del soluto en las dos fases es constante. El parámetro de coeficiente de distribución,  $D_M$ , permite describir los equilibrios.  $D_M$  está definido por la ecuación 2.3-1 (Ringbom, 1979).

$$D_M = \frac{[Metal]_{org\ \acute{a}nica}}{[Metal]_{acuosa}} \quad \text{Ecuación 2.3-1}$$

Esta definición no es termodinámicamente rigurosa, ya que en ella se utilizan concentraciones (normalmente moles por litro) en lugar de actividades. Sin embargo, en disoluciones no demasiado concentradas, las actividades de las moléculas no cargadas son aproximadamente iguales a sus concentraciones molares (Ringbom, 1979). Mientras mayor sea el valor de  $D_M$  en el equilibrio, mayor será la extracción del metal en la fase orgánica (Gupta, 2003).

Otros factores para la evaluación del proceso de extracción son los porcentajes de extracción, re-extracción y el factor de separación. El porcentaje de extracción, ecuación 2.3-2, también conocido como *factor de recuperación*, representa la eficiencia o el rendimiento de la extracción de la fase orgánica al lixiviado inicial y es representado por el cociente entre la masa del analito extraída en la fase orgánica,  $m_{org}$ , y la masa en la fase acuosa de alimentación,  $m_{ac. alimentación}$  (Valcárcel-Cases & Gómez-Hens, 1988).

$$\%E = \frac{m_{org\ \acute{a}nica}}{m_{acuosa}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.3-2}$$

Así, al multiplicar por 100, la ecuación 2.3-2 expresa con un porcentaje la cantidad de soluto que se extrajo a la fase orgánica. Mientras que el porcentaje de re-extracción (%stripping), %S, expresará el siguiente paso del proceso de extracción, es decir la cantidad de soluto que extrae la fase orgánica. El %S se obtiene mediante la ecuación 2.3-3 (Cáseres-Arenas, 2007) (Gupta, 2003).

$$\%S = \frac{m_{ac.\ re-extracci\ \acute{o}n}}{m_{org.}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.3-3}$$

El *factor de separación*, ecuación 2.3-4, es la relación entre el coeficiente de distribución de un elemento de interés,  $D_A$  y el coeficiente de distribución de otro elemento,  $D_B$ , presente en el mismo proceso y es recomendable obtenerlo para los elementos mayoritarios en la fase acuosa de alimentación ya que es el que nos indicará la selectividad del extractante en las condiciones del proceso establecidas (Cáseres-Arenas, 2007) (Gupta, 2003).

$$FS_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad \text{Ecuación 2.3-4}$$

En la práctica, sin embargo, para conseguir las simplificaciones anteriores hay que tener buen conocimiento de los factores físicos que afectan el que las fases lleguen al equilibrio, como lo son el tiempo y la temperatura real al que se separan las fases (Ringbom, 1979).

El que una extracción sea más o menos completa depende no sólo de  $D_M$ , sino también de los volúmenes de las fases ( $V_{ac.}$ ,  $V_{org.}$  y  $V_{ac. re-ext.}$ ) y del número de extracciones llevadas a cabo. Como límites aproximados una extracción puede considerarse nula si se obtiene el valor  $D_M < 10^{-2}$ . En cambio, un  $D_M > 10$ , el porcentaje extraído en la fase orgánica es  $>90\%$  siempre y cuando se tengan volúmenes iguales de fase orgánica y acuosa. Desde luego, la extracción resultará siempre mucho más completa si se lleva a cabo más de una operación de extracción; por otro lado, si el valor de  $D_M$  se halla justamente por debajo de  $10^3$ , bastará a menudo con un cambio en la concentración del reactivo o en los volúmenes relativos de las fases para que la extracción pueda obtenerse adecuadamente (Valcárcel-Cases & Gómez-Hens, 1988) (Ringbom, 1979).

### **2.3.1.3. Recuperación por extracción con membranas poliméricas de inclusión (MPIs).**

El número de artículos de investigación del uso de MPIs para diferentes aplicaciones ha crecido de manera exponencial desde hace veinte años, se ha demostrado que las MPIs son una opción económica y ambientalmente viable para el transporte de iones metálicos. A pesar de que la extracción por disolventes está más ampliamente investigada, el método de extracción con membranas poliméricas de inclusión no es nuevo para la extracción de indio e incluso se han reportado variantes del proceso obteniendo porcentajes de recobro superiores al 90%.

Las MPIs son una barrera física que separa dos fases (generalmente líquidas) permeables o semipermeables a distintas especies químicas. Generalmente las MPIs, para el transporte de iones metálicos, se elaboran mezclando en agitación tres componentes (Almeida et al., 2012) (Almeida et al., 2017):

- 1.- *Polímero*: Dará resistencia estructural, además el grosor de la membrana depende principalmente de este componente.
- 2.- *Extractante o acarreador*. Al igual que en la extracción por disolventes este forma un compuesto por complejación o formación de pares iónicos con el analito de interés.
- 3.- *Plastificante*: Permite la formación de una membrana sin poros y mejora la flexibilidad.

Estos tres componentes se mezclan en proporciones específicas con un disolvente volátil, después de cierto tiempo de agitación, se obtiene una disolución

homogénea, esta se vacía, dependiendo del uso que se le quiera dar, por ejemplo, en una placa de vidrio para obtener una forma laminar o en un vial para obtener una forma cilíndrica, aquí se muestra versatilidad para dar la forma que se quiera, según el uso previsto. Posteriormente, se permite que el disolvente se evapore, preferentemente en condiciones anaerobias o sin corrientes de aire, así extractante y plastificante quedarán incorporados dentro de cadenas enredadas del polímero. También se han realizado investigaciones con más de un extractante en la misma mezcla o agregando un extractante que también cumpla la función de plastificante (Kemperman et al., 1996) (Almeida et al., 2012) (Xiaorong et al., 2017).

En las investigaciones para el desarrollo de procesos de extracción con MPIs es común que primero se investiguen los tipos de polímeros que se pueden emplear, así como los extractantes y plastificantes compatibles para que formen membranas con las características físicas y químicas adecuadas para poder llevar este proceso a escalas industriales. Una vez formadas las membranas se investiga el transporte de los iones metálicos en sistemas cerrados que generalmente consisten en dos celdas que contienen las fases acuosas de alimentación (A1) y de re-extracción (A2), las celdas están separadas por la MPI (fase orgánica), esto se ilustra en la *figura 2.3-4*. Para que se dé el contacto entre el soluto y el extractante y acelerar el proceso de transporte es necesario aplicar agitación en ambas celdas, como por ejemplo con barras magnéticas.

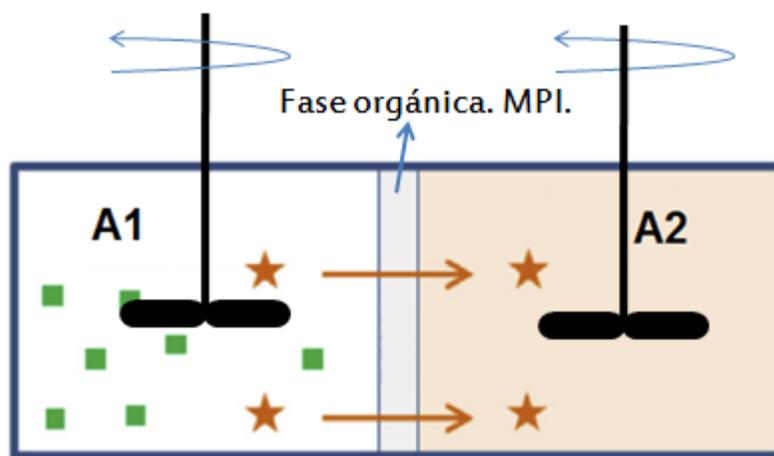


Figura 2.3-4 Extracción por Membranas Poliméricas de Inclusión. Elaborado a partir de (Almeida et al., 2012).

Algunos autores consideran este tipo de extracción como una extracción por disolventes en un paso, ya que como se ve comparando las *figuras 2.3-2* y *2.3-4*, al estar el extractante inmovilizado en la MPI, los procesos de extracción y re-extracción se llevan a cabo al mismo tiempo.

Los factores de variación de este proceso son muchos y como en todo experimento deben tenerse en cuenta y controlarlos para tener reproducibilidad, además de la composición de la membrana (polímero, plastificante y extractante) algunos ejemplos de factores de variación son fáciles de deducir como el tiempo

de agitación, el pH de la disolución de alimentación y acidez de la disolución de re-extracción, mientras que hay factores como la velocidad de agitación, el tamaño de los agitadores, la dirección de agitación, dirección de la caras de la membrana, temperatura y humedad a la que se elaboró la membrana, que hacen que un diseño de experimentos aumente exponencialmente los ensayos, por lo que es adecuado primero realizar un análisis estadístico para determinar los factores que realmente tienen efecto significativo en el transporte del analito de interés.

Las membranas de lámina plana han sido la configuración más utilizada, lo que probablemente se debe a la facilidad de preparación; sin embargo, comienzan a aparecer nuevas configuraciones de membrana (columnas de fibra hueca), lo que demuestra que la configuración de las MPIs también puede ser muy versátil y capaz de adaptarse a diferentes aplicaciones (Almeida et al., 2012).

Como la operación de este proceso no implica el uso de grandes volúmenes de disolventes orgánicos, y la cantidad de extractante requerida es muy pequeña, estas membranas se consideran amigables con el medio ambiente y económicamente más accesibles.

## **Polímeros**

Características físicas como la estabilidad estructural y el grosor de una MPI dependen del polímero seleccionado, su masa molecular y de su proporción en la mezcla. El polímero dará la naturaleza hidrófoba a la membrana, ya que las interacciones de la MPI en las interfaces con la fase de alimentación, re-extracción y polímero–extractante, juegan un papel fundamental. Por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos hidrófobos y éteres son más fuertemente adsorbidos dentro de los poros de un soporte hidrofóbico que un hidrofílico (Takeuchi et al., 1987).

La *tabla 2.3-5* muestra las propiedades del poli-cloruro de vinilo (PVC) y el tri-acetato de celulosa (CTA) que son los más usados como polímeros de soporte en MPIs debido a que ellos proveen alta fuerza mecánica a las membranas y son compatibles con muchos extractantes. También se han probado otros polímeros como el poli-fluoruro de vinilideno (PVDF) que es un termoplástico puro, que ha sido utilizado para el transporte de Cr (VI) empleando Cyphosil 104 como acarreador, sus propiedades, como la alta hidrofobicidad, buena resistencia química y excelente estabilidad térmica y mecánica hacen que el PVDF sea potencialmente atractivo como polímero base. De estos tres el PVC tiene la ventaja de tener más métodos de reciclaje, disponibilidad y bajo costo (Guo et al., 2011) (Nghiem et al., 2006).

Una manera de describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico, las propiedades del polímero base son un factor importante que controla el transporte de iones metálicos en la membrana. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para el polímero amorfo y la temperatura de fusión ( $T_f$ ) para un polímero cristalino, son comúnmente utilizadas para caracterizar la flexibilidad

inherente del polímero y sus características micro-estructurales (Rais et al., 1997) (Nghiem et al., 2006).

La resistencia mecánica de una membrana termoplástica de película delgada es una combinación de fuerzas intermoleculares y el proceso de entrecruzamiento. El primero determina la flexibilidad del material con altas fuerzas intermoleculares que dan como resultado una membrana rígida. “El proceso de entrecruzamiento es el resultado de la difusión aleatoria de las hebras de polímeros flexibles en una disolución a medida que el disolvente se evapora” (Wool, 1993). Para que el proceso de entrecruzamiento no sature la membrana y permita contener al extractante es esencial que el peso molecular (MW) del polímero utilizado sea mayor que el peso molecular de entrelazamiento crítico ( $MW_c$ ) de ese polímero (Rais et al., 1997) (Nghiem et al., 2006).

Un polímero termoplástico presenta dos fases, la cristalina y la amorfa. Debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) el polímero es rígido y vítreo, por lo que las cadenas poliméricas individualmente no son capaces de cambiar su conformación. Debido a que esta condición no es favorable para el transporte de iones metálicos a través de la membrana, generalmente al polímero se le agrega un plastificante para obtener una membrana más flexible y menos quebradiza. De hecho, en un soporte polimérico puro en ausencia de algún plastificante, el valor de  $T_g$  o  $T_f$  es por lo general mucho más alto que la temperatura ambiente (Rais et al., 1997) (Nghiem et al., 2006).

Un estudio que comparó el uso de PVC o CTA como polímeros base en MPIs que contenían el extractante con nombre comercial Alliat 336 y 2-nitrofenil octil éter (NPOE) como plastificante para la concentración previa de Cr (VI), reveló que la matriz de polímero no afecta la extracción de Cr (VI), con eficiencias de extracción similares (75%) independientemente del polímero. Sin embargo, se observó que cuando Cr (VI) se había extraído en la MPI para llevar a cabo mediciones espectrométricas de fluorescencia de rayos X, las MPIs basadas en PVC produjeron una distribución de metales muy homogénea en la membrana, mientras que esto no era el caso con las MPIs basadas en CTA (Fontas et al., 2006).

Otro estudio se realizó comparando extracciones con MPIs que contenían Alquat 336 como extractante y CTA o PVC con tres masas moleculares diferentes para la extracción de Cr (VI). Los resultados revelaron que la diferencia de masa molecular tenía poca influencia en la transferencia. Las mejores eficiencias de extracción se obtuvieron con PVC de masas moleculares bajas (43,000 a 80,000 g/mol). Sin embargo, la baja en el rendimiento podría contrarrestarse debido a que polímeros de mayor masa molecular permiten elaborar membranas de menor grosor y mayor diámetro, permitiendo el transporte de una mayor cantidad de iones, lo que es útil para el manejo de volúmenes de interés industrial (Kebiche-Senhadji et al., 2010).

Tabla 2.3-5 Propiedades de los polímeros PVC y CTA (Nghiem et al., 2006).

<b>Polímero</b>	<b>Pesos moleculares (MW) kDa</b>	<b>Peso molecular (MW<sub>c</sub>) kDa</b>	<b>T<sub>g</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>Características</b>
Poli-cloruro de vinilo (PVC)	90-180 <sup>(a)</sup>	127 <sup>(c)</sup>	80 <sup>(d)</sup>	na	Ligeramente cristalino, mayormente amorfo <sup>(d)</sup>
Triacetato de celulosa (CTA)	72-74 <sup>(b)</sup>	17.3 <sup>(c)</sup>	na	302 <sup>(e)</sup>	Infusible, alto grado de cristalinidad, excelente resistencia <sup>(d)</sup>

a. (Xu et al., 2004)

b. (Gardner et al., 2004)

c. (Aharoni, 1983)

d. (Flory, 1953)

e. (Billmeyer, 1984)

MW: Peso molecular a granel

MWc: Peso molecular de entrelazamiento

### **Plastificantes**

La principal función de un plastificante es la de mejorar la flexibilidad de la membrana y con esto permitir su manipulación sin afectar su estructura. Por lo general los plastificantes son líquidos hidrofóbicos, que presentan una estructura alquilada con uno o diversos grupos polares altamente solvatantes, forman enlaces secundarios con las cadenas poliméricas, separándolas unas de otras por la formación de micro-poros donde quedará adsorbido el extractante. De esta manera los plastificantes reducen las interacciones entre las cadenas poliméricas, lo que favorece la movilidad de las macromoléculas, resultando en un material más blando y fácilmente deformable. Los grupos alquilo hidrofóbicos son responsables de la compatibilidad entre plastificante y la membrana mientras que los grupos polares son los encargados de interaccionar con los grupos polares del soporte polimérico y “neutralizarlos” (Sugiura et al., 1987) (Rahman & Brazel, 2009).

NPOE y nitro-fenil pentil éter (NPPE) se encuentran entre los plastificantes más utilizados y varios estudios recientes han demostrado que las membranas con estos dos tipos de plastificantes han exhibido valores de flujo inicial más altos

en comparación con las membranas que contienen otros plastificantes. La razón principal de este comportamiento se atribuye con frecuencia a la naturaleza fisicoquímica del plastificante (es decir, polaridad y viscosidad) y se ha sugerido que los valores de flujo iniciales deberían aumentar al aumentar la constante dieléctrica y disminuir la viscosidad del plastificante. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la mayoría de los plastificantes mencionados anteriormente tienen valores de viscosidad similares y pueden contener nano-partículas metálicas como estabilizadores que podrían interactuar con los iones en las fases y más aún, la constante dieléctrica del plastificante es aparentemente diferente de la constante de la MPI real, que también depende de la constante dieléctrica del portador y el polímero base. Por lo tanto, es necesario un grado de precaución cuando es tentador correlacionar los valores iniciales de flujo de una MPI con la constante dieléctrica y la viscosidad del plastificante (O'Rourke et al., 2011) (Almeida et al., 2012).

También existen investigaciones donde se aprovecharon las propiedades plastificantes de compuestos extractantes, como D2HEPA, para preparar las membranas. En esos casos al solvente volátil solo se agrega el polímero y el D2HEPA, sin emplear otro compuesto plastificante (Spas et al., 2009).

Una baja concentración del plastificante en la membrana no es favorable para el transporte de solutos dado que la membrana es rígida y quebradiza, dicho efecto es conocido como efecto "anti-plastificante". La concentración mínima de plastificante que se puede utilizar en una membrana depende tanto del plastificante como del soporte polimérico, en el caso del PVC se sabe que el umbral de concentración es mayor del 20% (p/p) (Sears & Darby, 1982) (Nghiem et al., 2006).

Por otra parte, el plastificante en cantidades excesivas representa un problema, dado que puede migrar o exudar hacia la interfaz membrana-fase acuosa y formar una película sobre la superficie de la membrana, lo que constituye una barrera adicional al transporte de iones metálicos. La exudación depende de la compatibilidad entre el plastificante y el soporte polimérico, por arriba de un grado de concentración compatible, el efecto de exudación aumenta. Además, una cantidad de plastificante excesiva puede reducir significativamente la resistencia mecánica (Nghiem et al., 2006).

### ***Extractantes***

El extractante, también llamado acarreador o portador, es un agente complejante o un intercambiador de iones responsable de transportar, preferentemente, especies de interés a través de las MPIs. Este proceso se basa en el gradiente de concentración de la especie/complejo acarreador o par-iónico formado dentro de la membrana, que actúa como la fuerza conductora habilitando el transporte a través de la membrana (Almeida et al., 2012). Las reacciones químicas llevadas a cabo en el proceso de recuperación y extracción son esencialmente las mismas al respectivo sistema de extracción por disolventes, por lo cual los trabajos de investigación para el desarrollo de MPIs realizan el uso de

los mismos compuestos extractantes que los comúnmente usados para la extracción por disolventes. Así de manera similar se pueden clasificar en ácidos y quelatos, básicos, neutros o solvatantes, macro-cíclicos y macromoleculares. Las *tablas 2.3-6 y 2.3-7* nos muestran algunos de los extractantes que se han empleado en la investigación de procesos de transporte de cationes a través de MPIs.

**Tabla 2.3-6 Agentes acarreadores usados en la elaboración de MPIs (Nghiem et al., 2006).**

<i>Tipo de acarreador</i>	<i>Ejemplo</i>	<i>Soluto transportado</i>
<b>Básicos</b>		
<b>Aminas cuaternarias</b>	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), azúcares pequeños, aminoácidos y ácido láctico
<b>Aminas terciarias</b>	TOA	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
<b>Piridina y derivados</b>	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II)
<b>Ácidos y quelatos</b>		
<b>Hidroxioximas</b>	LIX 84-I	Cu(II)
<b>Hidroxiquinoleinas</b>	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
<b><math>\beta</math>-dicetonas</b>	Benzoilacetona, dibenzoilacetona, benzoiltrifluoroacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
<b>Ácidos alquilfosfóricos</b>	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II), In(III)
<b>Ácidos carboxílicos</b>	Ácido láurico, Lasalid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)

Continuación... Tabla 2.3-7 Agentes acarreadores usados en la elaboración de MPIs (Nghiem et al., 2006).

<i>Tipo de acarreador</i>	<i>Ejemplo</i>	<i>Soluto transportado</i>
<b>Neutros o solvatantes</b>		
<b>Ésteres de ácido fosfórico</b>	TBP	U(VI)
<b>Ésteres de ácido fosfónico</b>	DBBP	As(V)
<b>Macro-cíclicos y macromoleculares</b>		
<b>Éteres corona y calixarenos</b>	DC18C6, BuDC18C6	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I)

- Acarreadores ácidos y quelantes

Existen varios tipos de compuestos que se encuentran en la clasificación de portadores ácidos que se aplican con frecuencia en MPIs. Estos incluyen ácidos órgano fosforados (p. Ej., D2EHPA, Cyanex272, bis (2,4,4-ácido tri-metilpentil), ácidos sulfónicos (p. ej., ácido di-nonil-naftaleno-sulfónico (DNNS)). Otro grupo de compuestos que tienen las propiedades ácidas y de quelación incluyen también hidroxioxima (es decir, reactivos LIX), quinolinas (p. Ej., Kelex100) y  $\beta$ -dicetonas (p. Ej., 3-fenil-4-benzoilisoaxazol-5-ona (HPBI)). Sin embargo, en algunas circunstancias los ácidos fosforados, especialmente el D2EHPA, pueden actuar como un agente quelato bidentado (Almeida et al., 2012).

La extracción y transporte de cationes metálicos por medio de acarreadores ácidos está dirigida por el intercambio del ion metálico y los protones del acarreador, por lo que, el contra transporte de protones es la fuerza motriz del sistema. La fuerza motriz en este caso se obtiene a partir de una diferencia adecuada en la acidez de las soluciones de alimentación y de recuperación (Nghiem et al., 2006).

- Acarreadores básicos

Los extractantes básicos en las MPIs consisten principalmente en compuestos a base de aminas tales como sales de amonio cuaternario y aminas terciarias (Almeida et al., 2012).

Aliquat 336 es un reactivo de extracción comercial que consiste en una mezcla de cloruros de aminas cuaternarias y se ha aplicado ampliamente como vehículo en MPIs. Dado que Aliquat 336 también tiene propiedades plastificantes,

a menudo se usa en combinación con un polímero base sin la necesidad de un plastificante separado (Almeida et al., 2012).

- Acarreadores macro-cíclicos y macromoleculares

Un típico ejemplo de este tipo de acarreadores son los éteres corona. La baja solubilidad en fase acuosa de este tipo de compuestos y la alta selectividad que presentan hacia iones metálicos como consecuencia de la presencia de sitios de encapsulación específicos en su estructura química es la causa de una cantidad considerable de publicaciones de MPIs con acarreadores de este tipo. El hecho de que sus estructuras se pueden adaptar a un metal particular ha atraído considerable interés, aunque la mayoría de estos agentes de extracción todavía no están disponibles comercialmente. La cantidad que se requiere de acarreador para la preparación de MPIs comparada a la cantidad necesaria en la extracción tradicional por disolventes hace que el uso de estos transportadores en la preparación de MPIs sea más factible (Mancilla R. & Rodríguez de San Miguel G., 2015) (Almeida et al., 2012).

- Acarreadores Neutros y solvatantes

La mayoría de los acarreadores comerciales neutros o solvatantes corresponden a compuestos fosforados como el tri-n-butilfosfato (TBP), el óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) y el dibutil butil fosfonato (DBBP) (Nghiem et al., 2006).

En este grupo también se incluyen a compuestos orgánicos neutros que tienen una alta capacidad de solvatación dada por los centros ácidos de Lewis que presentan la capacidad de formar enlaces de hidrógeno (por ejemplo, las amidas). El TODGA, N, N, N', N'-tetraoctil-3-oxopentanodiamida, es conocido por ser un excelente extractante para actínidos y lantánidos (Almeida et al., 2012).

Los compuestos solvatantes, tales como el TBP y el TOPO, se han utilizado en extracción por disolventes para elementos de la serie de los actínidos tales como el uranio y lantánidos como cerio y otros metales comúnmente encontrados en aguas residuales que presentan un nivel de radioactividad bajo (Almeida et al., 2012) (Mancilla R. & Rodríguez de San Miguel G., 2015).

### ***Transporte de iones a través de MPIs***

El fenómeno de transporte en MPIs es complejo y está fuertemente influenciado por las propiedades fisicoquímicas de los componentes de la membrana (polímero, extractante y plastificante), del soluto, de la composición de las fases de alimentación y recuperación, y de la morfología de la membrana. Siendo el transporte de iones a través de MPIs un proceso de separación y concentración de una especie química, se debe tener en cuenta que estos son procesos que tienden a disminuir la entropía de un sistema e incrementar su energía libre, por lo que el proceso no sucederá espontáneamente. Por esta razón, se requiere de una fuente de energía libre para llevar a cabo este tipo de operaciones, estableciendo una diferencia en el potencial químico entre las

disoluciones de alimentación y re-extracción, la fuerza motriz del sistema (Kislik, 2010).

Se han realizado varios intentos de modelar matemáticamente el comportamiento de extracción de cationes metálicos y transporte a través de MPIs, mediante el empleo de supuestos simplificadores (Wang et al., 2000) (Levitskaia et al., 2002) (Aguilar et al., 2001) (de Gyves et al., 2006) (Kolev et al., 2000). Por ejemplo, de acuerdo con los supuestos (i) y (ii), mostrados en la *tabla 2.3-7*, podemos obtener las *ecuaciones 2.3-5*, *2.3-6* y *2.3-7* que son modelos simples de transporte (permeación) en estado estacionario que involucran iones metálicos (Almeida et al., 2012).

$$AJ_s = -V_s \frac{d[M]_s}{dt} \quad \text{Ecuación 2.3-5}$$

$$[M]_s = [M]_s^0 \quad \text{en} \quad t = 0 \quad \text{Ecuación 2.3-6}$$

$$J_s = P_s[M]_s \quad \text{Ecuación 2.3-7}$$

Donde  $A$  es el área de la membrana,  $V$  el volumen de fase,  $t$  el tiempo,  $J$  el flujo, y  $[M]$  y  $[M]^0$  se refieren a las concentraciones transitorias e iniciales del ion metálico en la fase de fuente 's', respectivamente.

La mayoría de estos y otros modelos se basan además en los restantes cuatro supuestos simplificadores de la *tabla 2.3-8* (Salazar-Alvarez et al., 2005) (Levitskaia et al., 2000).

- Fuerza Motriz

Una molécula o partícula es transportada a través de una membrana dada la existencia de una fuerza motriz (F. M.) que actúa sobre ella. La dimensión de esta fuerza es determinada por el gradiente en el potencial, o aproximadamente, por la diferencia de potencial a través de la membrana ( $\Delta X$ ), dividida por el espesor de la membrana ( $L$ ), como se muestra en la *ecuación 2.3.8* (Mancilla R. & Rodríguez de San Miguel G., 2015):

$$F.M. = \frac{\Delta X}{L} \quad \text{Ecuación 2.3-8}$$

El gradiente de concentración de la especie química no es la única fuerza motriz que puede ser utilizada en los procesos de separación vía membranas, dentro de las fuerzas motrices que participan en procesos de membrana se encuentra la diferencia de potencial químico y de potencial eléctrico, que son consideradas como las más importantes, aunque existen otras como son campos magnéticos, centrífugos y gravitacionales. En membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa la fuerza motriz del proceso corresponde a la presión ejercida durante el proceso, en membranas para electrodiálisis la fuerza motriz corresponde al campo eléctrico aplicado a la membrana o a un conjunto de membranas (Rodríguez de San Miguel E. , 1998) (Inoue, 1990).

**Tabla 2.3-8 Supuestos usados para la simplificación del proceso de transporte a través de MPIs (Nghiem et al., 2006).**

(i) La concentración de metal en la fase de membrana es insignificante con respecto a la concentración del portador en la membrana, dando como resultado una concentración de portador libre constante dentro de la membrana.
(ii) Tanto la fase de origen como la de recepción se mezclan idealmente.
(iii) Las reacciones de fase interfacial y de masa son muy rápidas y conducen al establecimiento instantáneo de equilibrios químicos en el sistema estudiado.
(iv) La concentración del complejo metal-portador en la interfaz de fase de membrana/fase de recepción es insignificante en relación con su concentración en la interfaz de fase de membrana/ fase de fuente. Esta suposición será válida si la concentración del metal en la fase receptora permanece virtualmente cero.
(v) El transporte de masa dentro de la membrana es resultado solamente de la difusión de los átomos en un sólido, descrito por las ecuaciones de Fick, referencia: (University of Debrecen); y el gradiente de concentración del complejo metal-portador es lineal.
(vi) La difusión en la capa acuosa estancada en la interfaz de fase de membrana / fase de fuente es mucho más rápida que la difusión del complejo metal-portador a través de la membrana o se caracteriza por un gradiente de concentración lineal.

- Permeabilidad

La permeabilidad de un soluto a través de una membrana se describe como la combinación de la extracción y re-extracción de la partícula en una única etapa, por lo que el proceso de transporte es dinámico y ocurre bajo condiciones fuera del equilibrio. La permeabilidad o tasa de transporte de iones metálicos a través de MPIs es sin duda un factor decisivo que influye en la comercialización de esta tecnología (Danesi, 1984-1985) (Nghiem et al., 2006). Levitskaia et al. en el año 2000, demostraron que la permeabilidad puede predecirse en función de la energía de Gibbs de la división de iones entre la fuente y las fases de la membrana, que está esencialmente relacionada con la energía hidratada del ion. Sin embargo, el transporte del ion metálico objetivo también puede verse influenciado por la competencia con otros iones presentes en la fase acuosa. (Levitskaia et al., 2000).

A partir de la solución simultánea de las *ecuaciones 2.3-5 y 2.3-7* se puede obtener el coeficiente de permeabilidad catiónica  $P$ , *ecuación 2.3-9*, para caracterizar la eficiencia del transporte en MPIs, donde  $Q$  es el área de contacto

de la membrana con la fase de alimentación,  $V$  es el volumen de la fase de alimentación  $A1$ ,  $t_x$  es el tiempo  $X$  de agitación del sistema,  $[Metal]_{A1 \text{ en } t=0}$  se refiere a la concentración inicial del metal de interés y  $[Metal]_{A1 \text{ en } t=x}$  es la concentración del metal de interés en la fase de alimentación transcurrido un tiempo  $X$  de agitación (Nghiem et al., 2006).

$$\ln \frac{[Metal]_{A1 \text{ en } t=x}}{[Metal]_{A1 \text{ en } t=0}} = -Pt_x \frac{Q}{V} \quad \text{Ecuación 2.3-9}$$

Teniendo en cuenta el hecho de que la tasa de transporte de iones puede mejorarse, la investigación se ha enfocado en el análisis minucioso de cómo ciertos factores se pueden manipular para optimizar la permeabilidad, entre estos factores los principales son:

- La morfología de la membrana
- Temperatura del proceso
- Estabilidad de la membrana

En la morfología de la membrana se pueden evaluar características como la rugosidad, el espesor, la formación de capas inter-membranales y, como se mencionó en la sección de polímeros la diferencia en los pesos moleculares del polímero y del polímero enredado en la membrana. En el año 2000, se reportó un ligero incremento en el transporte de iones metálicos cuando la cara más rugosa de la MPI fue expuesta a la fase de alimentación. Debido a que las MPIs generalmente se moldean sobre una superficie de vidrio, la morfología de la superficie de la membrana en el lado del vidrio puede ser bastante diferente a la de la superficie de la membrana expuesta al aire (Wang et al., 2000). Sin embargo, debe observarse que un aumento en la rugosidad de la superficie puede atribuirse a la adición de un plastificante y, por lo tanto, la rugosidad de la superficie de la membrana también puede estar relacionada con la composición de la membrana. El espesor de la MPIs tiene gran contribución en la permeabilidad, si éste es relativamente grande la MPI puede contener una gran cantidad de fase orgánica y por lo tanto prolongar el tiempo de operación de la membrana y su estabilidad, lo que implica el aumento de la trayectoria de difusión de los solutos, lo que provoca una disminución del flujo de las especies químicas. También debe tenerse en cuenta la morfología que resulta del uso de ciertos extractantes como ciertos casos en el uso de éteres corona puede dar como resultado una película delgada cristalina caracterizada por capas distintivamente separadas. Se descubrió que esta morfología era desfavorable para el transporte en MPIs y a menudo se asociaba con flujos de solutos objetivo pobres (Gherrou et al., 2005) (Gherrou et al., 2004) (Arous et al., 2004).

El incremento de la temperatura de operación favorece la solubilidad de los componentes de la membrana en las fases acuosas, por lo tanto, el tiempo de vida de la membrana y la estabilidad disminuyen, no obstante, el flujo incrementa como consecuencia de la disminución en la viscosidad de la membrana. El efecto inverso también se presenta, el incremento de la viscosidad de la membrana incrementa su tiempo de vida pero el flujo de las especies disminuye substancialmente (Saito, 1992) (Deblay et al., 1991) (Sugiura et al., 1987).

En MPIs la estabilidad es evaluada mediante el flujo, debido a que en diversas publicaciones no se observa la pérdida del acarreador o el plastificante, no obstante, bajo ciertas condiciones se han reportado pérdidas del acarreador. A pesar de que las MPIs son películas sólidas delgadas, el acarreador permanece en un estado cuasi-líquido y en contacto con la fase acuosa de alimentación y la de recuperación. Por lo tanto, la hidrofobicidad y la solubilidad en agua son los factores más influyentes que controlan la pérdida del acarreador, aunque también existe una fuerte influencia de la química en solución, en particular de las fases acuosas, especialmente por su pH (Kozlowski & Walkowiak, 2004) (Argiropoulos et al., 1998).

#### **2.3.1.4. Precipitación selectiva en disolución acuosa**

La precipitación fraccionada, o también conocida como precipitación selectiva, es una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante ese reactivo: un ion precipita mientras que el otro o los otros, con propiedades semejantes, permanecen en disolución (Charlot, 1980). Para la precipitación selectiva de indio existen una gran cantidad de variantes que buscan concentrar el indio y al mismo tiempo disminuir la concentración de hierro y zinc aplicando comúnmente dos etapas de precipitación.

El indio tiene alta importancia económica y se comercializa no solo en su estado metálico, varios compuestos o concentrados pueden ser comercializados, como óxidos, cloruros o yoduros, lo cual hace comercializables los productos del proceso de precipitación selectiva de indio, en concentraciones de indio menores a 20 g/L donde no es viable llevar a cabo electrodeposiciones (Werner et al., 2017) (Alfantazi & Moskalyk, 2003) (Mitsubishi Metal Corporation, 1984).

La condición principal para una buena precipitación selectiva es que haya una diferencia significativa en las solubilidades de las sustancias que se van a separar (normalmente una diferencia significativa en sus valores de producto de solubilidad,  $K_{ps}$ ). La clave de esta técnica es la adición lenta (por ejemplo, con una bureta) de una disolución concentrada del reactivo precipitante a la disolución donde debe producirse la precipitación. El ajuste de pH, el uso de agentes complejantes diferenciales y los cambios en el estado de oxidación de los elementos son parámetros que pueden controlarse a fin de lograr especificidad (Charlot, 1980).

La eficiencia de separación se mide a través del factor de recuperación,  $\downarrow R_M$ , ecuación 2.3-10 (Charlot, 1980).

$$\downarrow R_M = \frac{Q_{\downarrow M}}{Q_{M_i}} \quad \text{Ecuación 2.3-10}$$

Donde  $Q_{M_i}$  es la cantidad de metal en la muestra original (expresado en moles o en unidades de masa) y  $Q_{\downarrow M}$  es la cantidad de metal recuperada (aislada) en la operación (Charlot, 1980).

En la *ecuación 2.3-10* omitimos mencionar el fenómeno de contaminación del precipitado por co-precipitación; es sumamente difícil que un precipitado quede exento de contaminantes, aún de aquellos que son totalmente solubles en las condiciones de la precipitación, debido a fenómenos de adsorción, de oclusión y en algunos casos de formación de soluciones sólidas. Sin embargo, en el desarrollo de procesos de extracción son estudiados los casos individuales para el desarrollo de métodos de precipitación más selectivos. (Charlot, 1980).

En el caso de la separación de zinc e indio es conocida la precipitación selectiva en presencia de amoníaco, donde hay una separación de los elementos del grupo del Al, en el cual está el In(III), de los del grupo del Zn(II). En disolución acuosa simple a pH 9, los hidróxidos de Al(III), Fe(III), Be(II), Cr(III), Ti(IV), Zr(IV), Ce(III), Th(IV), Nb(V), Ta(V), Ga(III), In(III), etc., son poco solubles, así como los de Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), etc. Sin embargo, en presencia de amoníaco sólo precipitan los primeros, pues los últimos forman complejos acuosos con  $\text{NH}_3$ , del tipo  $\text{M}(\text{NH}_3)_2$  (Charlot, 1980).

En una investigación sobre la recuperación de indio a partir de residuos de zinc, realizada por Dos Santos Benedetto en 1999, después de una extracción por disolventes, estableció un sistema de precipitación de indio mediante la adición de una disolución de hidróxido de amonio para aumentar el valor de pH. Su proceso desde la lixiviación hasta la precipitación condujo a un producto final con un contenido de indio cercano al 80%. En el concentrado final de indio no detectó zinc, cobre ni galio (dos Santos Benedetto, 1999).

En otro trabajo Mirko Martin et al. en 2015, emplearon  $\text{AsO}_4^{3-}$  como complejante diferencial en la recuperación de indio del mineral esfalerita y de relaves de flotación de la antigua mina de plomo-zinc Freiberg, que se encuentra en Alemania. Para comprobar que  $\text{AsO}_4^{3-}$  era útil como complejante, primero al producto de una previa extracción por bio-lixiviación, el cual estaba en un medio de ácido sulfúrico, le agregaron NaOH 9M gota a gota y tomaron distintas muestras conforme se fue presentando el precipitado, de aquí obtuvieron el gráfico A de la *figura 2.3-5*. Posteriormente compararon esta precipitación con una a la que previamente a la disolución del bio-lixiviado le agregaron  $\text{AsO}_4^{3-}$  y de igual forma agregaron gota a gota NaOH 9M, obteniendo de este segundo ensayo el gráfico B de la *figura 2.3-5*. Resultando que la precipitación de hidróxido de indio en disolución sin  $\text{AsO}_4^{3-}$  tiene lugar en un intervalo de pH de 2.0-4.0, y al haber agregado previamente  $\text{AsO}_4^{3-}$ , la precipitación tiene lugar en un intervalo de pH de 1.5-2.0. Así demostraron que la precipitación con As permite la separación del indio de los iones de aluminio y la mayor parte del hierro férrico, así como de los iones divalentes (por ejemplo, Zn, Cd, Cu) que no precipitan a pH bajo. Finalmente sugieren que el concentrado rico en indio podría procesarse adicionalmente por hidro o pirometalurgia (Mirko et al., 2015).

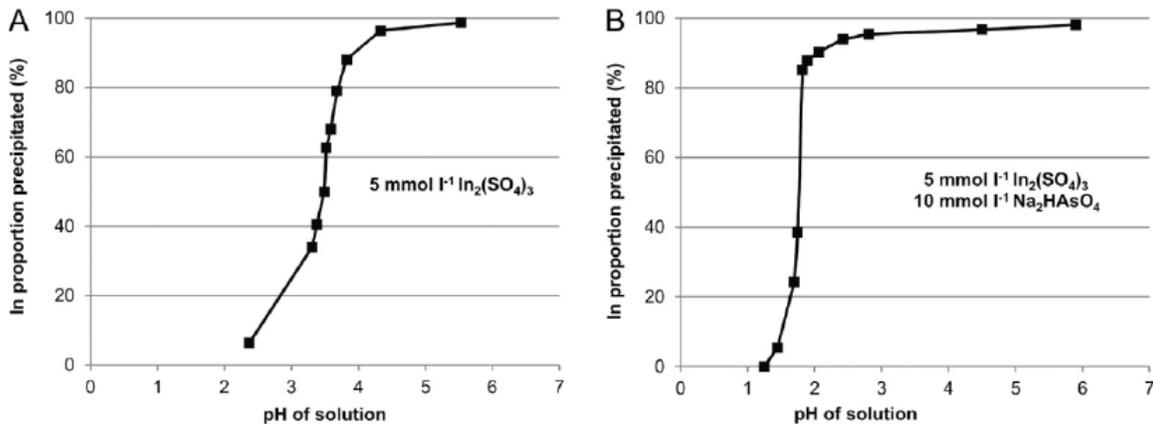


Figura 2.3-5 Resultados de la precipitación selectiva de una disolución de 5mmol L<sup>-1</sup> de indio. El grafico A muestra los resultados de la disolución sin As, mientras que el grafico B muestra los resultados con una previa adición de As. Tomado directo de (Mirko et al., 2015)

Con el fin de extraer indio de un residuo de una planta de zinc, el cual contenía 145 ppm de indio, S.M. Javad Koleini et al. desarrollaron un proceso donde primero el residuo se lixivió con una solución de ácido sulfúrico y se agregó sulfuro de sodio para la reducción del ion férrico. Una vez reducido el hierro, el indio se precipitó selectivamente empleando una disolución de amoníaco y, como se muestra en la figura 2.3-6, ajustando el pH hasta 6 dejando un tiempo de reacción de 10 min. Finalmente, el precipitado resultante se re-disolvió, y la solución se sometió a un proceso de extracción con disolventes y cementación usando polvo de zinc para recuperar el indio. El porcentaje de recuperación total de indio del residuo fue de más del 92% (Javad Koleini et al., 2010).

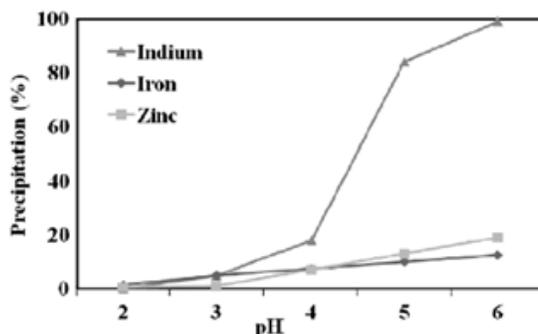


Figura 2.3-6 Efecto del pH sobre In, Fe y Zn (Reactivo de precipitación diferencial= amoníaco, T=90°C y t=10min). Tomado de (Javad Koleini et al., 2010).

Los estudios de investigación teórica y experimental que se han revisado en el marco teórico fueron considerados en la planeación experimental que se presenta a continuación. La planeación experimental se enfocó en conseguir optimizar las etapas de lixiviación, extracción con disolventes, extracción con membranas poliméricas de inclusión y evaluar la precipitación selectiva de indio.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Durante este trabajo tal como se ilustró en la *figura 2.3-1*, se realizaron específicamente estudios a un proceso de extracción sólido-líquido (lixiviación), a dos procesos de extracción uno por disolventes y otro con MPIs, y a un método de precipitación selectiva.

Las etapas predominantes investigadas fueron las siguientes:

- Preparación y caracterización de la muestra
- Optimización del proceso de lixiviación ácida
- Optimización del proceso de extracción líquido-líquido
- Preparación de las MPIs
- Optimización del proceso de extracción con MPIs
- Evaluación de las condiciones óptimas de la extracción con disolventes y con MPIs
- Precipitación selectiva del indio

Todos los reactivos empleados durante el desarrollo experimental fueron de grado reactivo analítico ACS. El material de vidrio empleado es tipo A y siguió el proceso de lavado del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA, 2014). Durante la medición en los equipos FRX, ICP-OES e ICP-MS se emplearon como controles de calidad, blancos y disoluciones estándar preparadas a partir de materiales de referencia certificados o para FRX muestras sólidas de materiales de referencias certificados.

#### 3.1. Preparación y Caracterización de la Muestra

La muestra evaluada es un residuo sólido proveniente de una planta piro-metalúrgica de fundición de zinc, la cual recibe mineral de zinc para ser procesado. El residuo es un polvo fino café claro, *figura 3.1-1*, con partículas desde tamaños menores de 149  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 6 mm; el muestreo fue realizado en febrero de 2017 cumpliendo los criterios de la NMX-AA-132-SCFI-2016 (Secretaría de Economía, 2016). Para su resguardo se encuentra identificada con el código 956-17 en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) de la Facultad de Química de la UNAM.



Figura 3.1-1 Muestra 956-17.

Previo a los ensayos experimentales la muestra se homogenizó extendiéndose en charolas de plástico para colocarlas en un horno de secado (*figura 3.1-2.a*) y secarlas a 35°C durante 16 horas, posteriormente se molió en un equipo Pulverisette 6 marca Fritsch (*figura 3.1-2.b*), a 400 rpm durante 3 minutos. El molido fino resultante se tamizó por malla 100 (<149µm). El tamizado se homogeneizó agitando vigorosamente durante una hora dentro de una bolsa de polietileno.

Una vez homogeneizada la muestra, se procedió a realizar la caracterización y los ensayos de la investigación.

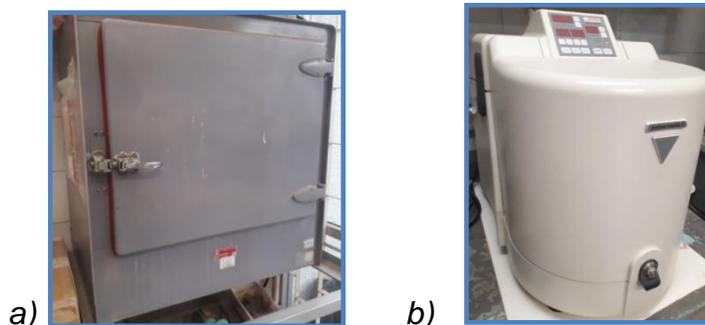


Figura 3.1-2 a) Horno de secado marca JM Ortiz; b) Equipo Pulverisette 6.

### 3.1.1. pH y Conductividad Eléctrica

El ensayo se realizó bajo los criterios del método EPA 9045D para la determinación de pH en suelos y residuos, usando una relación masa de muestra respecto a volumen de agua des-ionizada 1:3 y agitación orbital por 1 hora (EPA, 2004). Para medir el pH se empleó un potenciómetro OAKTON PC 2700, *figura 3.1-3.a*, y para medir la conductividad eléctrica se empleó un conductímetro marca Corning 441, *figura 3.1-3.b*. Además, para comprobar la homogeneidad de la muestra se realizaron 10 repeticiones. Los equipos se calibraron previamente a su uso y verificaron con materiales de referencia certificados.

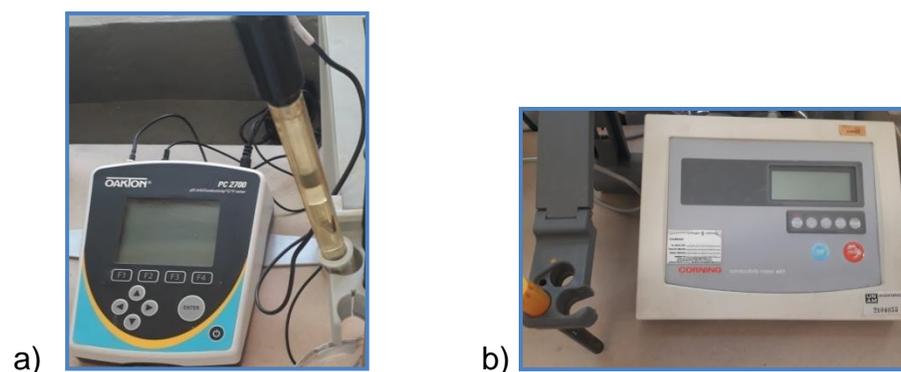


Figura 3.1-3 a) Potenciómetro OAKTON PC 2700; b) Conductímetro Corning 441.

### ***3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX)***

Para la caracterización mineralógica y de morfología la muestra se analizó en un microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) marca Hitachi TM-1000, *figura 3.1-4*. La muestra molida se coloca en un vidrio de 1 cm<sup>2</sup>, se adhiere la muestra y se coloca en la platina para su análisis.



Figura 3.1-4 MEB-EDX Hitachi TM-1000.

### ***3.1.3. Determinación de la Mineralogía por Difracción de Rayos X (DRX)***

La determinación de la mineralogía se realizó en un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus, *figura 3.1.5.a*. En el caso de DRX, la medición se realizó en un intervalo angular de 5° a 55° con un escaneo mínimo de 50 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto. La identificación de las fases minerales se llevó a cabo con ayuda del software X Powder Ver. 2010.02.35 PRO que contiene una base de datos certificada.



a)



b)

Figura 3.1-5 a) Equipo de DRX Terra Olympus; b) Equipo de FRX Olympus DP-6000.

### ***3.1.4. Caracterización Elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)***

La caracterización elemental y la prueba de la homogeneidad de la muestra se llevó a cabo analizando 10 sub-muestras por el método semi-cuantitativo de fluorescencia de rayos X empleando el equipo portátil DP-6000 marca Olympus, *figura 3.1-5.b*. El equipo se verifica con los materiales de referencia certificados blanco, NIST Montana 2710a y 2711a. Las muestras se colocan en recipientes de polietileno y se cubren con un Thin Film CAT No. 257. Cada muestra se analizó en modo suelos con tres intensidades durante 60 segundos cada una y en modo geoquímico con dos intensidades durante 60 y 50 segundos respectivamente, ambos modos se aplicaron por triplicado.

### ***3.1.5. Caracterización Elemental por Digestión Total y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (DT-ICP-OES)***

Se tomaron 6 sub-muestras de 3.000 gramos, las cuales fueron sometidas a un proceso de digestión total en el cual se mezclan con 10 mL de HF, 5 mL de HNO<sub>3</sub> y 3 mL de HCl dejándolas en reposo durante 15 horas, posteriormente en parrilla eléctrica dentro de una campana, *figura 3.1.6.a*, se calientan para evaporar los ácidos hasta obtener un residuo húmedo (1 mL aprox.), al cual se le agregan 5 mL de HF, 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> y 1.5 de HCl, se deja reposar la mezcla durante 15 horas y se procede a calentar para evaporar los ácidos hasta obtener un residuo húmedo (1mL aprox.), el cual se diluye agregando 10 mL de HNO<sub>3</sub> al 2%, esta disolución es homogénea y en ella no se observan partículas en suspensión, una vez que la disolución está a menos de 30°C como parte del procedimiento se procede a filtrar con papel whatman 42, el filtrado obtenido se aforó a 50 mL con HNO<sub>3</sub> al 2% (EPA, 1994) (EPA, 1996).

Para medir la concentración de los elementos estratégicos In, Ga, Au, Y, Nb, Ce, Nd, Sc, Ti, La, Gd, Ge, Sm, Dy, Pr, Er, Yb e Eu, se empleó el equipo ICP-OES de la marca Agilent Technologies modelo 5100, *figura 3.1-6 b*), (de la Cruz Moreno J. E., 2017) (de la Cruz Moreno et al., 2018). Se emplearon curvas de calibración con seis a diez puntos distribuidos de manera uniforme en un intervalo de 0 a 10 mg/L, la confiabilidad de los resultados se asegura con estándares de verificación y blancos continuos, que fueron medidos al inicio, cada diez muestras y al final del análisis.

Posteriormente para verificar la concentración de indio, esta fue determinada también con un equipo de espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), *figura 3.1-7*, (marca Thermo scientific, modelo iCapQ) en los mismos seis ensayos de digestión total. En estas mediciones se empleó una curva de calibración con diez puntos distribuidos de manera uniforme en el intervalo de 0 a 250 µg/L, la confiabilidad de los resultados se asegura con estándares de verificación y blancos continuos, que fueron medidos al inicio, cada diez muestras y al final del análisis. Una disolución de rodio de 100 µg/L fue empleada como estándar interno.



a)



b)

Figura 3.1-6. a) Digestión total abierta; b) Equipo ICP-OES Agilent Technologies 5100.



Figura 3.1-7 ICP-MS Thermo Scientific iCap Q.

### 3.2. Optimización del Proceso de Lixiviación Ácida de Indio

Se realizó directamente el diseño de experimentos para obtener un modelo predictivo de superficie de respuesta, para la lixiviación de indio. Los factores evaluados se seleccionaron con base en trabajos realizados previamente en el LABQA (tiempo de agitación, concentración de ácido en el lixivante y relación de la masa de muestra con respecto al volumen de lixivante) (Macías-Macías et al., 2019) (Macías-Macías K. Y., 2017).

En estos ensayos diferentes masas de muestra se colocaron en un agitador mecánico axial, *figura 3.2-1*, con 50 mL de disolución de HCl, la cual es la disolución de lixiviación. El diseño experimental para obtener la superficie de respuesta del proceso fue elaborado empleando el software Minitab 17. El diseño experimental, *tabla 3.2-1*, es central compuesto en un bloque (el archivo de órdenes o también llamado *script* del diseño se encuentra en el *apéndice 7.2*). Consistió en veinte ensayos, los cuales incluyen seis repeticiones de punto medio (ensayos 2, 6, 7, 11, 12 y 19) para determinar la varianza que se considera homocedástica en el modelo predictivo que resulta de la regresión multifactorial (@2019Minitab, 2019). Se evaluaron tres factores de variación continuos:

- Tiempo de agitación axial en horas (h) a 29 rpm: Evaluando de 0 a 97 h.
- $C_{\text{HCl}}$  en la disolución lixivante (Molar): Evaluando de 0 a 6.8 M.
- Relación Masa/Volumen (g/50mL): Evaluando de 0 g en 50 mL a 12.522 g de muestra en 50 mL de disolución de HCl.

Cada factor se evaluó en cinco puntos ( $-1\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ ,  $1\alpha$ ) donde  $\alpha=1.68179$  es la distancia de cada punto axial del intervalo evaluado (@2019Minitab, 2019).



Figura 3.2-1 Agitador mecánico axial.

Los veinte ensayos fueron realizados siguiendo las indicaciones de la *tabla 3.2-1*, una vez terminado el tiempo de agitación la muestra se filtró y del lixiviado filtrado se obtuvieron las concentraciones de indio empleando espectrometría de emisión atómica con un plasma acoplado (ICP-OES), para la medición se empleó una curva de calibración 0 a 10 mg/L y controles de calidad blanco, disoluciones estándar fueron verificadas cada 10 mediciones. Se cumplió con los criterios de que la concentración de los blancos se encontrara por debajo del límite de detección para indio en la longitud de onda 410.176 nm y que la disolución estándar inicial mantuviera una concentración dentro del rango de  $\pm 20\%$ , mientras las disoluciones de verificación consecutivas tienen un rango de variación menor al 5% respecto de la verificación inicial (de la Cruz Moreno et al., 2018).

La respuesta evaluada como variable dependiente en los ensayos fue el porcentaje de extracción de indio,  $\%E_{\text{Lix-Indio}}$ , en el lixiviado ácido. Empleando esta respuesta y con ayuda del software se realizó un análisis de regresión multifactorial para obtener un modelo matemático del porcentaje de recobro en función de las tres variables independientes que describen el proceso.

**Tabla 3.2-1** Diseño experimental para obtener la superficie de respuesta del proceso de lixiviación ácida.

<i>Ensayos (Orden estándar)</i>	<i>Ensayos aleatorizados (Orden de corrida)</i>	<i>Tiempo de agitación (h)</i>	<i>Concentración del HCl en la disolución de lixiviación (Molar)</i>	<i>Relación Masa/Volumen (g/50 mL)</i>
9	1	0	3.5	6.3
16	2	49	3.5	6.3
14	3	49	3.5	12.522
4	4	78	5.5	2.6
8	5	78	5.5	10
15	6	49	3.5	6.3
19	7	49	3.5	6.3
2	8	78	1.5	2.6
11	9	49	0	6.3
5	10	20	1.5	10
17	11	49	3.5	6.3
18	12	49	3.5	6.3
12	13	49	6.8	6.3
6	14	78	1.5	10
1	15	20	1.5	2.6
3	16	20	5.5	2.6
10	17	97	3.5	6.3
13	18	49	3.5	0.0
20	19	49	3.5	6.3
7	20	20	5.5	10

Usando el modelo del proceso se obtuvieron las condiciones óptimas de lixiviación para obtener una disolución acuosa con un recobro del 100% de indio a partir de la cual se realizaron los ensayos de extracción con disolventes y MPis. Las condiciones óptimas se evaluaron con 8 ensayos de 500 mL de lixivante cada uno.

Para que la variación del estudio de extracción líquido-líquido y las MPis no se viera influenciada por diferencias en condiciones de lixiviación ácida entre diversos lotes se preparó un lote con 752.256 g de residuo y 4000 mL de disolución de lixiviación, a partir de los cuales se realizaron los ensayos de extracción con disolventes y con membranas poliméricas de inclusión.

### Reducción de $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$

Es muy común encontrar al Fe(III) con una alta concentración en los lixiviados ácidos que se emplean como fase acuosa en las extracciones por disolventes, y su similitud química con el In(III) (dos Santos Benedetto, 1999), lo hace el principal interferente en los procesos de obtención de indio por hidrometalurgia, por lo que es necesario que en la planeación de los procesos se proponga un método que disminuya la concentración de Fe(III).

En el caso de la extracción de indio, debido a que comúnmente su concentración en la fase acuosa está en los órdenes de ppm y la de hierro arriba del 1%, es preferente disminuir la concentración de  $Fe^{3+}$  agregando un compuesto reductor que reaccione con el  $Fe^{3+}$  para generar  $Fe^{2+}$  el cual no es afín a la mayoría de los agentes extractantes, así se pueden obtener buenos factores de separación In/Fe (dos Santos Benedetto, 1999) (Xingbin et al., 2015).

Para este estudio previo a los ensayos de extracción líquido-líquido y extracción con MPis el lixiviado ácido pasó por un proceso de reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . La primera etapa de este proceso consistió en agregar un exceso de 50% en mol de  $Fe^0$  en polvo grado reactivo a la disolución del lixiviado (fase de alimentación en los procesos de extracción con disolventes y con membranas), se agitó usando agitación orbital a 200 rpm durante 2 minutos y posteriormente se filtró el hierro residual. De manera visual se aprecia que la disolución se torna de anaranjada-amarilla a incolora lo cual indica que se llevó a cabo la reacción esperada; una vez filtrado el  $Fe^0$  en exceso, el  $Fe^{2+}$  se comienza a oxidar por contacto de la disolución con el oxígeno del aire, por lo que adicionalmente por cada 100 mL de lixiviado a 60 °C se le agregó 1 mL de dilución 1 molar de  $SnCl_2 \cdot (6H_2O)$  con agitación magnética para evitar la oxidación de  $Fe^{2+}$ . La *figura 3.2-2*, nos muestra los potenciales estándar con respecto a un electrodo normal de hidrogeno (ENH).

Una vez que la disolución pasa por el proceso de reducción de  $Fe^{3+}$  es viable realizar los ensayos de extracción con disolventes o con MPis.

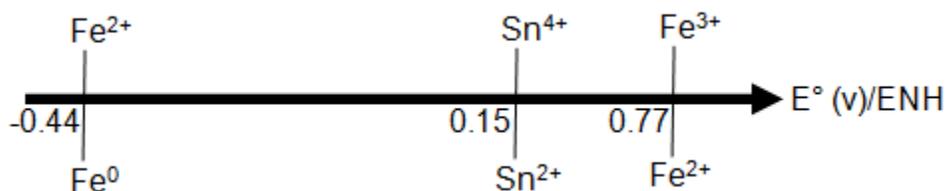


Figura 3.2-2 Potenciales estándar de electrodo con respecto a un electrodo normal de hidrogeno (ENH).

### 3.3. Optimización del Proceso de Extracción Líquido-Líquido

La optimización del proceso de extracción por disolventes se divide en las siguientes etapas:

- 1°.- Diseño factorial de cribado (ensayos exploratorios)
- 2°.- Diseño de superficie del proceso de extracción líquido-líquido (obtención del modelo de predictivo).
- 3°.- Evaluación de las condiciones óptimas

En la extracción con disolventes se empleó como solución diluyente queroseno desodorizado marca Meyer; como reactivo extractante se usó D2HEPA grado reactivo marca Sigma-Aldrich.

Como parte de la evaluación de las condiciones óptimas de extracción un método de precipitación selectiva fue probado.

Los *archivos de ordenes (script)* de los diseños factoriales de cribado y superficie de respuesta se encuentran en el *capítulo 7 de apéndices*.

#### 3.3.1. Diseño de Cribado del Proceso de Extracción Líquido-Líquido

Empleando el software Minitab se elaboró el diseño de cribado para tres factores ( $2^3$ ) que consistió en 8 ensayos más cuatro repeticiones de punto medio, los ensayos fueron aleatorizados y debido a que se realizaron en dos días fueron divididos en dos bloques, *tabla 3.3-1*.

**Tabla 3.3-1** Diseño de cribado para el proceso de extracción con disolventes. Donde  $t=5$  min. y  $pH_{Alimentación}=1.5$

Ensayos (Orden estándar)	Ensayos aleatorizados (Orden de corrida)	Bloque	%D2HEPA (v/v)	$V_{A2}/V_O$ (v/v)	$\rho$ (g/mL)
7	1	2	30	1	0.99
10	2	2	30	20	1.14
12	3	2	15.5	10.5	1.14
11	4	2	15.5	10.5	0.99
8	5	2	1	20	0.99
9	6	2	1	1	1.14
5	7	1	15.5	10.5	0.99
2	8	1	30	20	0.99
1	9	1	1	1	0.99
4	10	1	1	20	1.14
6	11	1	15.5	10.5	1.14
3	12	1	30	1	1.14

Estos ensayos se realizaron empleando embudos de separación a los cuales se les agregaron las disoluciones de alimentación (A1) y el disolvente de extracción (fase orgánica, O). En cada ensayo se mantuvo constante el pH de la fase acuosa de alimentación en 1.5 y el tiempo de agitación manual en 5 minutos a 90 rpm. La concentración de indio fue determinada por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) en las fases acuosas de alimentación y re-extracción, empleando una curva de calibración de 0 a 10 mg/L para la línea de emisión de indio que se encuentra en una longitud de onda de 410.176 nm. Los tres factores de variación evaluados fueron:

- %D2HEPA (v/v).- Porcentaje de extractante en el diluyente queroseno, evaluando como punto bajo 1%, punto alto 30% y punto medio 15.5%(v/v).
- $V_{A1}/V_O$ : Relación de volúmenes de la fase de alimentación (A1) con respecto al volumen de la fase orgánica o disolución extractante (O), evaluando como punto bajo 1, punto medio 10.5 y como punto alto la relación 20.
- $\rho_{A1}$ : densidad de la fase acuosa de alimentación A1, evaluando como punto bajo 0.999 g/mL y como punto alto 1.14 g/mL, los cuales corresponden a no diluir y a diluir en una relación 3:10 el lixiviado ácido. Con este se busca verificar si la dilución debida al ajuste de pH o debida a la reducción de hierro(III) influye significativamente en la extracción de indio.

La respuesta evaluada fue el porcentaje de extracción de la fase orgánica,  $\%E_{L-L \text{ Indio}}$ , la cual sirvió para evaluar la influencia de cada factor en el proceso y dio indicios para proponer el diseño de superficie de respuesta del proceso de extracción por disolventes.

### ***3.3.2. Diseño de Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción Líquido-Líquido***

Con ayuda del software Minitab se elaboró un diseño experimental central compuesto, con distancia de los puntos axiales  $\alpha=2.0$ , (tabla 3.3-2) para obtener la superficie de respuesta del proceso, el cual consiste en 30 ensayos aleatorizados divididos en dos bloques. Estos incluyen 6 repeticiones en punto medio (ensayos orden estándar 17, 18, 19, 20, 29 y 30) para determinar la varianza la cual se considera homocedastica en el modelo predictivo (@2019Minitab, 2019).

Para el estudio del proceso de extracciones líquido-líquido se analizaron los siguientes factores de variación:

- $pH_{A1}$  : pH de la disolución de alimentación, se evaluó de 1.0 a 3.0.
- $V_{A1}/V_O$ : Relación del volumen de la fase acuosa con respecto al volumen de la fase orgánica, se evaluó de 1 a 13.
- %D2HEPA: Porcentaje de extractante en la fase orgánica, se evaluó de 0 a 40%.
- t: Tiempo de agitación, se evaluaron tiempos de 0 a 6 minutos.

Una vez ajustados los pH de cada disolución y preparadas las disoluciones de fase orgánica, las disoluciones se colocaron en un embudo de separación y se realizaron los ensayos conforme al orden e indicaciones de la *tabla 3.3-2*. El pH se ajustó usando NaOH grado reactivo y/o NaOH 1M y fue medido empleando un potenciómetro calibrado marca Oakton PC2700.

**Tabla 3.3-2** Diseño de experimento de superficie de respuesta para obtener un modelo predictivo de el proceso de extracción líquido-líquido.

Ensayos (orden estándar)	Ensayos aleatorizados (orden de corrida)	Bloques	pH <sub>A1</sub>	Relación de volúmenes (V <sub>A1</sub> /V <sub>O</sub> )	%D2HEPA (v/v)	Tiempo de agitación (min.)
3	1	1	1.5	10	10	1.5
14	2	1	2.5	4	30	4.5
13	3	1	1.5	4	30	4.5
15	4	1	1.5	10	30	4.5
5	5	1	1.5	4	30	1.5
6	6	1	2.5	4	30	1.5
2	7	1	2.5	4	10	1.5
12	8	1	2.5	10	10	4.5
11	9	1	1.5	10	10	4.5
20	10	1	2	7	20	3
8	11	1	2.5	10	30	1.5
18	12	1	2	7	20	3
10	13	1	2.5	4	10	4.5
7	14	1	1.5	10	30	1.5
4	15	1	2.5	10	10	1.5
1	16	1	1.5	4	10	1.5
17	17	1	2	7	20	3
9	18	1	1.5	4	10	4.5
19	19	1	2	7	20	3
16	20	1	2.5	10	30	4.5
24	21	2	2	13	20	3
23	22	2	2	1	20	3
22	23	2	3	7	20	3
27	24	2	2	7	20	0
26	25	2	2	7	40	3
30	26	2	2	7	20	3
28	27	2	2	7	20	6
29	28	2	2	7	20	3
25	29	2	2	7	0	3
21	30	2	1	7	20	3

Debido a que las concentraciones esperadas de indio al equilibrio, en algunos ensayos, son concentraciones traza del orden de  $\mu\text{g/L}$ , debajo del LC de ICP-OES las muestras debieron medirse por espectrometría de masas (ICP-MS). Al no poder medir indio en disolventes orgánicos en el equipo y al tener en la fase de alimentación alta concentración de otros elementos que ensucian el sistema del ICP-MS, se optó por medir la concentración de indio en la fase acuosa de re-extracción, A2, la cual consiste en ácido clorhídrico 5M. Para poder determinar el  $\%E_{L-L}$  Indio a partir de la disolución de re-extracción, debe conseguirse re-extraer el  $\approx 100\%$  de indio de la fase orgánica. Así que después de realizar los ensayos, cada fase orgánica (O) se mantuvo en agitación con la fase de re-extracción (A2), que consiste en HCl 5M, durante 5 minutos y en una relación del volumen de la fase orgánica ( $V_O$ ) con respecto del volumen de la fase de acuosa de re-extracción ( $V_{A2}$ ) igual a 1 ( $V_O/V_{A2}=1$ ), lo que permite re-extraer en promedio el 98.6% de indio como lo demuestran seis ensayos de extracción con disolventes realizados con el lixiviado de la muestra en estudio (*tabla 3.3-3*) y ya se ha reportado en trabajos de extracción de indio con disolventes (Xingbin et al., 2015). En estos ensayos se empleó como disolvente extractante D2HEPA=10%(v/v) disuelto en queroseno, se realizaron aplicando 5 minutos de agitación y el pH de la fase alimentación se ajustó a 1.5.

Así, después de los ensayos de extracción, cada fase orgánica se mantuvo en contacto con HCl 5M durante 5 minutos de agitación y con una relación de volúmenes de fases  $V_O/V_{A2}=1$ . Por balance de masa se obtuvo el porcentaje de extracción de indio en la fase orgánica  $\%E_{L-L}$  indio.

**Tabla 3.3-3 Ensayos para verificar el porcentaje de re-extracción de indio con HCl 5M para una relación de volúmenes de la fase orgánica con respecto de la fase de re-extracción igual a 1 ( $O/A2=1$ ).**

<b>Ensayo</b>	<b>In 410.176 nm (mg/L)</b>	<b>In total pre (mg/L) Sin dilución</b>	<b>In A1 post (mg/L)</b>	<b>Indio re-extraído en A2 -HCl 5M- (mg/L)</b>	<b>Indio en la fase orgánica O=10% D2HEPA (mg/L)</b>	<b>%Re-Extracción de indio</b>
Rep. 1 (2:10)	1.262	6.31	3.88	2.39	2.43	98.2
Rep. 2 (2:10)	1.215	6.08	4.97	1.09	1.10	98.3
Rep. 3 (2:10)	1.312	6.56	4.59	1.92	1.97	97.8
Rep. 4 (2:10)	1.227	6.14	4.81	1.33	1.32	100.7
Rep. 5 (2:10)	1.283	6.42	3.22	3.14	3.20	98.2
Rep. 6 (2:10)	1.237	6.19	3.94	2.21	2.25	98.1

*In 410.176 nm:* Concentración de indio determinada por el equipo ICP-OES de una dilución 2:10 a la fase de alimentación A1.

*In total pre:* Concentración total indio sin dilución y previo al ensayo de extracción.

*A1 post:* Concentración de indio en la fase de alimentación posterior al ensayo de extracción.

*Indio re-extraído en A2:* Concentración de indio determinada en la fase de re-extracción A2.

*Indio en la fase orgánica:* Concentración calculada de indio en la fase orgánica por balance de masa.

La medición de la concentración de indio por espectrometría de masas se realizó empleando una curva de calibración de 0 a 250  $\mu\text{g/L}$  de indio. Cada diez mediciones se verificó el espectrómetro de masas (ICP-MS) con blancos y disoluciones estándar de indio.

La *tabla 3.3-3* muestra los resultados de seis ensayos de extracción y re-extracción con disolventes donde se aplicó agitación durante 5 minutos con fase orgánica (10% (v/v) de D2HEPA en queroseno) agregando 10 mL de cada fase al embudo de separación; la quinta columna muestra la concentración de indio en la fase de re-extracción, HCl 5M, después de estar en agitación con la fase orgánica durante 5 minutos; la sexta columna muestra la concentración calculada, por la diferencia entre las columnas 3 y 4, de indio en la fase orgánica; y la séptima columna muestra el porcentaje calculado de indio re-extraído de la fase orgánica por la fase de re-extracción A2, resultando una media de re-extracción del 98.6% de indio.

Empleando como respuesta del diseño experimental el porcentaje de extracción de indio,  $\%E_{L-L \text{ Indio}}$ , se realizó un análisis de regresión multifactorial del cual se obtiene un modelo matemático del proceso, donde  $\%E_{L-L \text{ Indio}}$  es la variable dependiente y los factores  $\text{pH}_{A1}$ ,  $V_{A1}/V_O$ ,  $\%D2HEPA$  (v/v) y tiempo de agitación son variables independientes. Con base en dicho modelo se obtuvieron las condiciones óptimas para la relación  $V_{A1}/V_O=10$  buscando concentrar el indio y emplear menos cantidad de disolvente.

Las condiciones determinadas como óptimas fueron empleadas en los ensayos de evaluación del proceso de extracción líquido-líquido, que se describen a continuación.

### ***3.3.3. Evaluación de las Condiciones Óptimas del Proceso de Extracción L-L***

Una vez establecidas las condiciones óptimas se realizaron 2 estudios adicionales.

#### ***3.3.3.1. Estudio de extracciones secuenciales***

El estudio consistió en realizar 4 ensayos de extracción líquido-líquido a una misma fase acuosa (A1) con la misma fase orgánica (O) y misma fase de re-extracción, aplicando las condiciones óptimas de extracción para una relación entre fase A1 y fase orgánica,  $V_{A1}/V_O=10$ . Entre cada ensayo de extracción se realizó el proceso de re-extracción empleando como fase acuosa de re-extracción, A2, una disolución de HCl 5M para una relación de volúmenes  $V_O/V_{A2}=1$ . Así el  $\approx 100\%$  de indio es re-extraído y concentrado en la fase A2. En el proceso de re-extracción se mantuvo constante el tiempo de agitación de la fase orgánica con la fase A2 durante 5 minutos. La concentración de indio en la fase A2 fue determinada mediante ICP-MS, empleando una curva de calibración de 0 a 500

$\mu/L$ , verificando disoluciones blanco y estándar cada diez mediciones, y empleando rodio como estándar interno.

La respuesta analizada es el porcentaje de re-extracción acumulado de indio,  $\%Re-Ex_{Indio}$  en la disolución de re-extracción A2, el cual se comparó con el porcentaje de re-extracción de Fe, Zn, Pb y otros elementos mayoritarios determinado para los mismos ensayos de extracciones consecutivas en A1 y A2 por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES). También a partir de los resultados de extracción de la primera extracción consecutiva se realizó una estimación de los coeficientes de distribución y de los factores de separación de indio y los elementos co-extraídos.

De este estudio se determinó el número de extracciones consecutivas adecuadas para el proceso de extracción y concentración. Con base en los resultados se realizó un proceso de extracción y re-extracción en condiciones óptimas para obtener una disolución de re-extracción, A2, a la cual se le realizó los ensayos de precipitación selectiva de indio.

### ***3.3.3.2. Precipitación selectiva de indio***

En este estudio inicialmente se realizaron dos extracciones consecutivas, como se estableció con los resultados anteriores en condiciones óptimas. Se inició con 400 mL de disolución de alimentación, A1, para obtener 40 mL de disolución de re-extracción A2. A estos 40 mL se les agregó gota a gota amoniaco, y se tomaron seis muestras de la fase acuosa a diferentes valores de pH entre 1 y 9. En estas muestras fue cuantificado el indio mediante espectrometría de masas (ICP-MS) y otros elementos mayoritarios en la muestra como hierro y zinc fueron determinados por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES). Para ambos métodos de medición se emplearon disoluciones como control de calidad, estas fueron disoluciones blanco y estándar los cuales se verificaron cada diez mediciones.

## ***3.4. Optimización del Proceso de Extracción con MPIs***

La optimización del proceso de extracción con membranas poliméricas de inclusión (MPIs) se divide en las siguientes etapas:

- 1°.- Elaboración de membranas poliméricas de inclusión laminares
- 2°.- Diseño de cribado (ensayos exploratorios)
- 3°.- Diseño de superficie del proceso de extracción con MPIs (obtención del modelo predictivo)
- 4°.- Evaluación de las condiciones óptimas

### ***3.4.1. Elaboración de las Membranas Poliméricas de Inclusión Laminares***

Para la elaboración de las MPIs se empleó tetrahidrofurano (THF) como solvente volátil para disolver los componentes: poli-cloruro de vinilo (PVC) de alta

densidad, con un peso molecular de 80,000 g/mol, que fungió como polímero de soporte y ácido di(2etilhexil) fosfórico (D2HEPA) al 97% que se empleó como plastificante y acarreador.

En esta etapa se realizaron ensayos que buscan obtener el menor grosor posible sin perder las propiedades físicas de transparencia, homogeneidad, fácil manipulación y flexibilidad, características deseables en una MPIs. Para esto se realizaron 5 ensayos más un duplicado (*tabla 3.4-1*), en los cuales se varía la masa de PVC y se mantiene constante el porcentaje de relación de masas con D2HEPA en 20%  $[(m_{D2HEPA}/m_{PVC}) * 100]$ . Las masas de PVC y D2HEPA fueron medidas en una balanza analítica OHAUS directamente en un frasco vial de vidrio de 10 mL, una vez en el vial se les agregó 4 mL de THF (cantidad mínima necesaria para cubrir el área de la placa petri de vidrio), se tapó con una rosca resistente a solventes orgánicos y este se colocó en un equipo de agitación orbital marca Heidolph modelo unimax 2010, *figura 3.4-1*, durante 30 minutos a 300 rpm.

Transcurridos los 30 minutos la disolución homogénea, translúcida y sin residuos sólidos se vierte en una caja petri de vidrio de 5 cm de diámetro, y se deja evaporar a temperatura ambiente evitando las corrientes de aire durante 16 horas, en un sitio con porcentaje de humedad relativa menor a 50%. Posteriormente a las 16 horas, se procede a evaluar las características físicas cualitativas aplicando criterios de positivo y negativo. Para retirar las MPIs de la placa petri se agregan un par de gotas de agua des-ionizada fría ( $\approx 6^{\circ}\text{C}$ ) y con pinzas de PVC la MPI se quita de la caja petri para medir su grosor en cinco puntos empleando un micrómetro digital, marca Mitutoyo, con resolución de 0.001 mm, *figura 3.4.1 c*.

**Tabla 3.4-1 Ensayos de evaluación de la preparación de MPIs.**

<b>Número de ensayo</b>	<b>PVC (g)</b>	<b>D2EHPA (g)</b>
1	0.050	0.010
2	0.040	0.008
3	0.030	0.006
4	0.020	0.004
5	0.010	0.002

Los resultados de estos ensayos se emplearon como criterio para determinar la masa de PVC adecuada para la elaboración de las MPIs usadas en los ensayos de cribado, diseño de superficies y evaluación de la recuperación de indio por extracción con MPIs.

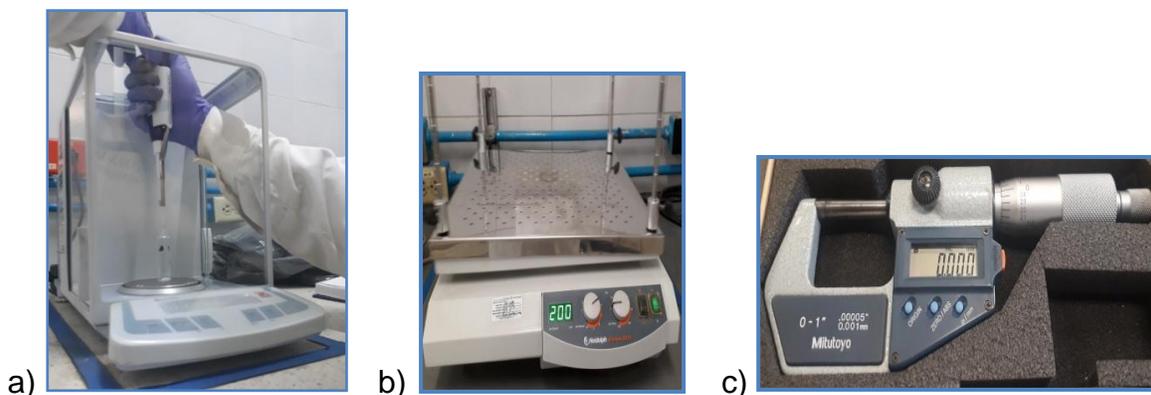


Figura 3.4-1a) Balanza analítica Ohaus y micropipeta Rainin 2-20 $\mu$ L; b) Agitador Orbital Heidolph, modelo Unimax 2010; c) Micrometro digital Mitutoyo.

### 3.4.2. Diseño de Cribado del Proceso de Extracción con MPIs

Para realizar los ensayos de extracción con MPIs se construyó un sistema de acrílico que consiste en dos celdas, con capacidad para  $\approx 70$  mL cada una, que se pueden unir entre ellas con un empaque de manera que queda sostenida una MPI, figura 3.4-2. Un área de  $0.785 \text{ cm}^2$  de la membrana queda expuesta a la fase de alimentación y a la fase de re-extracción.

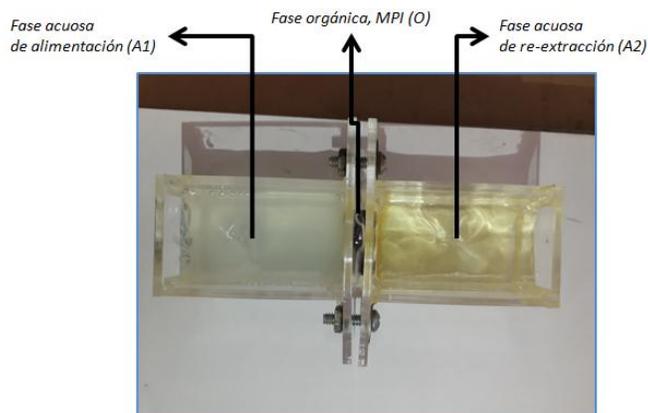


Figura 3.4-2 Celdas de acrílico empleadas en la extracción con MPIs.

Cada ensayo del diseño exploratorio consistió en agitación magnética con barras de 2.5 cm de largo, manteniendo constante el pH igual a 2 en la disolución de alimentación A1, empleando como disolución de re-extracción, A2, HCl 5M, y el tiempo de agitación de 3 horas a un nivel de agitación igual a 6 en un agitador multiple, figura 3.4-3. La concentración de indio fue determinada por espectrometría de masas (ICP-MS), en las disoluciones iniciales A1 ( $\rho=0.999 \text{ g/mL}$  y  $\rho=1.14 \text{ g/mL}$ ) y en las disoluciones de re-extracción A2 después de realizado cada ensayo. Para obtener la concentración de indio por espectrometría de masas se empleó una curva de calibración con un intervalo de concentraciones de 0 a  $250 \mu\text{g/L}$ , cada diez mediciones se verificaron disoluciones blanco y

estándar como controles de calidad, y una disolución de rodio 100 $\mu$ /L fue empleada como estándar interno.



Figura 3.4-3 Equipo de agitación múltiple marca FinePCR.

Para el cribado se realizó un diseño  $2^3$ , los tres factores de variación evaluados fueron:

- %D2HEPA ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}$ )\*100: Relación de la masa de D2HEPA empleada con respecto a la masa de PVC, multiplicada por 100, evaluando como punto bajo 10%, punto alto 200% y punto medio 105%(m/m). Manteniendo constante la masa de PVC empleada en  $\approx 0.015g \pm 0.002g$ .
- $C_{NaCl-A2}$ : Concentración molar de cloruro de sodio en la fase de re-extracción, evaluando como punto bajo 0, punto medio 2M y como punto alto 4M. Evaluando este factor se buscó verificar si un aumento en la concentración de cloruros provenientes de NaCl, y no de HCl, tiene un efecto estadísticamente significativo aumentando el porcentaje de re-extracción, ya que esta reportado que  $InCl_3$  es la principal especie extraída con D2HEPA y esta especie predomina en concentraciones altas de cloruros  $\approx 5M$  (Sato & Sato, 1992).
- $\rho_{A1}$ : densidad del lixiviado A1, evaluando como punto bajo 0.999 g/mL, punto medio 1.09 g/mL y como punto alto 1.14 g/mL, los cuales corresponden a no diluir, a diluir en una relación 5:10 y 1:10 respectivamente el lixiviado ácido. Evaluando este factor se buscó verificar si el cambio de densidad en el lixiviado debido a la dilución por ajuste de pH y a la reducción de hierro(III) tiene un efecto estadísticamente significativo en el proceso de extracción con disolventes.

Empleando el software Minitab se realizó el diseño de cribado que se muestra en la *tabla 3.4-2*, los ensayos se encuentran aleatorizados en un bloque, se agregó un punto medio y un décimo ensayo en el que a diferencia del punto medio del diseño la fase de re-extracción, A2, no contiene NaCl. La concentración de indio se determinó por espectrometría de masas (ICP-MS) en la fase de alimentación previa al proceso de extracción y en la fase de re-extracción posterior al proceso de extracción. Para la medición por espectrometría de masas se empleó una curva de calibración en el intervalo de concentraciones de 0 a 250  $\mu$ g/L, cada diez ensayos se verificaron disoluciones blanco y estándar, y se empleó rodio como estándar interno.

La respuesta evaluada fue el porcentaje de re-extracción de indio,  $\%Re-Ex_{MPIs-Indio}$ , la cual sirvió para evaluar la influencia de cada factor en el proceso y dio indicios para proponer el diseño de superficie de respuesta del proceso de extracción con MPIs.

**Tabla 3.4-2 Diseño de cribado para el proceso de extracción con MPIs.**  
 Donde tiempo de agitación es igual 3 horas,  $pH_{A1}=2$  y  $C_{HCl-A2}=5M$ .

<b>Ensayos (Orden estándar)</b>	<b>Ensayos aleatorizados (orden de corrida)</b>	<b>%D2HEPA (<math>m_{D2HEPA}/m_{PVC}</math>)*100</b>	<b><math>C_{NaCl}</math> en A2</b>	<b><math>p_{A1}</math></b>
9	1	105	2	1.09
1	2	10	0	0.999
3	3	10	4	0.999
4	4	200	4	0.999
2	5	200	0	0.999
7	6	10	4	1.14
8	7	200	4	1.14
5	8	10	0	1.14
6	9	200	0	1.14

### **3.4.3. Diseño de Superficie del Proceso de Extracción con MPIs**

Una vez analizados los resultados del diseño exploratorio de cribado, para el análisis del proceso de extracción con MPIs se consideraron los siguientes factores de variación:

- $pH_{A1}$ : pH de la disolución de alimentación, se evaluó 1.0 a 3.0.
- Tiempo de agitación (h): se evaluó de 0 a 6h.
- $C_{HCl-A2}$ : Concentración molar de HCl en la fase de re-extracción A2, se evaluó de 0 a 6M.
- %D2HEPA ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}$ )\*100: Relación de masas del D2HEPA empleado con respecto de PVC $\approx 0.015 \pm 0.002$  g, multiplicada por 100.

En estos ensayos la disolución de alimentación, A1, previamente pasó por el proceso de reducción de  $Fe^{3+}$  descrito en el apartado 3.2. Después el pH se ajustó usando NaOH puro e NaOH 1M y fue medido empleando un potenciómetro calibrado marca Oakton PC2700.

Con ayuda del software Minitab se elaboró el diseño experimental central compuesto (tabla 3.4-3) para obtener la superficie de respuesta del proceso, el cual consiste en 30 ensayos aleatorizados divididos en tres bloques. El diseño incluye seis repeticiones en valores medios para determinar la varianza del proceso (ensayos orden estándar 9, 10, 19, 20, 29 y 30) considerada homocedastica dentro de los valores de cada factor evaluados (@2019Minitab, 2019).

Tabla 3.4-3 Diseño experimental para obtener el modelo predictivo de superficie de respuesta del proceso de extracción con MPis. Donde  $m_{PVC}=0.015\pm 0.002g$ .

Ensayos (orden estándar)	Ensayos Aleatorizados (orden de corrida)	Bloques aleatorizados	pH <sub>A1</sub>	Tiempo de agitación (h)	C <sub>HCl-A2</sub>	%D2EHPA ( $m_{D2EHPA}/m_{PVC=0.015g}$ )*100
7	1	1	2.5	1.5	4.5	150
9	2	1	2	3	3	105
6	3	1	2.5	4.5	1.5	150
4	4	1	2.5	4.5	4.5	60
2	5	1	1.5	4.5	1.5	60
8	6	1	1.5	4.5	4.5	150
3	7	1	1.5	1.5	4.5	60
10	8	1	2	3	3	105
5	9	1	1.5	1.5	1.5	150
1	10	1	2.5	1.5	1.5	60
30	11	3	2	3	3	105
24	12	3	2	6	3	105
21	13	3	1	3	3	105
28	14	3	2	3	3	195
25	15	3	2	3	0	105
23	16	3	2	0	3	105
29	17	3	2	3	3	105
22	18	3	3	3	3	105
27	19	3	2	3	3	15
26	20	3	2	3	6	105
15	21	2	2.5	1.5	1.5	150
13	22	2	2.5	1.5	4.5	60
16	23	2	1.5	4.5	1.5	150
18	24	2	2.5	4.5	4.5	150
12	25	2	2.5	4.5	1.5	60
11	26	2	1.5	1.5	1.5	60
20	27	2	2	3	3	105
19	28	2	2	3	3	105
14	29	2	1.5	4.5	4.5	60
17	30	2	1.5	1.5	4.5	150

Cada día una vez ajustados los pH de cada disolución y preparadas las MPis, se preparó el sistema de extracción, *figura 3.4-2*, colocando la MPis entre las celdas y agregando 40 mL de cada una de las disoluciones de alimentación, A1, y re-extracción, A2, en la correspondiente celda de alimentación y celda de re-extracción. Los ensayos se realizaron conforme al orden e indicaciones de la *tabla 3.4-3*.

Después de realizar los ensayos, para obtener el porcentaje de re-extracción de indio, se midió la concentración de indio en la fase A2 mediante ICP-MS, empleando una curva de calibración de 0 a 500 ppb y como controles de calidad se usaron disoluciones blanco y estándar de indio cada 10 muestras y usando rodio como estándar interno. Esta respuesta se empleó en el diseño experimental y se realizó un análisis de regresión multifactorial del cual se obtiene un modelo matemático del proceso, donde  $\%Re-Ex_{MPIs-Indio}$ , es la variable dependiente y los factores  $pH_{A1}$ , Tiempo de agitación,  $\%D2HEPA$  ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}$ ) y  $C_{HCl-A2}$ , son variables independientes. Con base a dicha función se obtuvieron las condiciones óptimas de extracción las cuales fueron evaluadas como se describe a continuación.

#### ***3.4.4. Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción con MPIs***

Una vez establecidas las condiciones óptimas se realizaron 2 estudios adicionales.

##### ***3.4.4.1. Estudio de resistencia y concentración***

El estudio consistió en realizar 10 ensayos de extracción consecutivos con una misma MPI y una misma fase de re-extracción, cambiando, en cada tiempo determinado como el óptimo, la disolución de alimentación A1. Buscando que el indio re-extraído en la fase A2 se vaya concentrando conforme se cambie de fase de alimentación.

La concentración de indio en la fase A2 fue determinada mediante espectrometría de masas (ICP-MS). La respuesta analizada es el porcentaje de re-extracción de indio,  $\%Re-Ex_{MPIs-Indio}$ , el cual se compara con el porcentaje de extracción de hierro y otros elementos co-extraídos determinados en la fase inicial de alimentación A1 y en la fase de re-extracción A2 por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES). Para verificar los resultados en ambos métodos de medición se emplearon como controles de calidad blanco y material de referencia certificado. A partir de los resultados obtenidos para la primera extracción consecutiva se determinó la permeabilidad de indio y de los elementos co-extraídos.

##### ***3.4.4.2. Precipitación selectiva de indio***

Con base en los resultados se realizó a la disolución de re-extracción A2 obtenida de las 10 extracciones consecutivas un proceso de extracción con una nueva membrana en condiciones óptimas empleando como fase de re-extracción 40 mL de HCl 6M, a esta última fase de re-extracción se le realizaron ensayos de precipitación selectiva de indio. A estos 40 mL se le agregó gota a gota amoníaco 5M, y se tomaron seis muestras de la fase acuosa a diferentes valores de pH entre 1 y 9. En estas muestras fue determinado el indio mediante espectrometría de masas (ICP-MS) y otros elementos mayoritarios en la muestra como hierro y zinc por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES).

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La muestra estudiada es un residuo sólido proveniente de una planta pirometalúrgica de fundición de zinc, el cual se conoce como residuo de jarosita por caracterizaciones realizadas previamente por la empresa minera. Después del proceso de homogenización de la muestra, descrito en el capítulo 3.1, se inició con los ensayos de caracterización y optimización de procesos.

### 4.1. Caracterización de la Muestra

#### 4.1.1. pH y Conductividad Eléctrica

La tabla 4.1-1 muestra los resultados de la medición de pH y conductividad eléctrica de la muestra 956-17, los resultados se obtuvieron del promedio de 10 repeticiones independientes de esta muestra de jarosita.

Tabla 4.1-1 Resultados de la medición de pH y conductividad eléctrica de la muestra 956-17.

Muestra 956-17	pH	Conductividad mS/cm
1	4.86	15.8
2	5.20	16.0
3	5.14	17.4
4	5.21	17.5
5	5.07	17.5
6	5.29	16.9
7	4.97	17.4
8	5.28	17.2
9	4.93	16.8
10	5.24	17.4
<b>Media=</b>	5.12	17.0
<b>Desviación estándar=</b>	0.2	0.6
<b>%DER=</b>	3.00	3.61

Nota: rep. # es el número de repetición, %DER: %desviación estándar relativa.

El pH es el factor más influyente en la movilización de metales debido a las reacciones de hidrólisis de cationes, a  $\text{pH} > 7$  se encuentran precipitados minerales que son poco solubles con conductividades eléctricas relativamente bajas. Ya que en el residuo en estudio los elementos mayoritarios son Fe, Zn y Pb se espera que la conductividad este definida por las especies  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  (Sposito, 2008)(Ramos-Arroyo & Siebe-Grabach, 2006) (Ramos-Gómez et al., 2012).

El pH de los residuos mineros 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). La muestra en estudio presentó valores de pH de 4.86 a 5.29 por lo cual el residuo

puede contener minerales sulfurados y baja cantidad de minerales con capacidad de neutralización. El bajo valor de la desviación estándar relativa (DER<5%) es un indicador de la homogeneidad de la muestra.

La conductividad eléctrica está estrechamente relacionada con la fuerza iónica. Con los resultados de conductividad eléctrica y empleando la ecuación de *Marion Babcock*, ecuación 4.1-1 (Sposito, 2008), podemos obtener una estimación de la fuerza iónica de la disolución, la cual es de utilidad para la especiación de indio en disolución acuosa.

$$\log I = 1.159 + 1.009 \log k \quad \text{Ecuación 4.1-1}$$

En la ecuación 4.1-1 la fuerza iónica,  $I$ , tiene unidades de mol/m<sup>3</sup>, mientras las unidades de conductividad,  $k$ , son decisiemens/metro (dS/m). Por lo que, la fuerza iónica estimada con la ecuación 4.1-1 para el residuo de jarosita en una relación 1:3 sólido:líquido es de 0.250 M.

Usando los software Hydrochemical Equilibrium-Constant Database (Hydra ver. 18-08-2009, database 02-06-2015) y Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa ver. 16-12-2010) del Real Instituto Tecnológico de Suecia, se predijo la figura 4.1-1, el cual es un diagrama de zona de predominio muy simplificado para indio en la muestra a temperatura de 25°C y con fuerza iónica calculada a partir de la media de los resultados de conductividad eléctrica obtenidos experimentalmente.

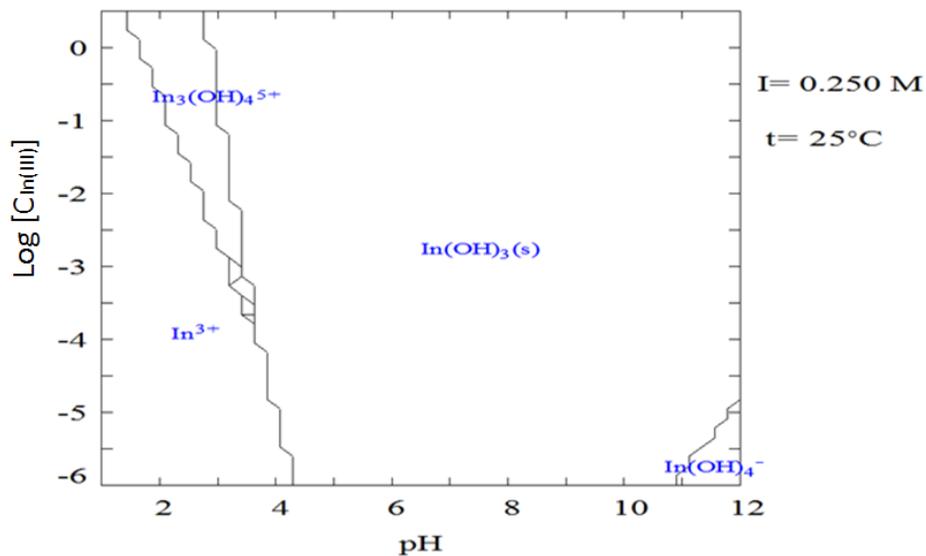


Figura 4.1-1 Diagrama de especiación para el catión Indio(III) (In=0.004M) en disolución acuosa en un sistema sencillo con fuerza iónica I=0.25 mol/dm<sup>3</sup>.

En la figura 4.1-1 podemos observar en teoría que el indio no se movilizaría en un intervalo de pH≈4 a 11, ya que predomina la especie poco soluble, In(OH)<sub>3(s)</sub>. Por lo cual despreciando el efecto de otros compuestos presentes, se espera al In(III) en la muestra en fase sólida como hidróxido.

### 4.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX)

En los análisis de MEB-EDX se observó que existe la presencia de partículas con tamaños menores a 100  $\mu\text{m}$  con formas definidas, en específico geometrías trigonales que son características de los cristales de jarosita (Mindat.Org, 2019), lo cual es un indicador de que el residuo contiene restos de dicho mineral. Como ejemplo la *figura 4.1-2* muestra dos imágenes de las formas cristalinas de jarosita encontradas en la muestra 956-17.

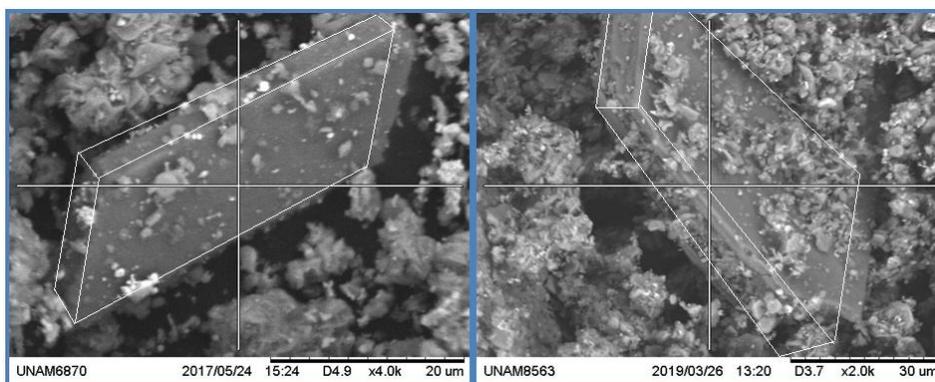


Figura 4.1-2 Imágenes de la muestra 956-17 obtenidas por MEB-EDX.

La *figura 4.1-3* muestra la media de la concentración de elementos mayoritarios detectados por MEB-EDX, esta fue obtenida de 33 análisis realizados a diferentes puntos de la muestra, estos análisis se encuentran desglosados en el *apéndice 7.1*. A pesar de que el método es semi-cuantitativo nos da indicios de los elementos mayoritarios que se pueden encontrar en la muestra. El elemento con mayor concentración es manganeso, seguido de hierro, el cual como se mencionó es el principal interferente en las extracciones de indio empleando disolventes de extracción como por ejemplo D2HEPA (dos Santos Benedetto, 1999). También la presencia de azufre puede confirmar la presencia de jarosita la cual tiene fórmula molecular  $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . Por la gran diferencia de concentraciones entre el Fe y el S, el primero debe encontrarse en otros minerales además de los sulfatos como la jarosita.

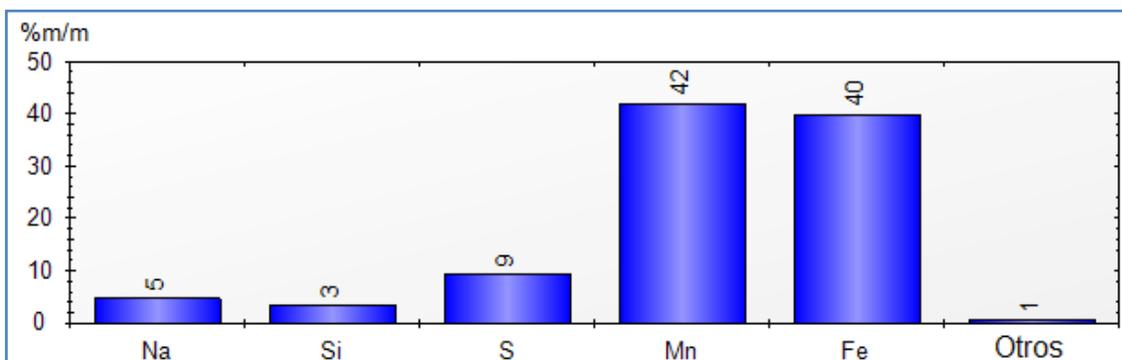


Figura 4.1-3 Elementos mayoritarios detectados en la muestra 956-17 por el método semi-cuantitativo de MEB-EDX.

### 4.1.3. Determinación de la Mineralogía por Difracción de Rayos X (DRX)

En la *tabla 4.1-2* se muestran las fases minerales y los análisis semi-cuantitativos obtenidos del estudio de DRX. La *figura 4.1-4* muestra el difractograma obtenido de los análisis y las fases minerales identificadas, así como los porcentajes de abundancia de estos calculados por el software X Powder Ver. 2010.01.35 PRO.

Los resultados de la *tabla 4.1-2* demuestran minerales con un alto contenido de azufre con Fe, como natro-jarosita y zincmelanterita, adicionalmente de Zn, Cu (Franklinita, zincmelanterita y zinc sulfato), en concentraciones menores al 20% m/m. Elementos como el 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 y residuos mineros. El yeso es indicador de oxidación ya que es un mineral secundario proveniente de la transformación por oxidación de los minerales primarios (Salas-Megchún, 2014).

El análisis por difracción de rayos X (DRX) confirmó la presencia de natro-jarosita,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , (48.7% en peso total de la muestra), llamada así en alusión a su composición con sodio dominante y visualmente indistinguible de jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ , y otros miembros del grupo (Mindat.Org, 2019). Los resultados concuerdan con lo observado en el análisis por MEB-EDX. Dada la gran abundancia del Fe y a que el residuo proviene del proceso de pirolisis, este podría encontrarse, además de los sulfatos, en minerales como wustita (FeO).

Estos resultados y el origen de la muestra 956-17 fueron indicios de la posible presencia de elementos estratégicos como In, Ga y Ge, ya que está reportado que se encuentran asociados a minerales de hierro y zinc (Werner et al., 2017) (Mudd et al., 2017) (Ceniceros Gómez et al., 2018).

**Tabla 4.1-2 Fases minerales identificadas por DRX.**

<b>Fases identificadas</b>	<b>%Peso total</b>	<b>Formula</b>
Cuarzo	2.9	$\text{SiO}_2$
Natro-jarosita	48.7	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Franklinita	8.9	$\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$
Zincmelanterita	6	$(\text{Zn,Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Zinc Sulfato	11.6	$\text{ZnSO}_4$
Gibbsita	3.7	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Yeso	4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
materia amorfa	14.2	

Sample: 956-17

Lambda= 1.78897

Date: 28/08/2018 X Powder Ver. 2010.01.35 e\_mail: support@xpowder.com http://www.xpowder.com License to \inXitu Inc:Inner Use

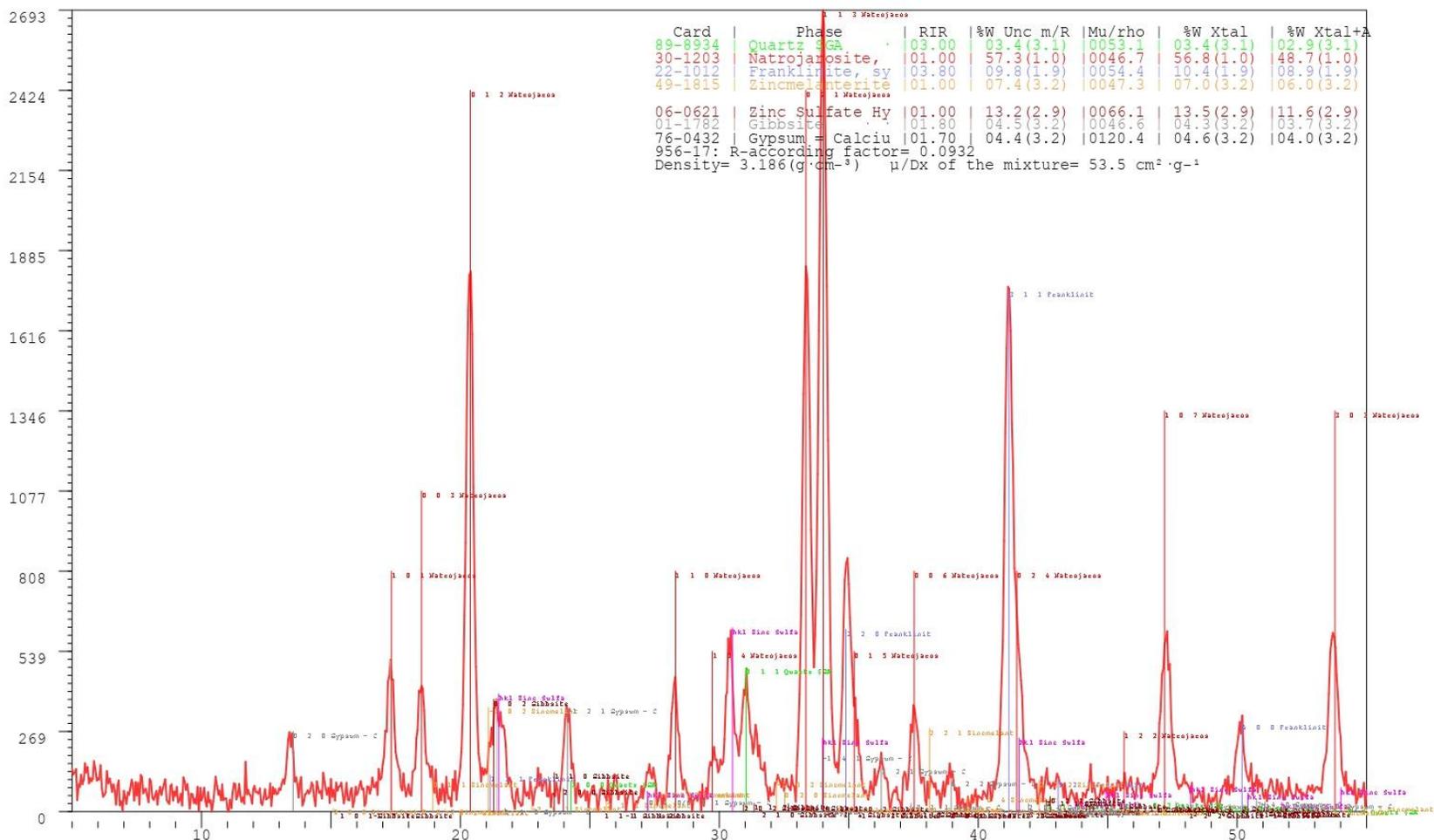


Figura 4.1-4 Difractograma de la muestra 956-17.

#### 4.1.4. Caracterización Elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Siguiendo con la caracterización de la muestra y la posible identificación de elementos estratégicos presentes en la muestra, se realizó la caracterización por fluorescencia de rayos-X. Los resultados de los análisis semi-cuantitativos se encuentran resumidos en las figuras 4.1-5 y 4.1-6. Los resultados desglosados donde además se muestra la verificación de los controles de calidad NIST 2710, NIST 2711 y blanco se encuentran en el apéndice 7.7.

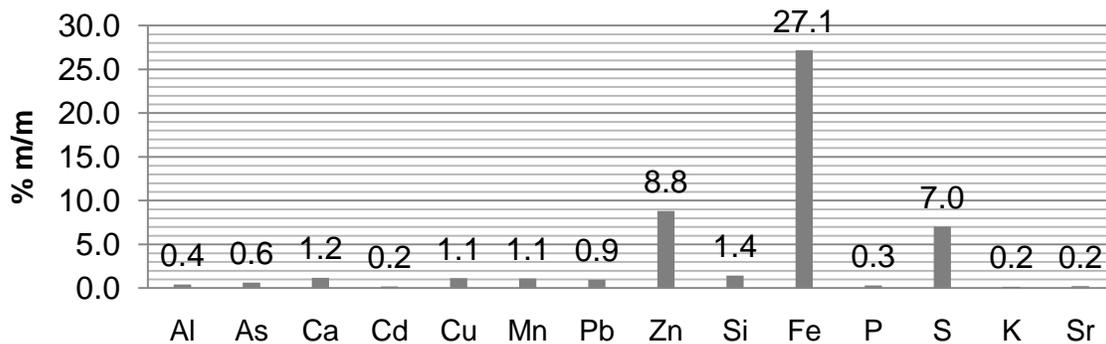


Figura 4.1-5 Elementos de mayor abundancia en la muestra 956-17, detectados por el equipo FRX en modo suelos.

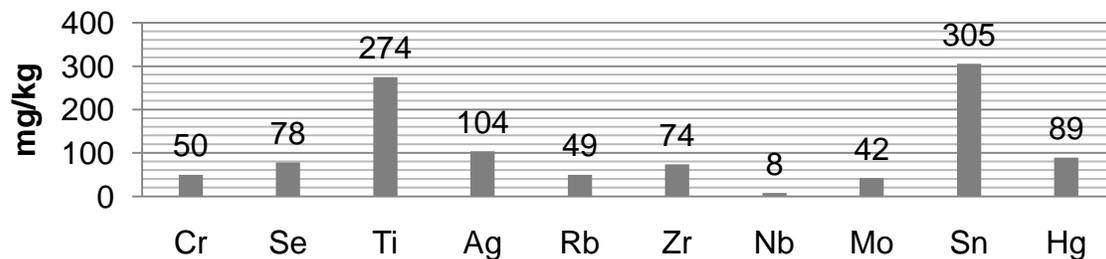


Figura 4.1-6 Elementos de mayor abundancia en la muestra 956-17 detectados por el equipo FRX en modo geoquímica.

El análisis por FRX mostró que los elementos que se encuentran en mayor proporción son Fe, Zn y S, siendo zinc el metal del que se beneficiaba la planta de donde provienen estos residuos. Los análisis por FRX no evidenciaron la presencia de elementos estratégicos como In, Ga o Ge.

#### 4.1.5. Caracterización elemental por Digestión Total y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado e Inducido (ICP-OES)

Las técnicas utilizadas hasta el momento no permitieron la identificación de elementos estratégicos en concentraciones traza, por lo que se optó por una

digestión total y la determinación de los elementos por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (DT-ICP-OES).

Para el análisis por digestión total e ICP-OES se cuantificaron exclusivamente los elementos estratégicos, los resultados se muestran en la *figura 4.1-7*. Estos nos indicaron la presencia de los elementos estratégicos In, Gd y Nd, siendo el indio el que presenta mayor concentración (79.1 mg/kg). Estos resultados dieron pie a enfocar el estudio específicamente a la extracción de indio.

La concentración de indio total obtenida por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) se comparó midiendo las mismas seis repeticiones por espectrometría de masas (ICP-MS). Para la medición por ICP-OES se empleó una curva de calibración de 0 a 10 mg/L y se midió indio en su línea de emisión característica con longitud de onda de 410.176 nm; mientras que para espectrometría de masas se empleó una curva de calibración de 0 a 250  $\mu\text{g/L}$ , midiendo el isótopo  $\text{In}_{115}$ , ya que  $\text{In}_{113}$  no arrojaba respuesta, y empleando rodio como estándar interno; para ambas mediciones se emplearon como controles de calidad blanco y disoluciones estándar que fueron medidos cada diez muestras.

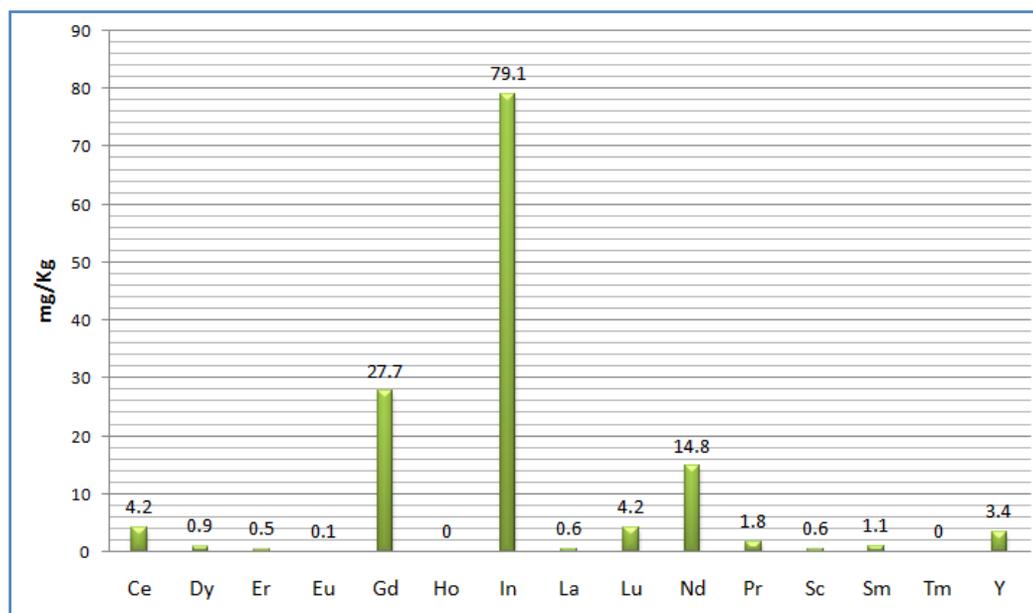


Figura 4.1-7 Concentración de algunos elementos estratégicos en la muestra 956-17 determinada por ICP-OES después de una digestión ácida.

Como se muestra en la *tabla 4.1-3* la media de la concentración de indio determinada por espectrometría de masas en la muestra 956-17 es 86 mg/Kg. Realizando un análisis estadístico de medias, donde la hipótesis nula es que las medias son iguales ( $\mu_{\text{ICP-OES}} = \mu_{\text{ICP-MS}}$ ) para un nivel de confianza del 95%. Como resultado se obtuvo un p-value de 0.076 por lo cual al ser mayor al nivel de significancia  $\alpha=0.05$ , se debe aceptar la hipótesis nula (Box et al., 2008), así que las medias son estadísticamente iguales ( $\alpha=0.05$ ) independientemente del equipo de medición, ICP-OES o ICP-MS.

Tabla 4.1-3 Concentración de indio determinada por ICP-OES y ICP-MS en seis repeticiones de digestión total de la muestra 956-17.

Numero de Repetición	Indio por ICP-OES (mg/kg)	Indio por ICP-MS (mg/kg)
1	78.1	86.0
2	77.9	80.5
3	79.5	93.2
4	79.1	74.1
5	80.7	91.1
6	79.8	91.1
Media	79.18	86

El resultado del análisis de medias se ilustra en la *figura 4.1-8*, la cual es un diagrama de cajas que ilustra la varianza de los resultados para ambos métodos de medición (ICP-OES y ICP-MS). Mientras la *figura 4.1-9* muestra el archivo de órdenes con el intervalo de confianza del análisis. En estas figuras podemos apreciar como interceptan las varianzas de ambos métodos de medición, por lo cual son estadísticamente iguales (Mongay Fernández, 2005).

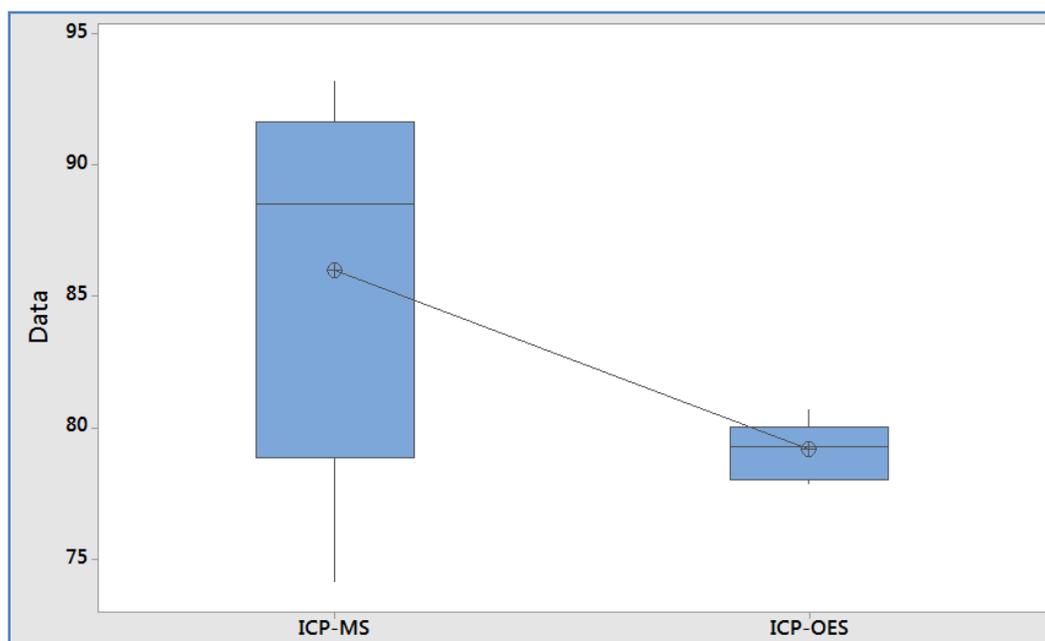


Figura 4.1-8 Diagrama de cajas del análisis estadístico de la comparación de las medias de concentración de indio en la muestra 956-17. En el eje y se coloca la concentración de indio en mg/kg.

Two-sample T for ICP-MS vs ICP-OES				
	N	Mean	StDev	SE Mean
ICP-MS	6	86.01	7.41	3.0
ICP-OES	6	79.18	1.06	0.43

Difference =  $\mu$  (ICP-MS) -  $\mu$  (ICP-OES)  
 Estimate for difference: 6.82  
 95% CI for difference: (-1.04, 14.68)  
 T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = 2.23 P-Value = 0.076  
 DF = 5

Figura 4.1-9 Archivo de ordenes del análisis de comparación de medias.

El resultado de los análisis de caracterización nos confirmó que se deben tomar medidas previo a los procesos de extracción líquido-líquido y extracción con MPIs por posibles interferencias, ya que el  $\text{Fe}^{3+}$  se forma fácilmente en disolución acuosa en contacto con el oxígeno del medio ambiente, y este ión tiene gran afinidad por el extractante que se empleará D2HEPA (dos Santos Benedetto, 1999), lo cual hace del hierro un potencial interferente para los procedimientos de extracción en este estudio. También es necesario tomar medidas por la presencia de zinc ya que como lo muestran los resultados de FRX se encuentra en concentraciones de 8.8 %(m/m) en la muestra y esta reportado que zinc también es extraído por D2HEPA (dos Santos Benedetto, 1999). Por estas razones, como se describe en el *capítulo* 3.2 se tomó la decisión de realizar la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  empleando  $\text{Fe}^0$  (sólido) y  $\text{SnCl}_2$  como agentes reductores (Xingbin et al., 2015) (Macías-Macías et al., 2019). Una vez que se determinó la concentración óptima de HCl en el proceso de lixiviación y las concentraciones de hierro y zinc en el lixiviado, éstas se emplearon para realizar una especiación teórica y proponer las reacciones de reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  que se llevan a cabo. Para separar el zinc se tomó la decisión de realizar la precipitación selectiva de indio, subiendo el pH de las fases de re-extracción con una disolución de amoníaco de manera que se formen complejos de zinc-amoniaco solubles a  $\text{pH} \approx 9$ , mientras estos no se forman con  $\text{In}^{+3}$  por lo cual este precipita (Charlot, 1980) (dos Santos Benedetto, 1999). De igual forma se propuso una reacción de precipitación de zinc, esto una vez que se determinó la concentración óptima de HCl y la concentración de zinc en las fases de re-extracción.

Así los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X se emplearon para determinar los elementos prioritarios para un seguimiento de concentración en la evaluación de las condiciones óptimas.

## 4.2. Resultados de la Optimización del Proceso de Lixiviación Ácida

Los resultados del porcentaje de extracción de indio a partir de la muestra de residuos,  $\%E_{Lix-Indio}$ , del diseño experimental para obtener la superficie de respuesta del proceso de extracción sólido-líquido (lixiviación ácida) se muestran en la *tabla 4.2-1* conforme al orden aleatorizados de corrida.  $\%E_{Lix-Indio}$  fue obtenido empleando la *ecuación 4.2-1*, donde el numerador permite obtener los mg extraídos de indio a partir del producto del volumen de lixiviado,  $V_{Lix}$ , y la concentración de indio obtenida por espectrometría de emisión atómica,  $[In]_{mg/L}$ ; el denominador permite obtener los miligramos de indio que se espera obtener de una extracción al 100%. Al multiplicar esta relación por cien se obtiene el  $\%E_{Lix-Indio}$ .

$$\%E_{Lix-Indio} = \frac{V_{Lix} \times [In]_{mg/L}}{m_{956-17} \times [In]_{mg/Kg}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.2-1}$$

Previo a obtener la superficie de respuesta con ayuda del software Minitab se realizó un *test de normalidad* al modelo, la *figura 4.2-1* ilustra los resultados de la prueba. El gráfico de la *figura 4.2-1* traza los residuales con puntos azules versus sus valores esperados por el modelo predictivo (línea roja) para una distribución de probabilidad normal. Al observarse variación en los residuales esto nos indica que hay variables que no fueron consideradas en el diseño experimental. Si los datos no siguieran una distribución normal, esto se vería ilustrado en el gráfico con uno o más puntos rojos lejos de la línea de tendencia normal (@2019Minitab, 2019) (Box et al., 2008).

En la *tabla 4.2-1* se observa que hay diferencias en,  $\%E_{Lix-Indio}$ , los valores obtenidos se encuentran en el intervalo de 0 a 92.2%, al obtener el modelo predictivo este nos permitirá maximizar estos resultados. El análisis de los resultados se describe a continuación.

Obtener la superficie de respuesta implica obtener un modelo matemático que describa la respuesta deseada en función de los factores seleccionados dentro de límites establecidos para cada factor. Para obtener este modelo con ayuda del software Minitab se realizó una regresión multifactorial a partir de los resultados ingresados en el diseño experimental previamente elaborado y desarrollado (@2019Minitab, 2019). Una vez realizada la regresión multifactorial el software regresa el modelo matemático con su coeficiente de determinación.

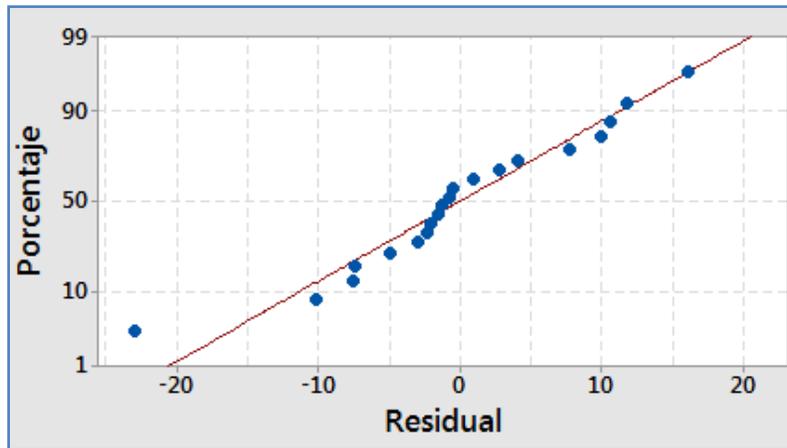


Figura 4.2-1 Estudio de comportamiento normal del modelo predictivo del proceso de lixiviación ácida. Donde el porcentaje corresponde a una distribución normal estandarizada, la varianza es igual a 1 (100%) y los residuales son las desviaciones del modelo con respecto a un comportamiento normal esperado.

Tabla 4.2-1 Resultados del %E<sub>Lix-Indio</sub>, para obtener la superficie de respuesta del proceso de extracción sólido-líquido.

Ensayos aleatorizados (Orden de corrida)	Tiempo de agitación (h)	Concentración del HCl en la disolución de lixiviación (Molar)	Relación Masa/Volumen (g/50 mL)	%E <sub>Lix-Indio</sub>
1	0	3.5	6.3	0
2	49	3.5	6.3	34.4
3	49	3.5	12.522	23.5
4	78	5.5	2.6	92.2
5	78	5.5	10	54
6	49	3.5	6.3	38.7
7	49	3.5	6.3	35.2
8	78	1.5	2.6	40.6
9	49	0	6.3	0
10	20	1.5	10	8.2
11	49	3.5	6.3	40
12	49	3.5	6.3	33.8
13	49	6.8	6.3	44.2
14	78	1.5	10	18
15	20	1.5	2.6	20.3
16	20	5.5	2.6	21.3
17	97	3.5	6.3	72.7
18	49	3.5	0.0	0
19	49	3.5	6.3	35.4
20	20	5.5	10	14

La ecuación 4.2-2 muestra el modelo matemático obtenido para la evaluación del proceso de extracción sólido-líquido. El modelo representa el porcentaje de extracción de indio,  $\%E_{Lix-Indio}$ , en función de los efectos de los factores de variación individuales, sus cuadrados y las interacciones entre ellos. Los factores se encuentran restringidos dentro de los valores establecidos en el diseño experimental, mientras la respuesta está restringida de modo tal que si  $\%E_{Lix-Indio} > 100$ , entonces,  $\%E_{Lix-Indio} = 100$ ; y si  $\%E_{Lix-Indio} < 0$ , entonces,  $\%E_{Lix-Indio} = 0$ .

En la ecuación 4.2-2:  $A$  es el tiempo de agitación (h);  $B$  es la concentración molar de HCl en la disolución lixivante;  $C$  es la masa de residuo (g por cada 50 mL de lixivante). Los resultados experimentales representados por esta ecuación tienen un coeficiente de determinación de 0.86, lo cual indica que el 86% de la variable de respuesta  $\%E_{Lix-Indio}$  es explicada por la función, dentro de sus límites establecidos.

#### Ecuación 4.2-2

$$\begin{aligned} \%E_{Lix-Indio} = & \\ & -22.2 + 0.086A + 3.50B + 8.04C \\ & + 0.00279A^2 - 0.673B^2 - 0.464C^2 \\ & + 0.1741AB - 0.0482AC - 0.182BC \\ & r^2 = 0.86 \end{aligned}$$

Ya que los intervalos de los factores evaluados en este diseño se determinaron en base a la experiencia, para verificar el efecto de cada factor en el modelo se obtuvo un diagrama de pareto a partir de los resultados de la tabla 4.2-1. El diagrama de pareto elaborado con  $\alpha=0.05$  para ambos lados, figura 4.2-2, muestra que los factores tiempo de agitación y concentración de lixivante tienen efectos estadísticamente significativos. Sin embargo, el intervalo evaluado de la masa de muestra no tiene un efecto significativo ( $\alpha=0.05$  por ambos lados). Aumentando el nivel de significancia a  $\alpha=0.3$  para ambos lados se obtiene que el efecto de la interacción del tiempo con los gramos de muestra es estadísticamente significativo, figura 4.2-3. Esto nos indica que el nivel de confianza en el modelo predictivo, solo para el factor de gramos de muestra, disminuye al 70%. Aun así como se muestra adelante, el intervalo evaluado de gramos de residuo es adecuado para maximizar la extracción de indio.

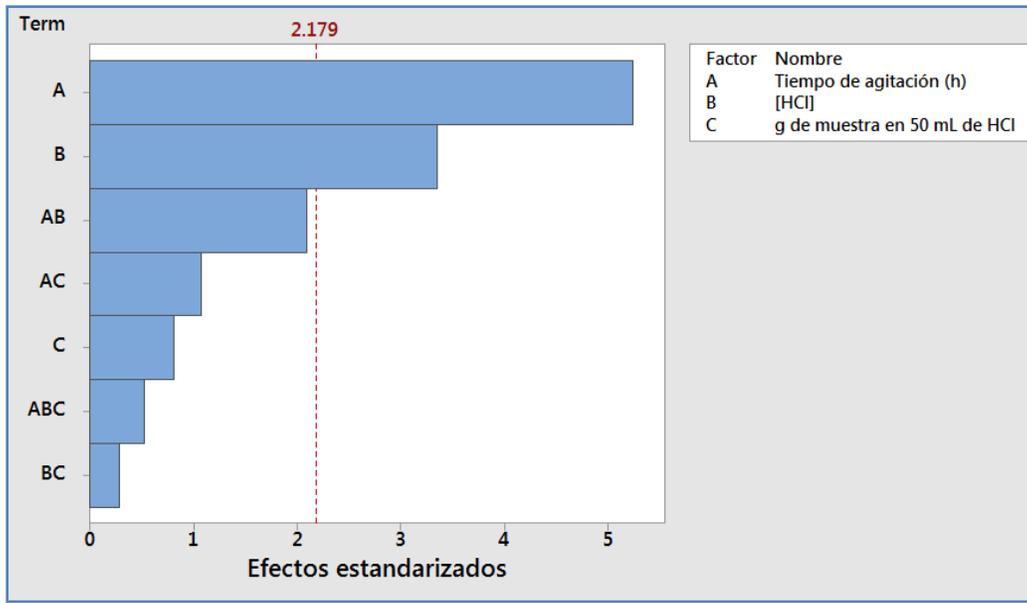


Figura 4.2-2 Diagrama de Pareto de los efectos de cada factor en el modelo predictivo del proceso de lixiviación de indio,  $\alpha=0.05$ .

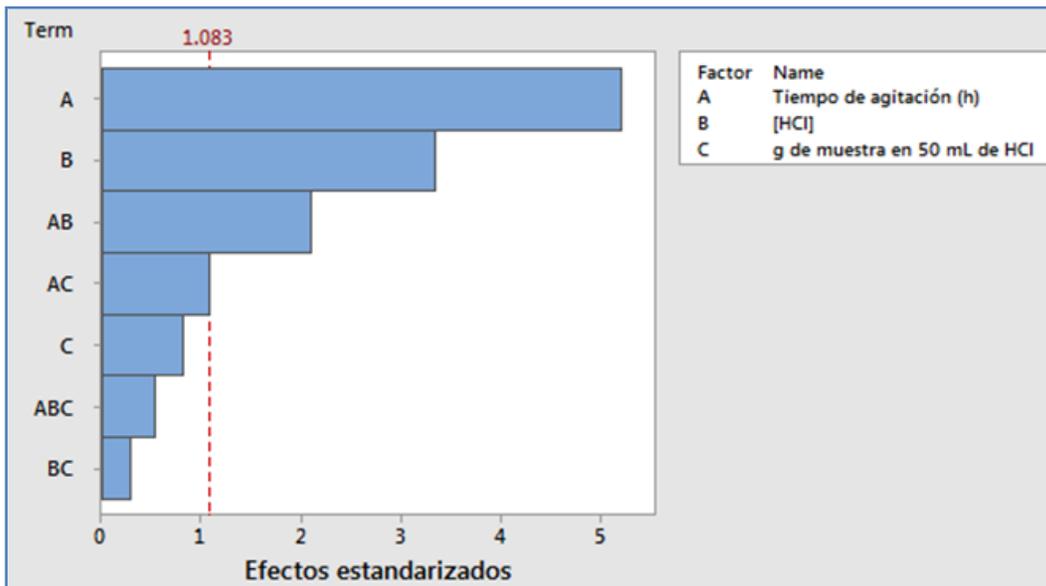


Figura 4.2-3 Diagrama de Pareto de los efectos de cada factor en el modelo predictivo del proceso de lixiviación de indio,  $\alpha=0.3$ .

Empleando la ecuación 4.2-2 se elaboraron las figuras 4.2-4 y 4.2-5; la primera corresponde al diagrama de superficie de respuesta del proceso de lixiviación ácida de indio de la muestra 956-17. En esta se variaron los factores tiempo de agitación y gramos de muestra en los ejes X y Z, mientras la respuesta,

$\%E_{\text{Lix-Indio}}$ , también llamada porcentaje de recuperación,  $\%R_{\text{Lix-Indio}}$ , se representa en el eje Y. Para poder ilustrar el modelo en tres dimensiones la concentración de HCl se mantuvo constante en 5M.

En el *diagrama 4.2-4* podemos observar la influencia del factor tiempo de agitación. Se observa que a mayor tiempo de agitación mayor es la recuperación de indio. Mientras que para la cantidad de muestra en 50 mL de disolución lixivante hay inicialmente un aumento de la recuperación de indio conforme aumentan los gramos de muestra, sin embargo, se llega a un máximo de saturación a partir del cual a mayor cantidad de muestra ya no se puede extraer la totalidad del indio.

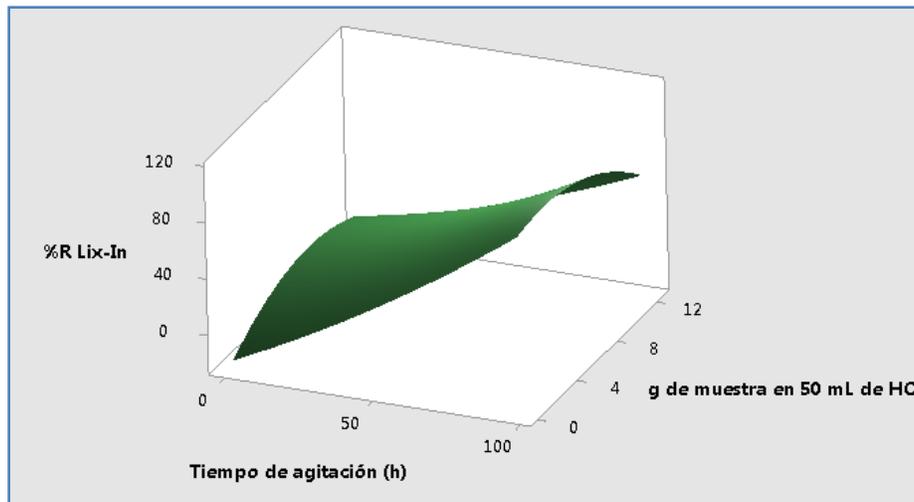


Figura 4.2-4 Diagrama de superficie de respuesta del proceso de lixiviación ácida de la muestra 956-17. Para realizar el gráfico se mantuvo constante la [HCl] en 5M.

La *figura 4.2-5* ilustra en dos dimensiones la influencia de los factores tiempo de agitación y concentración de HCl en la disolución lixivante. Con diferentes tonos de color se muestran los contornos en los cuales se alcanzarían determinados porcentajes de recuperación de indio del proceso de lixiviación ácida. En este diagrama se puede observar claramente que ambos factores ilustrados influyen de manera positiva en el porcentaje de extracción de indio, de modo tal que conforme uno o ambos aumentan, el porcentaje de indio extraído de la muestra sólida a la disolución lixivante también lo hace.

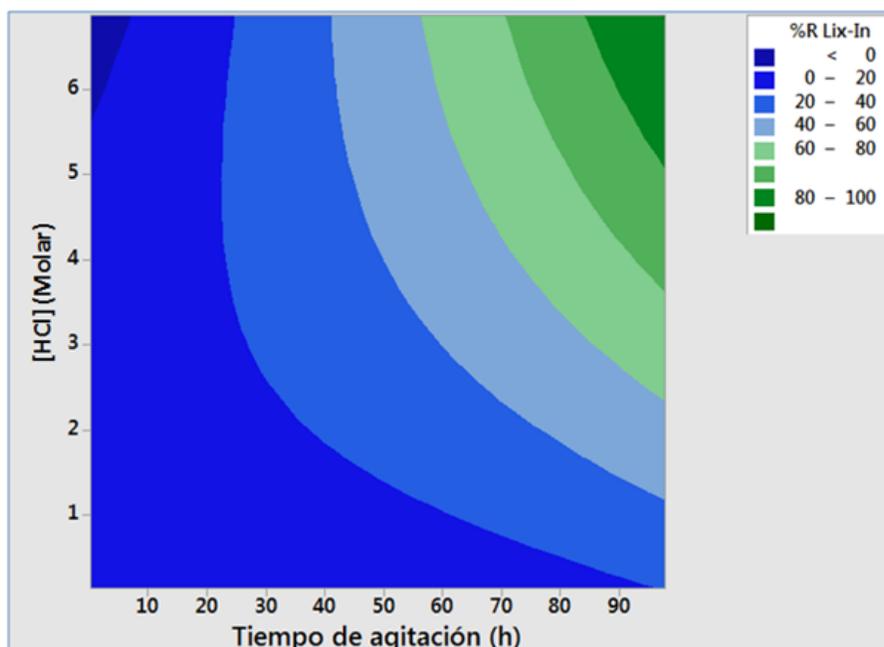


Figura 4.2-5 Diagrama de Contorno para el Proceso de Lixiviación ácida. Para elaborar el diagrama se mantuvieron constantes los gramos de muestra en 5 gramos por cada 50 mL de disolución lixivante.

Con estos resultados, para maximizar la concentración de indio en el lixiviado y obtener las condiciones óptimas del proceso se ajustaron a sus valores mayores tanto el tiempo de agitación y la concentración HCl, mientras que la relación gramos de muestra por cada 50 mL de disolución ácida se ajustó hasta obtener un 100% de recuperación de indio según indica la figura 4.2-6.



Figura 4.2-6 Porcentaje de re-extracción “y” en función del efecto de cada factor. Condiciones óptimas del proceso de lixiviación ácida de la muestra de residuos.

La figura 4.2-6 es la interfaz de optimización del software. En esta figura podemos observar el efecto individual de cada factor, ajustarlo y predecir la respuesta de aplicar dichas condiciones seleccionadas. Es apreciable como el tiempo de agitación y la concentración de ácido clorhídrico como disolución de lixiviación, tienen un efecto proporcionalmente positivo en la extracción de indio de

modo tal que al aumentar el valor de cualquiera de estos dos factores aumenta el porcentaje extraído de indio. En el caso de los gramos de muestra se aprecia como el aumento de estos tienen inicialmente poco efecto sin embargo al aumentar la cantidad llega un punto, que dependiendo del tiempo de agitación y la concentración de HCl, en el cual el efecto se vuelve negativo en el porcentaje de indio extraído.

Así como se ilustra en la *figura 4.2-6*, el modelo matemático obtenido fue de utilidad para determinar que un tiempo de agitación de 97.7 h, una [HCl]=6.8M en el lixiviante y 9.403 gramos de muestra por cada 50 mL de lixiviante o lo que es lo mismo una relación de 0.18806 g/mL (masa (g) de muestra por volumen (mL) de lixiviante), son las condiciones óptimas para la lixiviación ácida de indio. Estas condiciones fueron empleadas para preparar los lixiviados ácidos empleados en los procesos de extracción líquido-líquido y extracción con MPIs.

La *tabla 4.2-2* muestra la concentración de indio para 8 ensayos de lixiviación ácida en los cuales se aplicaron las condiciones óptimas. Cada ensayo consiste en 500 mL de disolución ácida cada una con 94 gramos de muestra de residuo. Después, de aplicar el tiempo de agitación establecido, las muestras se filtraron y se lavó el resto de la muestra sólida con ≈10mL de disolución lixiviante de HCl 6.8M.

**Tabla 4.2-2 Concentración de indio en ensayos de evaluación de las condiciones óptimas de lixiviación.**

<b>Numero de ensayo (dilución)</b>	<b>In115 (µg/L)</b>	<b>Indio sin dilución (µg/L)</b>
1 (1:100)	142.605	14260.5
2 (1:100)	137.651	13765.1
3 (1:100)	147.015	14701.5
4 (1:100)	148.137	14813.7
5 (1:100)	151.324	15132.4
6 (1:100)	141.011	14101.1
7 (1:100)	142.540	14254.0
8 (1:100)	146.156	14615.6
<i>Media</i>	<i>144.554</i>	<i>14455.4</i>
<i>Blanco</i>	<i>3.440</i>	
<i>50 ppb</i>	<i>55.196</i>	

En la *tabla 4.2-2* se muestra la media de la concentración de indio de los ocho ensayos de lixiviación, esta resulta en 14455.4 µg/L o 14.4 mg/L. Calculando la concentración de indio esperada a partir de la concentración determinada por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) de 79.1 mg/kg, se esperaba obtener una concentración cerca de 14.87 mg/L por lo cual se obtuvo un porcentaje de extracción del 96.83%.

Para proponer las reacciones más importantes involucradas en la lixiviación ácida deben tenerse en cuenta los resultados de FRX, los cuales nos indican la presencia mayoritaria de natro-jarosita,  $\text{Na}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ . Debido a que el residuo proviene de un tratamiento de pirometalurgia el indio puede encontrarse como óxido,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Considerando que los resultados de MEB-EDX muestran 5%(m/m) de Na si se solubilizara totalmente se tendría en las disoluciones en

condiciones óptimas una concentración 0.41M de sodio. Mientras que suponiendo que todo el azufre se encuentre como  $\text{SO}_4^{-2}$  y como lo indican los resultados el MEB-EDX azufre tiene una concentración de 9%, suponiendo una solubilización total, la concentración molar en el lixiviado sería de 0.52M. Y con base a los resultados de caracterización de los lixiviados obtenidos en condiciones óptimas el hierro tiene una concentración de 3.45 M, mientras que la concentración media de indio en los lixiviados obtenidos en condiciones óptimas es de 0.00013M. Con estos datos se empleó el software Hydrochemical Equilibrium-Constant Database (Hydra ver. 18-08-2009, database 02-06-2015) y Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa ver. 16-12-2010) del Real Instituto Tecnológico de Suecia, se elaboraron los diagramas de zona de predominio para un sistema sencillo, *figuras 4.2-7 a 4.2-10*. En los diagramas de zona de predominio se observan las especies que predominan en el lixiviado ácido, en el caso de sodio predomina  $\text{Na}^+$ , de hierro predomina  $\text{FeCl}_2^+$ , de sulfato el  $\text{HSO}_4^-$ , mientras que se da la formación de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para explicar de manera simplificada el proceso de lixiviación se proponen las reacciones ilustradas en la *tabla 4.2-3*, se debe tener en cuenta que son para sistemas sencillos ya que en el lixiviado se tiene otros elementos disueltos en concentraciones desconocidas.

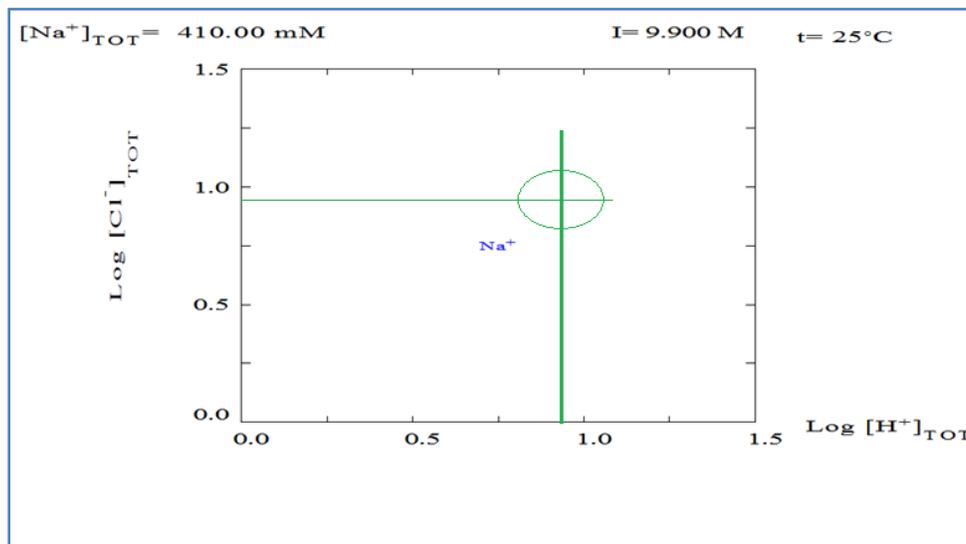


Figura 4.2-7 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de  $\text{Na}^+$ .

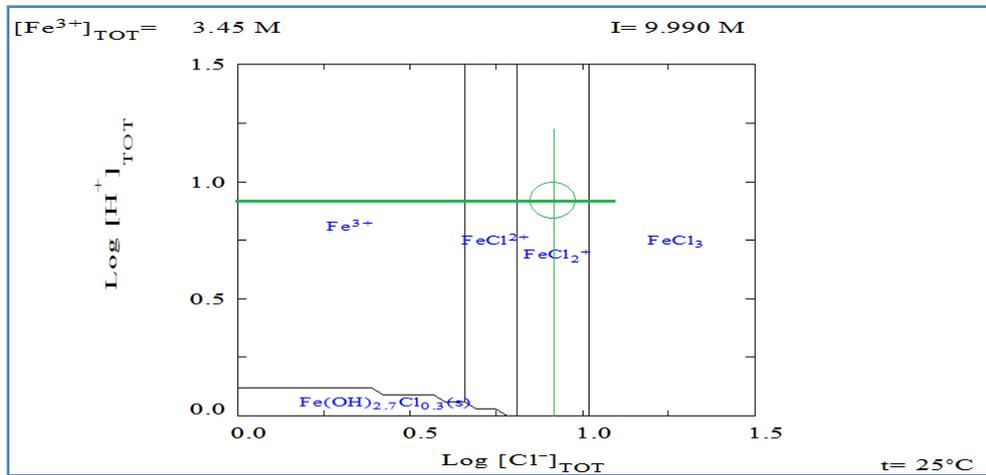


Figura 4.2-8 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de  $\text{Fe}^{+3}$  en medio de cloruros.

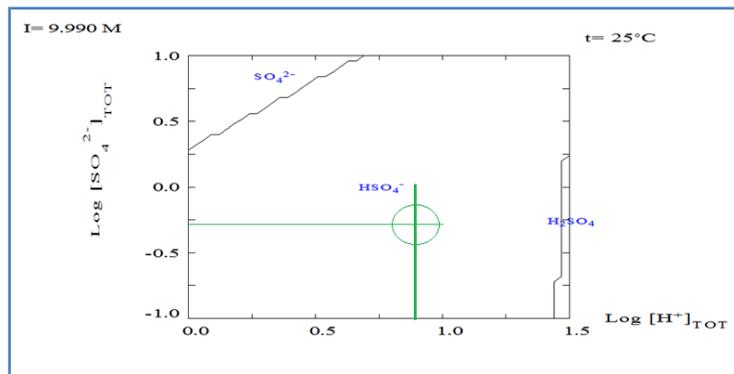


Figura 4.2-9 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de  $\text{SO}_4^{-2}$

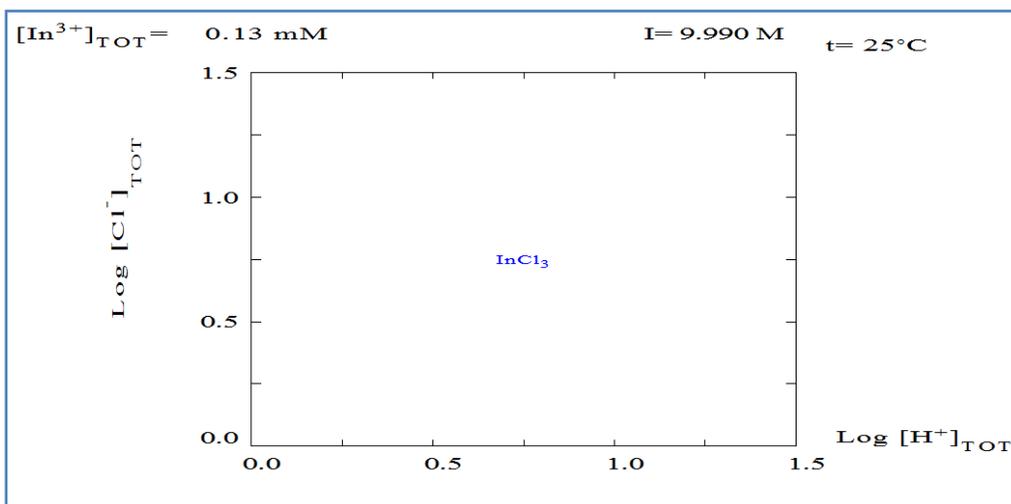


Figura 4.2-10 Diagrama de zona de predominio de un sistema sencillo de  $\text{In}^{+3}$  en medio de cloruros.

Tabla 4.2-3 Balance de reacción de la lixiviación de natro-jarosita en un sistema sencillo.

<b>Balance de reacciones</b>
$\text{Na}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6) \rightarrow \text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} + 6\text{OH}^-$
$3(\text{Fe}^{+3} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2^+)$
$2(\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{HSO}_4^-)$
$6(\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O})$
<b>Suma de las semi-reacciones</b>
$\text{Na}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6) + 8\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + 3[\text{FeCl}_2]^+ + 2[\text{HSO}_4] + 6\text{H}_2\text{O}$

Tabla 4.2-4 Balance de la reacción de lixiviación de óxido de indio.

<b>Balance de reacciones</b>
$\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{In}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
$2(\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{+3} + 3\text{e}^-)$
$2(\text{In}^{+3} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{InCl}_3)$
<b>Suma de las semi-reacciones</b>
$\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{InCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

#### 4.2.1. Reducción de $\text{Fe}^{3+}$ a $\text{Fe}^{2+}$

Previo al uso del lixiviado ácido como fase de alimentación en los procesos de extracción con disolventes o con membranas poliméricas, como se mencionó en el capítulo 3.2 se realizó una reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  empleando  $\text{Fe}^0$  seguido de una pequeña cantidad de  $\text{SnCl}_2$  ambos agentes reductores. Esto debido a que el extractante que se empleará (D2HEPA) es afín a  $\text{Fe}^{+3}$  y no lo es a  $\text{Fe}^{+2}$ . La reducción se realizó a la disolución lixivante conforme se empleaba cierto volumen para los ensayos de cribado y diseño de superficie de respuesta.

Con el fin de proponer las reacciones involucradas en la etapa de reducción de hierro, son de utilidad los resultados de concentración del elemento hierro en el lixiviado ácido, la cual fue determinada por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) en la línea de emisión de longitud de onda 259.940 nm característica del hierro. La concentración de hierro en el lixiviado resultó de 193040 mg/L. El lixiviado tiene una fuerte coloración naranja-amarillo lo cual indica que casi la totalidad de hierro debe encontrarse como  $\text{Fe}^{+3}$ , debe tenerse en cuenta que para la lixiviación en condiciones óptimas se empleó ácido clorhídrico 6.8 molar. Con estos datos pueden plantearse las semi-reacciones de oxidación y reducción involucradas para sistemas sencillos, tabla 4.2-5, realizar el balance correcto y a partir de los potenciales de reducción (con electrodo normal de hidrogeno de referencia) puede obtenerse la constante de la reacción empleando la ecuación 4.2-3 (Baeza & de Santiago, 2007), donde n es el número de electrones cedidos,  $E^\circ$  es el potencial estándar de la semi-reacción y 0.059 V es el resultado de

simplificar para condiciones estándar el valor de  $RT/F$  de la ecuación de Nernst, donde  $R$  es la constante universal de los gases  $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T$  es la temperatura ambiente  $298 \text{ K}$  y  $F$  es la constante de Faraday  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

$$pK_{\text{disociación}} = \frac{nE^\circ}{0.059 \text{ Volts}} \quad \text{Ecuación 4.2-3}$$

Tabla 4.2-5 Obtención de la reacción de reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  empleando  $\text{Fe}^0$ , para un sistema sencillo de cloruros.

Semi-reacciones oxido-reducción involucradas	$E^\circ$ (Volts-ENH)	$pK_{\text{disociación}}$	$K_d$
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36 <sup>(a)</sup>	46.1	$10^{-46.1}$
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.0 <sup>(a)</sup>	0	$10^0$
$\text{Fe}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.77 <sup>(a)</sup>	13.0	$10^{-13.0}$
$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0.44 <sup>(a)</sup>	-14.9	$10^{14.9}$
<b>Balance de reacciones</b>			
$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^-$			$10^{-14.9}$
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$			$10^0$
$2(\text{Fe}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{+2})$			$(10^{-13.0})^2$
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$			$10^{46.1}$
<b>Reacción general</b>			
$\text{Fe}^0 + 2\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$			$K_{\text{reacción}}=10^{5.2}$
<b>Suma de los complejos específicos involucrados</b>			
$\text{Fe}^0 + 2\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$			$10^{5.2}$
$3(\text{Fe}^{+2} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{FeCl}]^+)$			$(10^{0.4})^3$ Referencia (b)
$2([\text{FeCl}_2]^+ \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 2\text{Cl}^-)$			$(10^{0.1})^2$ Referencia (b)
<b>Reacción de reducción de <math>\text{Fe}^{+3}</math> a <math>\text{Fe}^{+2}</math> empleando <math>\text{Fe}^0</math> en el lixiviado obtenido en las condiciones óptimas del proceso</b>			
$\text{Fe}^0 + 2[\text{FeCl}_2]^+ + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 3[\text{FeCl}]^+ + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$			$K_{\text{reacción}}=10^{5.0}$

(a): (Bard et al., 1985)

(b): (Ringbom, 1979)

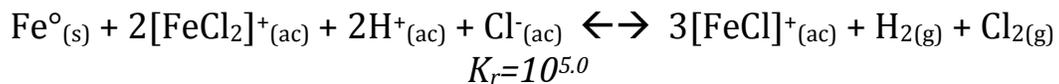
En la *tabla 4.2-5* tenemos el orden que se siguió para obtener la reacción de reducción de hierro en el lixiviado ácido; inicialmente se consideró que las reacciones involucradas son la reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  y la oxidación de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$ , ya que estamos en medio concentrado de  $\text{HCl}$ , el cual en disolución se encuentra totalmente disociado, también se consideró la oxidación del  $\text{Fe}^0$ , que se agregó a la disolución, a  $\text{Fe}^{+2}$ , y finalmente la reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ . A partir de los potenciales estándar de cada semi-reacción se obtiene su respectiva constante de disociación con la *ecuación 4.2-3*. Posteriormente, en el balance de la reacción fue necesario duplicar la reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  y así obtener una reacción general de la reducción en la cual en los reactivos tenemos al  $\text{Fe}^0$  que se agrega a la disolución, al  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  propios del medio ácido con el que se está trabajando y al  $\text{Fe}^{+3}$ . Como productos tenemos a  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  reducido y oxidado respectivamente en las especies  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$ , y  $\text{Fe}^{+2}$  producto de la reducción de  $\text{Fe}^{+3}$ . En este punto se definieron las especies que realmente se encuentran en la disolución, por lo que para  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  se realizaron los diagramas de zona de predominio para sistemas sencillos de cloruros, ilustrados en las *figuras 4.2-11* y *4.2-12*, para su elaboración se consideró la concentración de cloruros y concentración de  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  como la

concentración determinada como óptima de lixiviante ácido,  $[\text{HCl}] = 6.8\text{M}$ , además de la concentración de hierro en la disolución lixiviante antes y después de realizar la reducción, una alta fuerza iónica propia de disoluciones saturadas ya que se lixivió la cantidad máxima de muestra, saturando así el lixiviado.

Una vez realizada la reducción de hierro del lixiviado ácido la concentración de hierro en la disolución se determinó por ICP-OES esta resultó en  $280900\text{ mg/L}$ , a partir de esta se realizó la especiación para el  $\text{Fe}^{+2}$  como parte de los productos de la reacción general de reducción de hierro (III), esta se ilustra en la *figura 4.2-12*.

En ambas figuras 4.2-11 y 4.2-12, empleando el software Hydrochemical Equilibrium-Constant Database (Hydra ver. 18-08-2009, database 02-06-2015) y Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa ver. 16-12-2010) del Real Instituto Tecnológico de Suecia, para obtener las especies de hierro involucradas se consideró la concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$   $6.8\text{M}$ , y siendo su  $\log[6.8\text{M}] = 0.83$ , se ilustra con líneas verdes que estas interceptan en la zona de predominio de  $[\text{FeCl}_2]^+$  y  $[\text{FeCl}]^+$  respectivamente en cada figura. Por lo que las reacciones de formación de complejos de estas especies se emplearon para sustituir  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  de la reacción general de la *tabla 4.2-6*.

#### Reacción 4.2-1



Obteniendo así la *reacción 4.2-1*, que describe para un sistema simplificado de cloruros la reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  necesaria para disminuir la co-extracción de hierro por el lixiviante D2HEPA del lixiviado ácido preparado en las condiciones determinadas como óptimas.

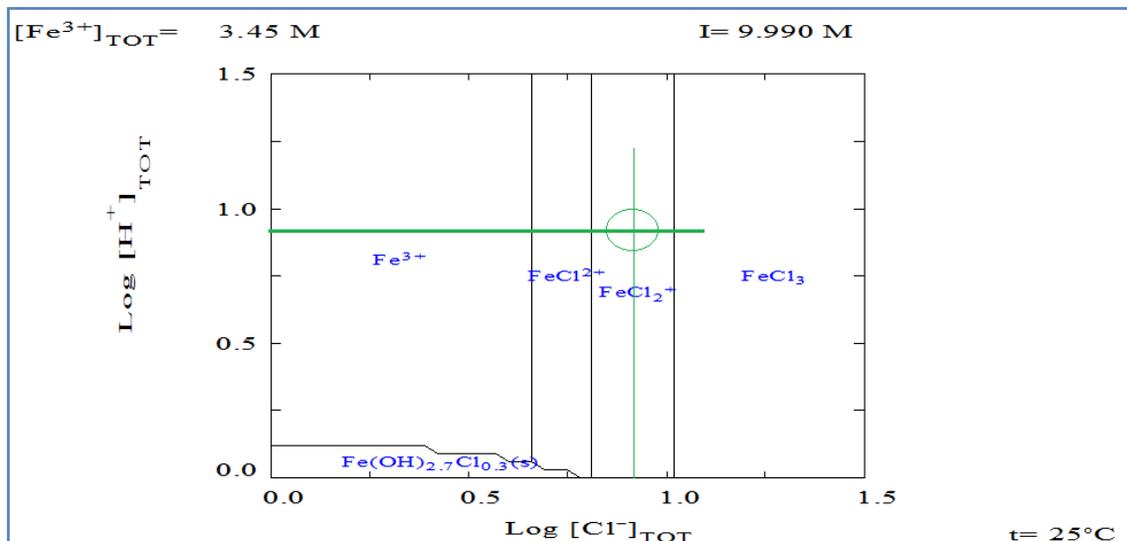


Figura 4.2-11 Diagrama de zona de predominio de  $\text{Fe}^{+3}$  en medio de ácido clorhídrico.

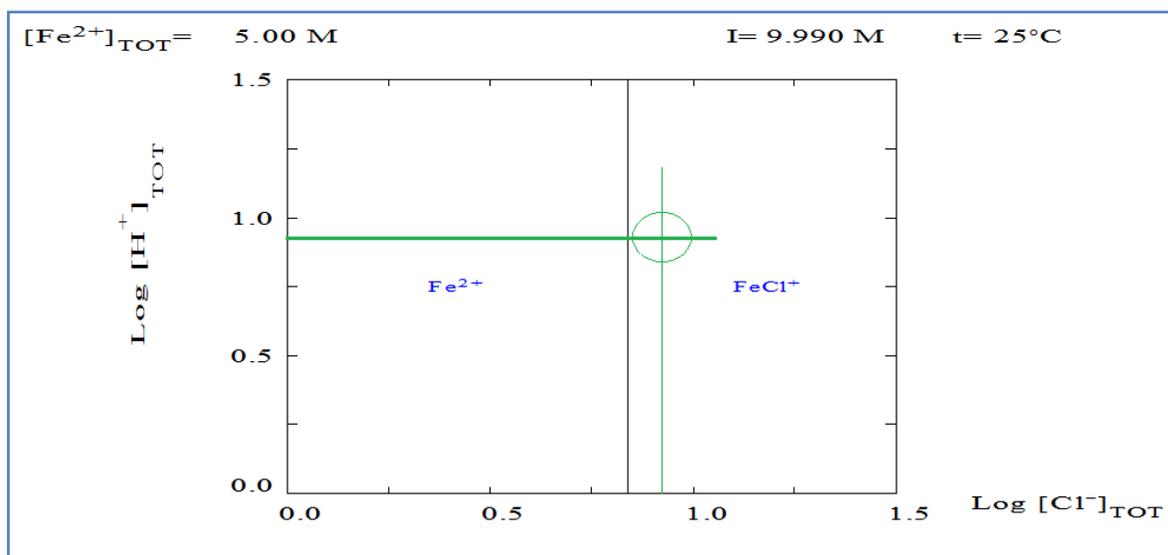


Figura 4.2-12 Diagrama de zona de predominio para  $\text{Fe}^{+2}$  en la disolución reducida

La *reacción 4.2-1* muestra que hay una relación 1:2 de hierro metálico empleado con respecto a la cantidad de hierro en la disolución. Para aumentar la cuantitatividad de la reacción y que se lleve a cabo en un tiempo suficientemente corto antes de que el hierro reducido comience a oxidarse, se agregó una mayor cantidad del reactivo hierro metálico. Una vez que la reducción se lleva a cabo los procesos de extracción no se pueden llevar a cabo con sólido en las fases de alimentación por lo cual se filtra el hierro sólido residual, esto ocasiona que el hierro(II) se comience a oxidar a hierro(III), por esta razón se decidió agregar un exceso de  $\text{SnCl}_2$  que amortigua la oxidación de hierro(II), de modo que cuando se forme hierro(III) el  $\text{Sn}^{+2}$  lo vuelva a reducir, como se muestra en la *tabla 4.2-6*.

En la *tabla 4.2-6*, se ilustra como de igual forma que para la reducción con hierro metálico se obtuvo la reacción de reducción de hierro (III) empleando  $\text{SnCl}_2$ . A partir de las condiciones óptimas del proceso donde se empleó  $\text{HCl}$  6.8M y considerando que por cada 100 mL se agregó 1 mL de una disolución 1M de  $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , se realizaron los diagramas de zonas de predominio de sistemas sencillos de cloruros para el reactivo  $\text{Sn}^{+2}$  y para el producto,  $\text{Sn}^{+4}$ , de la reacción general de reducción. Los diagramas de zona de predominio se ilustran en las *figuras 4.2-13 y 4.2-14*.

En la *figura 4.2-13* se observa como independientemente de la acidez, para la concentración de cloruro en la disolución,  $\text{log}(6.8\text{M})=0.83$ , la especie de  $\text{Sn}^{+2}$  es  $[\text{SnCl}_3^-]$ . Mientras que en la *figura 4.2-13* se observa cómo puede formarse la especie cristalina  $\text{SnO}_2$  a valores mayores de  $\text{pH}>0$ , por lo cual realizó la reducción de hierro(III) con  $\text{Sn}^{+2}$  abajo del intervalo de  $\text{pH}$ . Aunque también es posible realizar la reducción en este intervalo, para que se lleve a cabo además de

agitación es necesario que el lixiviado se encuentre a 60°C para que se disuelva el cristal SnO<sub>2</sub> (Macías-Macías K. Y., 2017).

#### Reacción 4.2-2



Tabla 4.2-6 Reacción de reducción de Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup> empleando Sn<sup>+2</sup> como agente reductor.

Semi-reacciones oxido-reducción involucradas	E° (Volts-ENH)	pK <sub>disociación</sub>	K <sub>d</sub>
Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	1.36 <sup>(a)</sup>	46.1	10 <sup>-46.1</sup>
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0.0 <sup>(a)</sup>	0	10 <sup>0</sup>
Fe <sup>+3</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>+2</sup>	0.77 <sup>(a)</sup>	13.0	10 <sup>-13.0</sup>
Sn <sup>+4</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>+2</sup>	0.15 <sup>(a)</sup>	5.08	10 <sup>-5.08</sup>
<b>Balance de reacciones</b>			
Sn <sup>+2</sup> → Sn <sup>+4</sup> + 2e <sup>-</sup>			10 <sup>5.08</sup>
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>			10 <sup>0</sup>
2(Fe <sup>+3</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>+2</sup> )			(10 <sup>-13.0</sup> ) <sup>2</sup>
2Cl <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>			10 <sup>46.1</sup>
<b>Reacción general</b>			
Sn <sup>+2</sup> + 2Fe <sup>+3</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> → 2Fe <sup>+2</sup> + Sn <sup>+4</sup> + H <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>			K <sub>reacción</sub> =10 <sup>25.18</sup>
<b>Suma de los complejos específicos involucrados</b>			
Sn <sup>+2</sup> + 2Fe <sup>+3</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> → 2Fe <sup>+2</sup> + Sn <sup>+4</sup> + H <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>			10 <sup>25.18</sup>
2(Fe <sup>+2</sup> + Cl <sup>-</sup> → FeCl <sup>+</sup> )			(10 <sup>0.4</sup> ) <sup>2</sup> referencia (b)
2([FeCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> → Fe <sup>+3</sup> + 2Cl <sup>-</sup> )			(10 <sup>-0.1</sup> ) <sup>2</sup> referencia (b)
[SnCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> → Sn <sup>+2</sup> + 3Cl <sup>-</sup>			10 <sup>-1.7</sup> referencia (b)
<b>Reacción de reducción de Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup> empleando Fe<sup>0</sup> en el lixiviado obtenido en las condiciones óptimas del proceso</b>			
[SnCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 2[FeCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup> → 3[FeCl] <sup>+</sup> + Sn <sup>+4</sup> + Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>			K <sub>reacción</sub> =10 <sup>22.8</sup>

(a): (Bard et al., 1985)

(b): (Ringbom, 1979)

Como se muestra en la tabla 4.2-6 la reacción de reducción de Fe(III) a Fe(II) con estaño, reacción 4.2-2, tiene una constante de reacción de 10<sup>22.8</sup> la cual es mayor a la obtenida empleando hierro metálico como reductor (10<sup>5.0</sup>).

Una vez reducido el lixiviado ácido y ajustado el pH de la disolución a las especificaciones de los diseños de experimentos, este se empleó como fase de alimentación para los procesos de extracción con disolventes y con membranas poliméricas de inclusión.

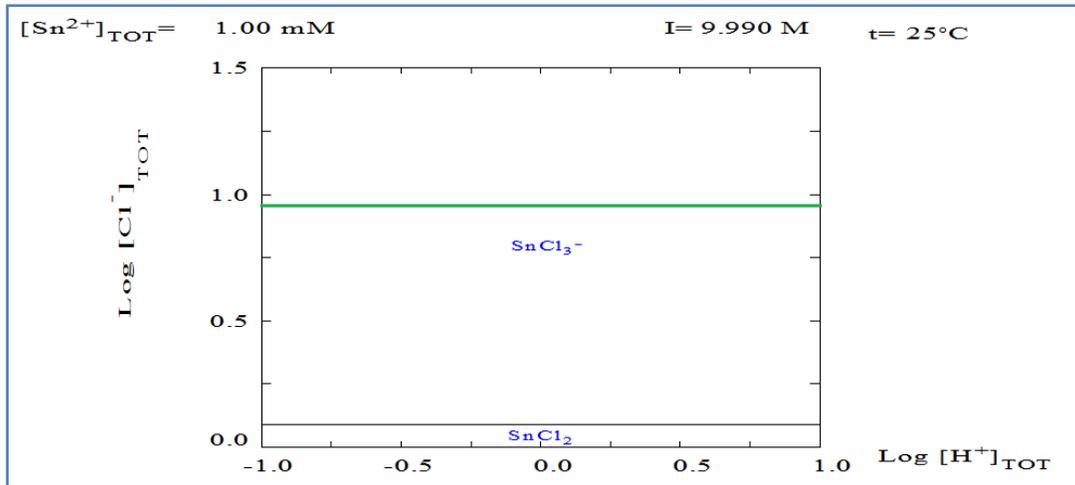


Figura 4.2-13 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de cloruros y  $\text{Sn}^{+2}$ . Aplicando las condiciones determinadas como óptimas.

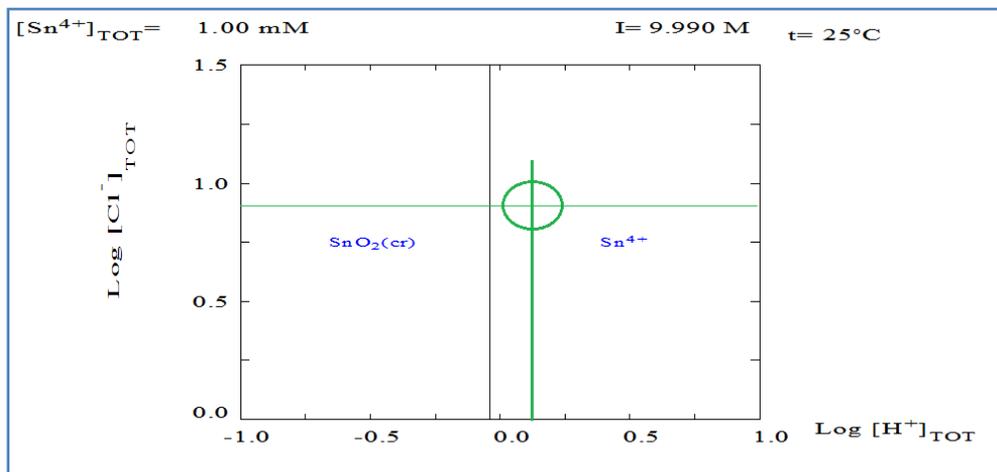


Figura 4.2-14 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de cloruros y  $\text{Sn}^{+4}$ , donde se señala la especie predominante en el lixiviado reducido obtenido aplicando las condiciones óptimas determinadas para la lixiviación de la muestra.

### 4.3. Resultados de la Optimización del Proceso de Extracción con Disolventes

Con las condiciones óptimas del proceso de lixiviación se preparó un lote de lixiviado para las pruebas de extracción por disolventes.

#### 4.3.1. Resultados del Diseño Factorial de Cribado

Los resultados de los ensayos del diseño factorial de cribado se encuentran en la *tabla 4.3-1*, el *archivo de ordenes (script) del software* se encuentra en el *apéndice 7.2*. Como se mencionó en el *capítulo 3.3.1*, las variables a evaluar fueron %D2HEPA, relación del volumen de la fase de alimentación con respecto al volumen de la fase orgánica (A1/O) y densidad de la fase de alimentación  $\rho_{A1}$ . La respuesta fue %E<sub>L-L Indio</sub> que se determinó de la fase de alimentación por balance de materia a partir de las concentraciones iniciales,  $[In]_{A1 t=0}$ , y las concentraciones al equilibrio después de cada ensayo de extracción líquido-líquido,  $[In]_{A1 t=x}$ , mediante la *ecuación 4.3-1*.

$$\%E_{L-L \text{ Indio}} = \frac{V_{A1 t=x}[In]_{A1 t=x}}{V_{A1 t=0}[In]_{A1 t=0}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.3-1}$$

A partir de los resultados de la *tabla 4.3-1* el software realiza un análisis de cribado, con un nivel de resolución cuatro, sobre el efecto estandarizado que tiene cada factor en el proceso. El resultado de estos análisis se ilustra en la *figura 4.3-1* el cual es un diagrama de Pareto que compara la magnitud relativa y la significación estadística de los efectos principales y de interacción. Los efectos que se extienden más allá de la línea de referencia, también llamada pseudo-error estándar de Lenth para ( $\alpha=0.05$ ), son estadísticamente significativos (@Minitab, 2019).

De la *figura 4.3-1* podemos observar que los efectos de los factores %D2HEPA y relación de volúmenes de las fases de alimentación y orgánica (A1/O) y su interacción son estadísticamente significantes ( $\alpha=0.05$ ) en el proceso de extracción líquido-líquido. En cambio, el factor densidad de la fase de alimentación,  $\rho_{A1}$ , se encuentra por debajo de la línea de referencia lo cual significa que para  $\alpha=0.05$  este factor no es estadísticamente significativo y su variación dentro de los valores alto y bajo evaluados no afecta de manera considerable los resultados. Por lo cual no será necesario considerarlo para el diseño de superficie de respuesta. Nótese que se varía indirectamente la densidad al realizar diluciones; sin embargo, la concentración de indio, y el porcentaje de extracción no se ve afectado para las diluciones realizadas.

Tabla 4.3-1 Resultados del porcentaje de extracción de indio de los ensayos de cribado del proceso de extracción líquido-líquido.

Ensayos (orden de corrida)	A: %D2HEPA (v/v)	B: $V_{A1}/V_O$ (v/v)	C: $\rho$ (g/mL)	% $E_{L-L}$ Indio
1	30	1	0.99	73
2	30	20	1.14	23
3	15.5	10.5	1.14	26
4	15.5	10.5	0.99	29
5	1	20	0.99	15
6	1	1	1.14	16
7	15.5	10.5	0.99	24
8	30	20	0.99	20
9	1	1	0.99	15
10	1	20	1.14	9
11	15.5	10.5	1.14	34
12	30	1	1.14	72

Estos resultados fueron la base para elaborar el diseño experimental de superficie de respuesta del proceso de extracción con disolventes. Para el factor A:%D2HEPA en 30%(v/v) se observó que los resultados obtenidos llegan a un máximo de extracción de indio del 73% por lo cual se aumentó el porcentaje de extractante de 30% en los ensayos de cribado a 40% para los ensayos de superficie de respuesta; para el factor B es notable como en los ensayos 2, 5, 8 y 10 donde se empleó una relación de los volúmenes de la fase acuosa con respecto a la fase orgánica de 20 ( $A1/O=20$ ) el porcentaje de extracción obtenido es bajo, entre 9 y 23%, por lo cual para aumentar porcentajes de extracción se optó por disminuir esta relación hasta un máximo de  $A1/O=13$  en el diseño de superficie de respuesta; finalmente al ser el factor C: $\rho_{A1}$  estadísticamente no significativo, esto nos indica que las diluciones al lixiviado por ajuste de pH y reducción de hierro no afectan en la respuesta final.

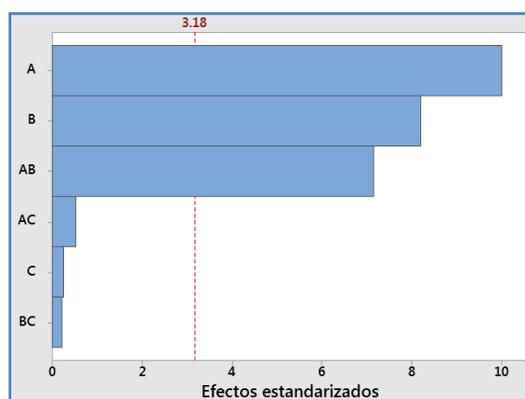


Figura 4.3-1 Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados por Factor y sus Interacciones para el Proceso de Extracción L-L. Donde % $E_{In-D2HEPA}$  es la respuesta. Para  $\alpha=0.05$ . A:%D2HEPA; B:Relación  $V_{A1}/V_O$ ; C:Densidad de la fase de alimentación  $\rho_{A1}$ .

### 4.3.2. Resultados de la Optimización del Proceso de Extracción con Disolventes.

Los resultados del diseño para obtener la superficie de respuesta con un  $\alpha=2$  del proceso de extracción por disolventes se encuentran en la *tabla 4.3-2*. El *script del diseño* se encuentra en el *apéndice 7.2*, mientras los resultados desglosados se encuentran en el *apéndice 7.5*.

En estos resultados se evaluó como respuesta de cada ensayo el  $\%E_{L-L \text{ Indio}}$  el cual se estimó a partir de la concentración de indio en la fase de re-extracción A2, bajo los supuestos de que el  $V_{F. Org.} = V_{F. A2}$  y  $V_{F. A2}$  re-extrae el  $\approx 100\%$  de indio de la fase orgánica, esto como se mencionó en el capítulo 3.3.2 y mediante la *ecuación 4.3-2*. Donde el denominador es la cantidad de indio inicial y el numerador es la cantidad de indio re-extraída para el tiempo de agitación aplicado.

Ecuación 4.3-2

$$\%E_{L-L \text{ Indio}} = \frac{[In]_{A2 \ t=x} x V_{A2}}{[In]_{A1 \ t=0} x V_{A1}} x 100$$

Previo a obtener el modelo matemático con ayuda de Minitab se realizó una prueba de normalidad para comprobar que el modelo predictivo tiene un comportamiento de probabilidad normal. La *figura 4.3-2* ilustra el resultado de la prueba de probabilidad normal.

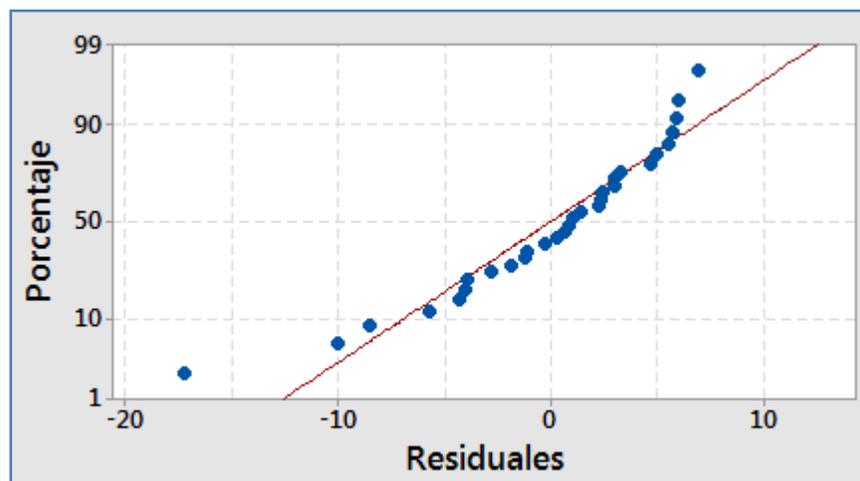


Figura 4.3-2 Test de normalidad del modelo predictivo del proceso de extracción líquido-líquido. Donde el porcentaje corresponde a una distribución normal estandarizada, la varianza es igual a 1 (100%) y los residuales son las desviaciones del modelo predictivo.

Tabla 4.3-2 Resultados de los Ensayos para Obtener la Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción Líquido-Líquido.

<i>Ensayos (Orden de corrida)</i>	<i>pH<sub>A1</sub></i>	<i>Relación de volúmenes (V<sub>A1</sub>/V<sub>O</sub>)</i>	<i>%D2HEPA (v/v)</i>	<i>Tiempo de agitación (min.)</i>	<i>%Re-Ex In en A2</i>
1	1.5	10	10	1.5	13
2	2.5	4	30	4.5	57
3	1.5	4	30	4.5	50
4	1.5	10	30	4.5	34
5	1.5	4	30	1.5	36
6	2.5	4	30	1.5	51
7	2.5	4	10	1.5	31
8	2.5	10	10	4.5	32
9	1.5	10	10	4.5	21
10	2	7	20	3	36
11	2.5	10	30	1.5	37
12	2	7	20	3	38
13	2.5	4	10	4.5	34
14	1.5	10	30	1.5	28
15	2.5	10	10	1.5	24
16	1.5	4	10	1.5	25
17	2	7	20	3	18
18	1.5	4	10	4.5	25
19	2	7	20	3	38
20	2.5	10	30	4.5	49
21	2	13	20	3	29
22	2	1	20	3	50
23	3	7	20	3	41
24	2	7	20	0	0
25	2	7	40	3	60
26	2	7	20	3	40
27	2	7	20	6	36
28	2	7	20	3	40
29	2	7	0	3	0.7
30	1	7	20	3	28

Una vez comprobada la distribución normal de los datos se desarrolló el análisis de regresión multifactorial para obtener el modelo matemático del proceso de extracción líquido-líquido ilustrado en la ecuación 4.3-3, este modelo es válido dentro de los límites establecidos para cada factor y con las restricciones físicas

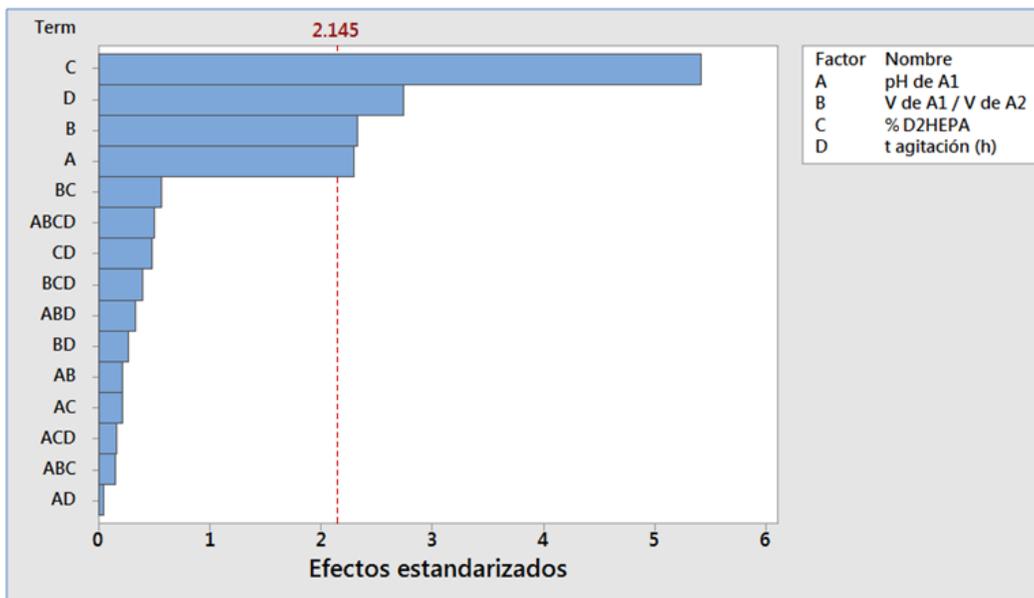
donde sí  $\%Re-Ex_{L-L \text{ Indio}} > 100$ , entonces,  $\%Re-Ex_{L-L \text{ Indio}} = 100$ ; y sí  $\%Re-Ex_{L-L \text{ Indio}} < 0$ , entonces  $\%Re-Ex_{L-L \text{ Indio}} = 0$ .

**Ecuación 4.3-3**

$$\begin{aligned} \%Re - Ex_{L-L \text{ Indio}} = & \\ & 6.9 - 4.1A - 4.32B + 1.19C + 10.49D \\ & + 2.08A^2 + 0.183B^2 - 0.0056C^2 - 1.620D^2 \\ & + 0.35AB + 0.101AC + 0.15AD - 0.0460BC + 0.145BD + 0.077CD \\ \\ r^2 = & 0.8577 \end{aligned}$$

En la *ecuación 4.3-3*: *A* representa el pH de la fase de alimentación,  $pH_{A1}$ ; *B* es la relación de los volúmenes de la fase de alimentación con respecto de la fase orgánica (A1/O); *C* corresponde al %D2HEPA (v/v); y *D* es el tiempo de agitación (minutos). La *ecuación 4.3-3* representa a la respuesta  $\%Re-Ex_{L-L-Indio}$  en función de los efectos de los factores individuales, su cuadrado y la interacción de los mismos. Además, la *ecuación 4.3-3* tiene un coeficiente de determinación igual a 0.8577 lo cual indica que dentro de los parámetros establecidos para cada factor la ecuación describe el 85.77% de los resultados con un nivel de confianza del 95%.

Ya que los intervalos evaluados en cada factor se establecieron con base a la experiencia y a los ensayos de cribado realizados, para saber si estos son significativos se obtuvo el diagrama de Pareto a partir de los resultados del diseño de superficie, *tabla 4.3-2*. El diagrama de Pareto, *figura 4.3-3*, muestra que los intervalos evaluados de cada factor tienen un efecto estadísticamente significativo  $\alpha=0.05$  para ambos lados.



**Figura 4.3-3** Diagrama de Pareto del efecto de cada factor evaluado para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$  para ambos lados.

La ecuación 4.3-3 se empleó para ilustrar en las figuras 4.3-4 y 4.3-5 la superficie de respuesta del proceso de extracción con disolventes. En la figura 4.3-4 tenemos el porcentaje de re-extracción en función del  $pH_{A1}$  y del %D2HEPA, mientras que los factores tiempo de agitación y la relación entre los volúmenes de la fase de alimentación respecto de la fase orgánica se mantienen constantes. Se puede apreciar que conforme aumenta el valor de %D2HEPA hasta un valor máximo de 40% y  $pH_{A1}$  aumenta hasta un valor de 3 el porcentaje de extracción de indio es mayor, hasta un valor de 76%. Otra forma de ilustrar la ecuación 4.3-3 es mediante diagramas de contorno, como el que se muestra en la figura 4.3-5.

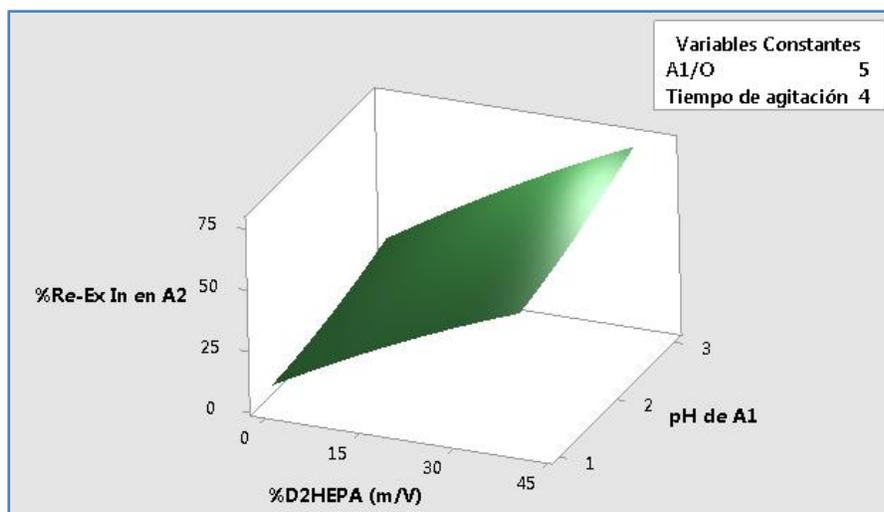


Figura 4.3-4 Diagrama de superficie de respuesta del proceso de extracción líquido-líquido.

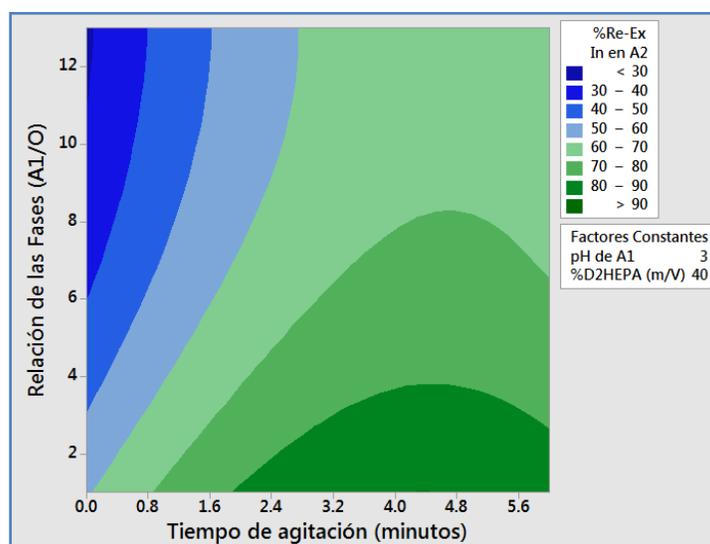


Figura 4.3-5 Diagrama de contorno o superficie de respuesta en 2-D para el proceso de extracción de indio con D2HEPA en queroseno.

En la *figura 4.3-5* en dos dimensiones se ilustra el porcentaje de re-extracción de indio en función de la relación del volumen de la fase de alimentación con respecto a la fase de orgánica (A1/O) y del tiempo de agitación. En el diagrama de contorno se ve como al aumentar la relación de volúmenes (A1/O) el porcentaje de re-extracción de indio disminuye, sin embargo, en tiempos específicos  $\approx 4.5$  minutos, la concentración de indio extraído comienza a disminuir, esto puede ser debido a que el extractante comienza a interactuar con otros elementos que lo sustituyen, por lo cual es importante conocer el tiempo óptimo de agitación.

Si bien las mejores condiciones de extracción se dan para una relación de volúmenes (A1/O) igual a 1 este estudio busca analizar la viabilidad de concentrar el elemento con el fin de emplear menor cantidad de disolventes y hacer factible económicamente el proceso para realizarse con residuos mineros que puedan contener bajas concentraciones, ya que las muestras obtenidas por lixiviación ácida tienen concentraciones alrededor de los 14 mg/L de indio. Es común encontrar artículos donde a nivel industrial se trabaje con lixiviados de concentraciones de indio mínimas que están alrededor de 60 mg/L (Werner et al., 2017) (Alfantazi & Moskalyk, 2003). Con estos argumentos y empleando la aplicación de análisis de respuesta de Minitab se determinaron otras condiciones óptimas para el proceso de extracción líquido-líquido manteniendo una relación de volumen de la fase de alimentación con respecto al volumen de la fase orgánica A1/O=10 buscando concentrar el indio en la fase de re-extracción para obtener disoluciones con concentraciones cercanas a 60 mg/L.

La *figura 4.3-6* muestra la interfaz de optimización del *software*, siendo un pH=3.0, un %D2HEPA=40 y un tiempo de agitación de 4.5 minutos, las condiciones óptimas para tener una respuesta del 68% de re-extracción de indio, con un nivel de confianza del 95%. Estas condiciones fueron evaluadas en la siguiente fase del estudio.

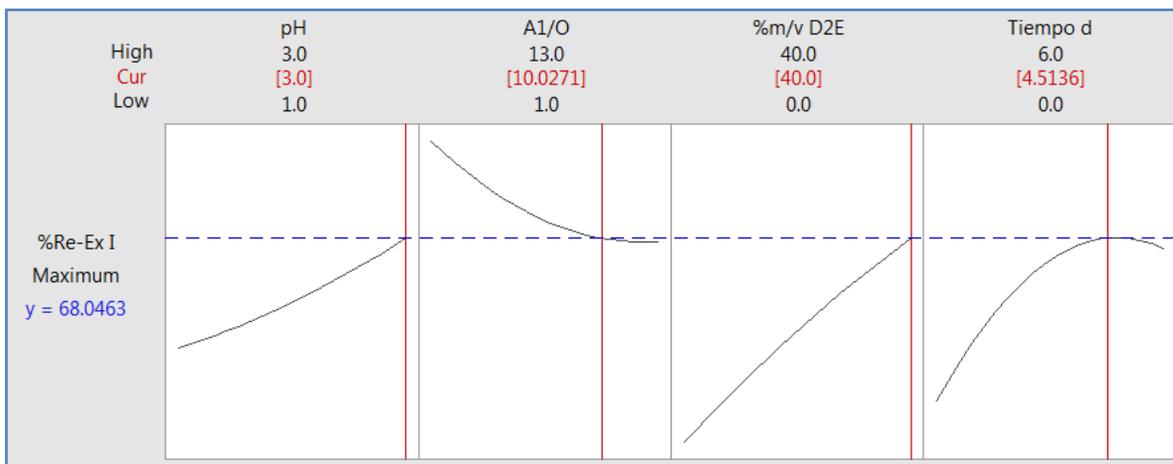


Figura 4.3-6 Grafica del porcentaje de re-extracción en función del efecto de cada factor de variación, en condiciones óptimas del proceso de extracción.

En la *figura 4.3-6* se puede observar de manera general el efecto individual de cada factor. Se observa como un incremento en el pH o en el %D2HEPA (v/v) aumenta el %Re-Ex<sub>L-L</sub> indio, mientras en el cuarto recuadro del efecto del tiempo de agitación se observa que se llega a un máximo el cual para las condiciones óptimas es de 4.5 minutos. Caso contrario ocurre con la relación de volúmenes de alimentación con respecto al volumen de la fase orgánica, al aumentar esta relación, como se muestra en el segundo recuadro (A1/O), (volumen de la fase de alimentación mayor) se tiene un efecto negativo en el %Re-Ex<sub>L-L</sub> Indio.

#### 4.3.2.1. Determinación del coeficiente de distribución ( $D_{indio}$ )

Como se mencionó en el marco teórico el coeficiente de distribución es un factor importante que describe el proceso de extracción por disolventes. A partir de la *ecuación 4.3-3* se puede obtener una estimación del coeficiente de distribución de indio para las condiciones óptimas o un modelo matemático del  $D_{indio}$ . Considerando la concentración de indio en la fase de re-extracción,  $A_2$ , como la concentración de indio en la fase orgánica,  $[In]_{A2} \approx [In]_{Org}$ , podemos realizar un balance de materia de indio para obtener el indio no extraído y que al llegar el sistema al equilibrio se quedó en la fase de alimentación,  $[In]_{A1}$ . Con estos supuestos, para una concentración de 12 mg/L la cual equivale a 0.00010451M de indio en la fase de alimentación, obtenemos la *ecuación 4.3-4*.

Ecuación 4.3-4

$$D_{Indio} = \frac{[A_1](V_{A1}) \left( \frac{\%Re_{L-L}}{100} \right)}{V_O} \\ \frac{[A_1](V_{A1}) - \left( [A_1](V_{A1}) \left( \frac{\%Re_{L-L}}{100} \right) \right)}{V_{A1}}$$

$$D_{Indio} = \frac{\frac{0.00010451M \times 0.4L \times 0.68}{0.04L}}{\frac{(0.00010451M \times 0.4L) - (0.00010451M \times 0.4L \times 0.68)}{0.4L}} = 21.5$$

Donde:  $[A_1]$ , es la concentración inicial de indio en la fase de alimentación;  $V_O$ , es el volumen de la fase orgánica;  $V_{A1}$ , es el volumen de la fase de alimentación. Sustituyendo en la *ecuación 4.3-4* las condiciones óptimas de extracción con disolventes, se obtuvo que el coeficiente de extracción estimado es 21.5, para la relación de volúmenes  $V_{A1}/V_O=10$ , para compararlo con coeficientes reportados con igual relación de fases, ya que en la literatura comúnmente se reportan coeficientes de distribución para la relación  $V_{A1}/V_O=1$ .

La *ecuación 4.3-4* permite ilustrar el coeficiente de distribución en función del  $pH_{A1}$  y del %D2HEPA, por ejemplo para un tiempo de agitación igual a 3 min, una relación de A1/O igual a 1, una concentración de la fase de alimentación igual 14 mg/L, manteniendo constante la  $[HCl]_{A2}$  igual a 5M, podemos sustituir el

resultado de la ecuación 4.3-3 en la ecuación 4.3-4, esta función ilustrada se muestra en la figura 4.3-7, la cual fue realizada con la ayuda del software Wolfram Mathematica11.3Studentedition y el archivo de ordenes se encuentra en el apéndice 7.2. En esta se puede observar que a medida que aumentan el %DHEPA y el  $pH_{A1}$  aumenta el coeficiente de distribución.

Comparando los resultados ilustrados en la figura 4.3-7, con otros estudios de extracción donde se emplearon los mismos reactivos D2HEPA, queroseno y ácido clorhídrico como re-extractante, en este estudio los coeficientes de distribución son menores (Lupi & Pilone, 2014). Esto se adjudica a que la concentración de indio en el lixiviado ácido es  $\approx 14$  mg/L la cual es menor a la concentración mínima que se ha reportado en trabajos de extracción  $\approx 70$  mg/L (Werner et al., 2017) (Alfantazi & Moskalyk, 2003), de manera que hay menor probabilidad de que se den choques entre el indio y el extractante para que se lleve a cabo la reacción 4.3-1, entre Indio y D2HEPA.

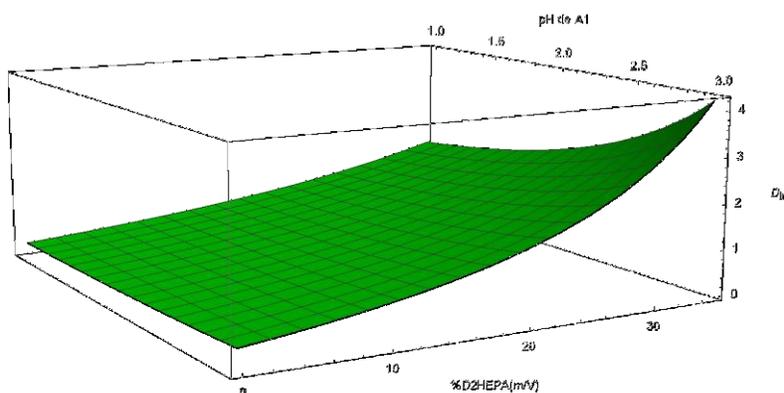


Figura 4.3-7 Coeficiente de Distribución del Proceso de extracción por Disolventes. Donde  $V_{A1}/V_O=1$ ,  $t=3.0$ min. y  $[In]$  inicial= $14$  ppm= $121 \times 10^{-6}$  M.

Para proponer un mecanismo de reacción simple en el que se lleve a cabo el proceso de extracción primero se realizó la especiación de indio en la fase de alimentación, esto empleando los software Hydrochemical Equilibrium-Constant Database (Hydra ver. 18-08-2009, database 02-06-2015) y Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa ver. 16-12-2010) del Real Instituto Tecnológico de Suecia. Considerando la concentración inicial de indio en la fase de alimentación se obtuvo el diagrama de zona de predominio, figura 4.3-8.

En el diagrama de la figura 4.3-8 con líneas verdes se señalan las condiciones de la disolución de alimentación, una concentración de cloruros, proveniente de la concentración de HCl para preparar el lixiviado ácido, de 6.8M,  $\log(6.8M)=0.83$ ; mientras en el eje de pH se trazó la línea verde en el  $pH_{A1}=3$ , el cual se estableció como óptimo en el proceso de extracción con disolventes. Así al interceptar ambos parámetros se determinó que la especie  $InCl_3$  predomina en la fase de alimentación de modo tal que la reacción 4.3-1 se propone que se lleva a cabo para la extracción de indio de la fase de alimentación a la fase orgánica,

D2HEPA en queroseno, esto simplificando las reacciones y especies predominantes a un sistema sencillo de cloruros.

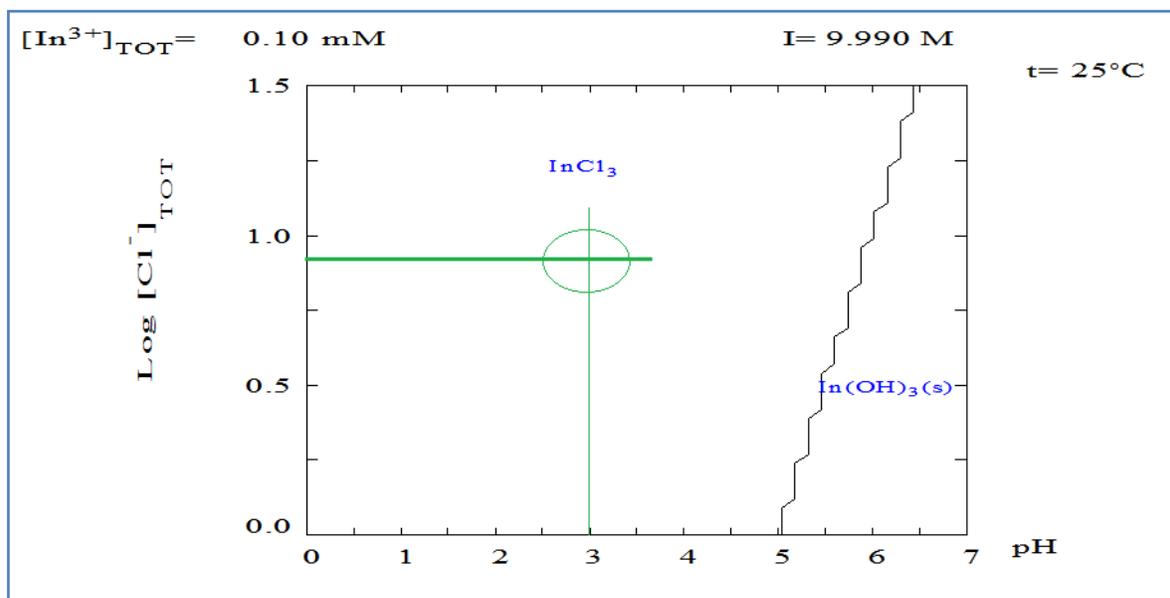
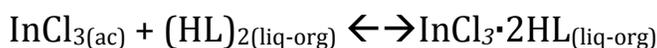


Figura 4.3-8 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de indio en medio de cloruros en la fase de alimentación.

La *reacción 4.3-1* está comprobada por estudios de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear, realizados por Taichi Sato & Keiichi Sato de la Universidad de Shizuoka, Japón (Sato & Sato, 1992) y ha sido ampliamente aceptada y referenciada en artículos sobre la extracción de indio.

#### Reacción 4.3-1



En el trabajo realizado por Sato & Sato (Sato & Sato, 1992) se menciona que el efecto en la eficiencia de extracción de In(III) aumenta en disoluciones de alta concentración de cloruros y la eficiencia en la re-extracción aumenta a mayores concentraciones de HCl. Así que InCl<sub>3</sub> puede ser responsable de un aumento en la extracción de In(III) cuando se usan concentraciones de hasta 5M de Cl<sup>-</sup>. Mientras en la re-extracción pueda verse beneficiada por la misma especie InCl<sub>3</sub> o InCl<sub>4</sub><sup>-</sup> por la interacción con el medio ácido (Pavia, 2001).

### 4.3.3. Resultados de la Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción

Para la evaluación de las condiciones óptimas ( $V_{A1}/V_{A2}=10$ ,  $\text{pH}_{A1}=3$ ,  $t=4.5$  min y %D2HEPA=40 (v/v), se realizaron dos experimentos; el primero consiste en 4 extracciones consecutivas realizadas a 400 mL de fase de alimentación, empleando 40 mL de fase extractante, en este experimento se buscó determinar el

número de extracciones adecuadas para la extracción de indio; el segundo consistió en realizar el ensayo de precipitación a 40 mL de fase de re-extracción, obtenidos de aplicar dos extracciones consecutivas a 400 mL de fase de alimentación, en este experimento se tomaron muestras de disolución de re-extracción desde que se apreció la presencia de precipitado y hasta  $\text{pH}\approx 9$ , elevando el pH con una disolución 5M de amoníaco, esto buscando la formación de complejos Zn-amoníaco, solubles a  $\text{pH}\approx 9$ .

Los resultados de los ensayos de extracciones consecutivas para las condiciones determinadas como óptimas en el proceso de extracción líquido-líquido se muestran en las *figuras 4.3-9 y 4.3-10* y se encuentran desglosados en el *apéndice 7.3*. En el primer gráfico se ilustran los resultados para indio, en este se puede observar como en la primer extracción se obtiene un porcentaje de recobro de 71.6%, el cual es mayor al esperado de 68.0% con la *ecuación 4.3-3*. Para la segunda extracción la fase de re-extracción A2 mostró un aumento de la concentración total de indio de 11.6 unidades porcentuales dando un 83.2% de recobro y para la tercer extracción consecutiva se tiene un aumento de 0.8% ya para la cuarta extracción se ve una ligera disminución en la concentración total extraída, esta variación podría ser debida a la suma de los errores sistemáticos como son diluciones usadas para medir la concentración de indio en el ICP-MS.

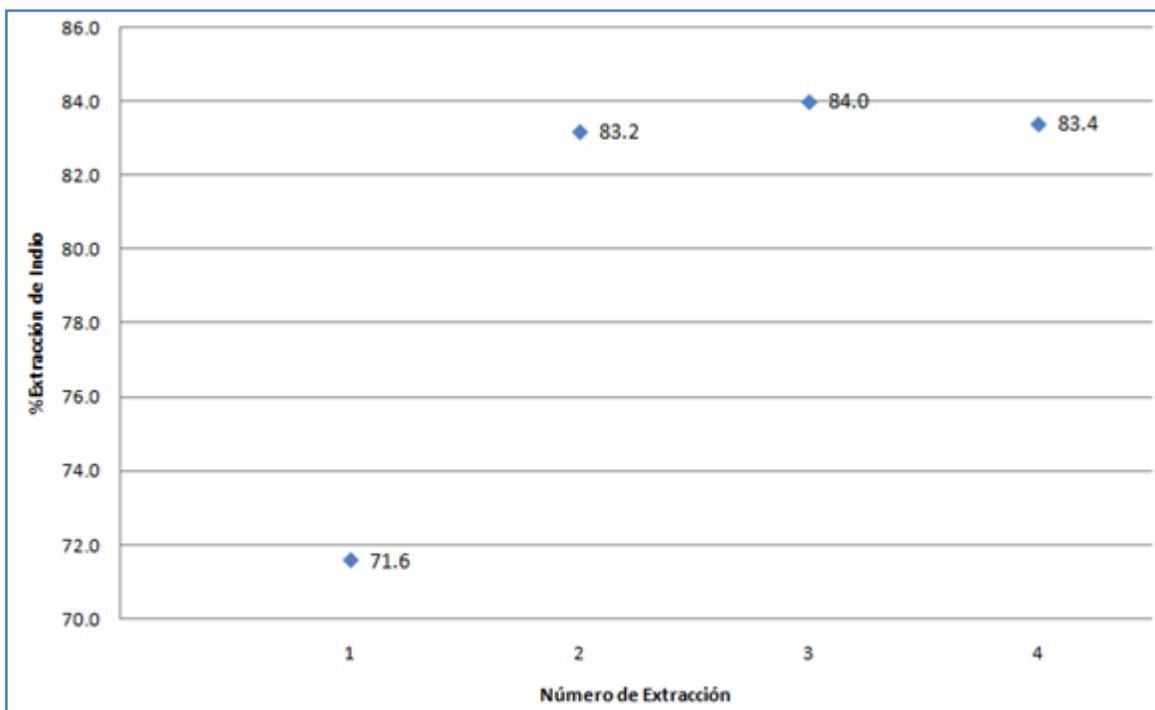


Figura 4.3-9 Resultados de los ensayos de extracciones consecutivas.

Mientras la *figura 4.3-10* ilustra algunos de los resultados de las mismas extracciones consecutivas para algunos elementos determinados como mayoritarios en los ensayos de caracterización por FRX, se muestran de ejemplo los casos de Fe, Zn y Pb, también se determinaron otros elementos de los cuales

los resultados se muestran en la *tabla 4.3-3* y los resultados desglosados se encuentran en el *apéndice 7.3*.

Como muestra la *figura 4.3-10* en el caso del hierro se puede observar que en la primer extracción se tiene un porcentaje de extracción de 1.2% y este aumenta hasta llegar a 2.7% si bien es un porcentaje bajo de extracción debe considerarse que en unidades de mg/L esta concentración es igual a 7584 mg/L, la cual es mayor que la concentración de indio aunque este se haya concentrado en una relación de volúmenes  $V_{A1}/V_O=10$ . El mismo caso se presenta con el Zn el cual inicia en la primera extracción con un 2% de re-extracción y llega hasta un 4.1% la cual corresponde a 4149 mg/L. El plomo en cambio tiene una concentración en la fase de alimentación A1 de 1800 mg/L la cual es en comparación con Zn y Fe baja, sin embargo, este fue el elemento analizado con el mayor porcentaje de extracción.

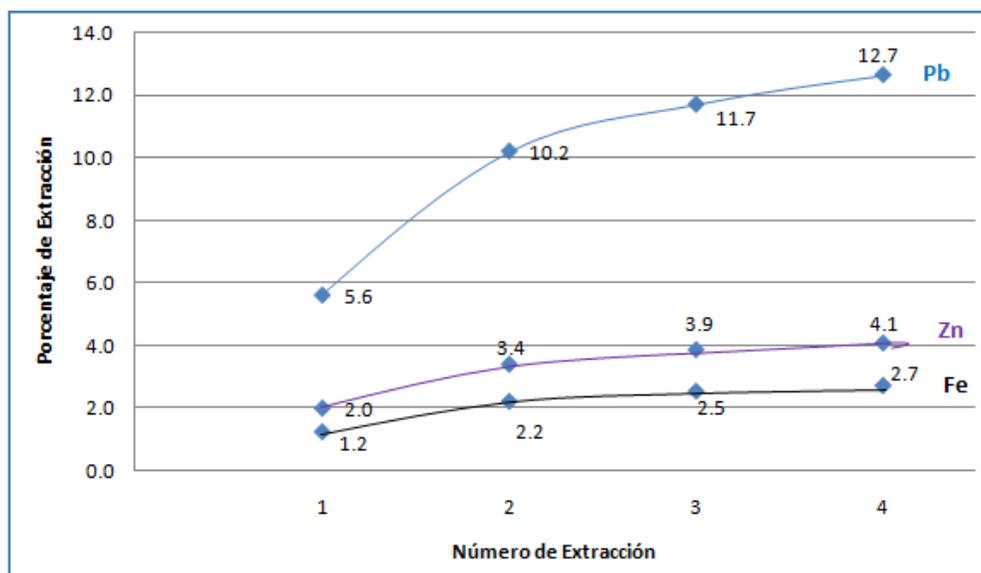
**Tabla 4.3-3 Resultados de la co-extracción de algunos elementos mayoritarios en la muestra 956-17.**

# de Extracción	%E <sub>L-L</sub> Al	%E <sub>L-L</sub> Ca	%E <sub>L-L</sub> Cd	%E <sub>L-L</sub> Cu	%E <sub>L-L</sub> Fe
1 <sup>a</sup>	0.5	0.8	0.8	0.5	1.2
2 <sup>a</sup>	0.9	1.4	1.4	0.9	2.2
3 <sup>a</sup>	1	1.6	1.6	1	2.5
4 <sup>a</sup>	1.1	1.7	1.7	1.1	2.7

# de Extracción	%E <sub>L-L</sub> K	%E <sub>L-L</sub> Mn	%E <sub>L-L</sub> Pb	%E <sub>L-L</sub> Zn
1 <sup>a</sup>	1	1.4	5.6	2
2 <sup>a</sup>	1.2	2.5	10.2	3.4
3 <sup>a</sup>	1.3	2.9	11.7	3.9
4 <sup>a</sup>	1.3	3.2	12.7	4.1

*%E<sub>L-L</sub>M*: Es el porcentaje de extracción total de un determinado metal (M) en cada extracción consecutiva.



**Figura 4.3-10 Resultados de los ensayos de extracciones consecutivas de los elementos mayoritarios por el método de extracción líquido-líquido.**

A partir de estos resultados se obtuvieron los coeficientes de distribución de los elementos co-extraídos para la primera extracción, estos se muestran en la *tabla 4.3-4*.

**Tabla 4.3-4 Coeficiente de distribución ( $D_M$ ) y factores de separación ( $FS_{Indio/M}$ ) para elementos co-extraídos en condiciones óptimas para el proceso de extracción con disolventes.**

<i>Elemento</i>	$D_M$	$FS_{Indio/B}$
Al	0.051	419.8
As	0.003	7933.5
Ca	0.088	244.5
Cd	0.084	256.7
Cu	0.048	447.3
Fe	0.141	152.6
K	0.110	194.7
Mn	0.161	133.4
Pb	1.278	16.8
Zn	0.249	86.4

En la *tabla 4.3-4* podemos observar que a pesar de que los elementos son extraídos en altas concentraciones a comparación de indio, su coeficiente de distribución es menor al de 21.5 obtenido para indio. Sin embargo, solo la extracción de As, puede considerarse nula ( $D < 10^{-2}$ ) (Ringbom, 1979). Estos resultados también se reflejan en los factores de separación donde para Pb se tiene el menor factor de separación lo cual indica que se co-extrae gran porcentaje de plomo en comparación con hierro y zinc que son los principales interferentes, esto puede deberse a que su concentración en la fase de alimentación A1 era 1800mg/L la cual es 150 y 50 veces menor a la de hierro y zinc respectivamente. Este resultado junto con los valores del factor de separación para hierro son indicadores de que el método de reducción de hierro funcionó adecuadamente y se disminuye su efecto interferente.

Al analizar las *figuras 4.3-8 y 4.3-9* se determinó que dos extracciones consecutivas son las más adecuadas para el proceso de extracción con disolventes, pues al realizar una tercera extracción el porcentaje de extracción de indio no tiene un aumento importante y en cambio el aumento en la concentración de otros elementos si aumenta en mayor medida en comparación con la concentración resultante de indio.

Así que para la evaluación de la precipitación se realizó un ensayo de extracción con disolventes a una fase de alimentación de 400 mL con una fase orgánica de 40 mL y se empleó como fase de re-extracción 40 mL de HCl 5M. Se aplicaron las condiciones óptimas determinadas y realizando dos extracciones secuenciales a la fase de alimentación con la misma fase orgánica. De esta se obtuvo una disolución con concentración de 97.1 mg/L. A esta disolución de 40 mL se le agregó gota a gota y en agitación magnética amoniaco 5M. En cuanto se vió

la presencia de precipitado se inició con la toma de muestras, tomando seis muestras de la disolución, hasta llegar a pH≈9. Los resultados de estos ensayos se ilustran en las *figuras 4.3-11 y 4.3-12*.

Como se observa en la *figura 4.3-11*, el indio comienza a precipitar desde pH=2.4, para ya en la tercera muestra a pH=3.6 se encuentra precipitado prácticamente la totalidad del indio con un 99.7% re-extraído y concentrado. Mientras que los resultados de precipitación para los elementos mayoritarios de la muestra de residuo en estudio determinados por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) se calcularon a partir de la fase acuosa inicial de los ensayos y se tiene los resultados que se muestran en la *figura 4.3-12*.

En esta etapa se buscó la separación principalmente del elemento Zn ya que en la caracterización se determinó junto con el hierro como principal interferente. En la *figura 4.3-12*, cuando se comienza a observar la presencia de un precipitado en pH 2.4 se tiene una precipitación del 11.2% de zinc y esta aumenta hasta llegar a 29.5%, la disminución del zinc en disolución puede ser debido a un proceso de co-precipitación ya que como se mencionó en el marco teórico, la precipitación selectiva tiene esta característica (Charlot, 1980). Otro es el caso del elemento hierro el cual inicia su precipitación en pH=2.4 con 11.6% y esta aumenta rápidamente hasta llegar al 100%, ya que se reporta que la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es posible desde pH 2 (Charlot, 1980), así este elemento debe encontrarse precipitado junto con el Indio, otros elementos co-precipitados son Ag, Al, As, Cu y Pb.

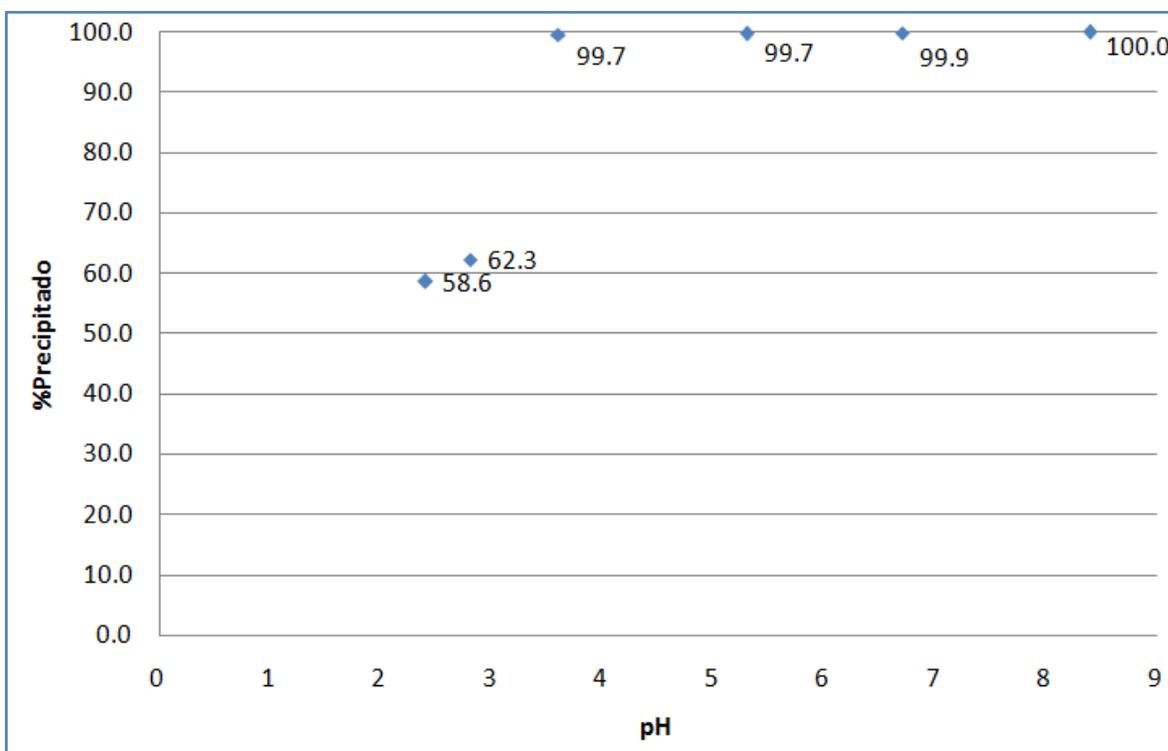


Figura 4.3-11 Precipitación de Indio para la disolución de re-extracción del Proceso de Extracción con Disolventes.

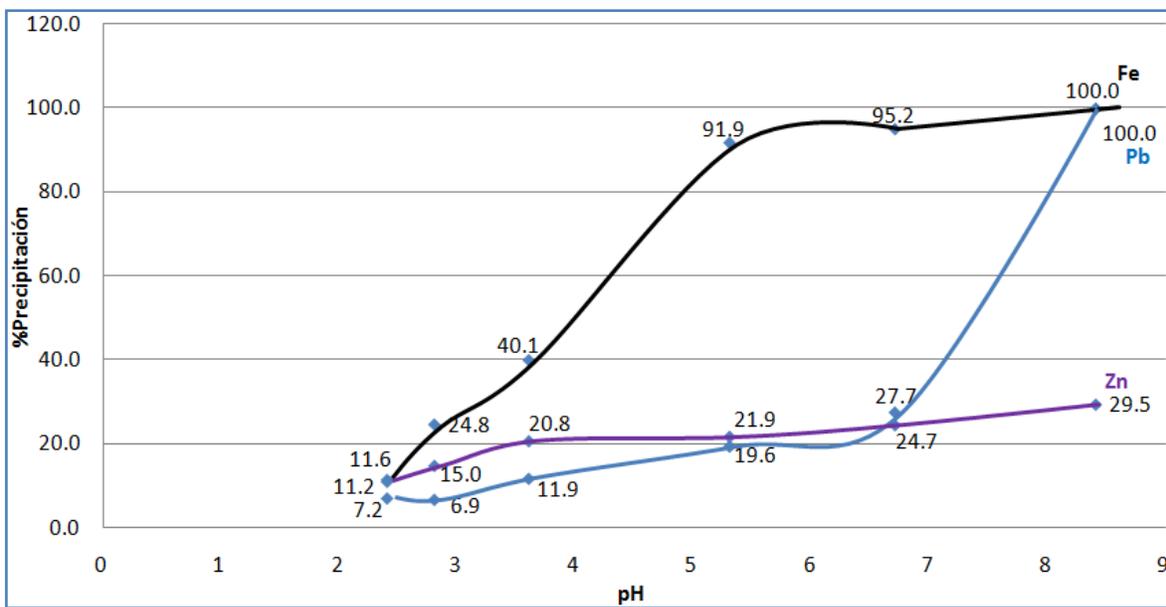


Figura 4.3-12 Precipitación de Elementos Mayoritarios de la Muestra 956-17 en la disolución de re-extracción del proceso de extracción con disolventes.

Para obtener la reacción simplificada que ocurre entre zinc y amoníaco, se consideró que inicialmente la concentración de zinc en la fase de re-extracción es 0.526 M, que esta la fuerza iónica de la disolución es elevada, y que la concentración de cloruros es de 5M, correspondiente a la concentración de HCl=5M que siempre se empleó como fase de re-extracción. Con esta información se elaboraron los diagramas de zona de predominio, con ayuda de los software Hydrochemical Equilibrium-Constant Database (Hydra ver. 18-08-2009, database 02-06-2015) y Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa ver. 16-12-2010) del Real Instituto Tecnológico de Suecia. En la *figura 4.3-13*, podemos observar el diagrama de zona de predominio, en el cual con líneas en color verde se marca la concentración de cloruros y de hidronio del medio,  $\log(5)=0.69$ . Así la intercepción nos indica que la especie de zinc predominante inicialmente en la fase de re-extracción es  $[\text{ZnCl}_4]^{-2}$ .

Para obtener el complejo de zinc con amoníaco se consideró que se emplearon 53 mL de amoníaco 5M para llegar a pH=8.6 y que el volumen inicial de fase de re-extracción fue de 40 mL. Así la dilución indica que la concentración final de amoníaco es de 2.65M, mientras la concentración final de zinc es de 0.21M. Con esta información, para saber que especie de zinc predominará al equilibrio en el proceso de precipitación se elaboró el diagrama de zona de predominio ilustrado en la *figura 4.3-14*. En este podemos observar que para las condiciones finales de concentración de zinc,  $\log(2.65)=0.42$ , y de pH, la especie predominante es  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ . En el diagrama también se ilustra una línea verde diagonal la cual indica el posible camino que tomó el proceso de precipitación, con esta podemos ver como se llega a las condiciones de la disolución final; esta línea llega a pasar cerca del sólido cristalino ZnO, lo que pudo influenciar en la

precipitación del 29% de zinc. Por lo cual el empleo de una disolución con mayor concentración de amoníaco a la empleada en este estudio podría disminuir la precipitación de zinc.

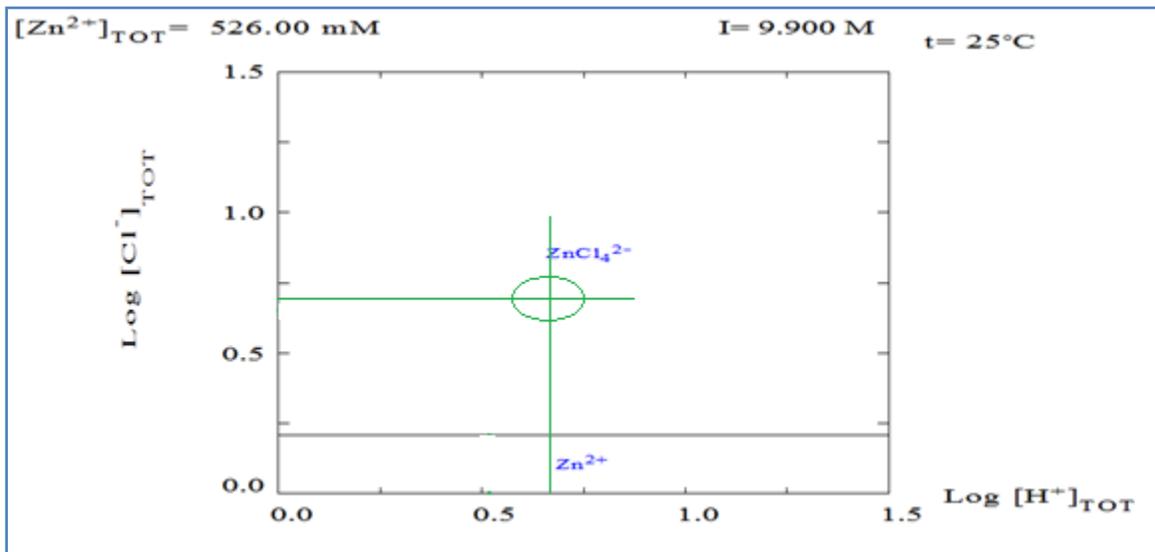


Figura 4.3-13 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de  $\text{Zn}^{+2}$  en medio de cloruros 5M.

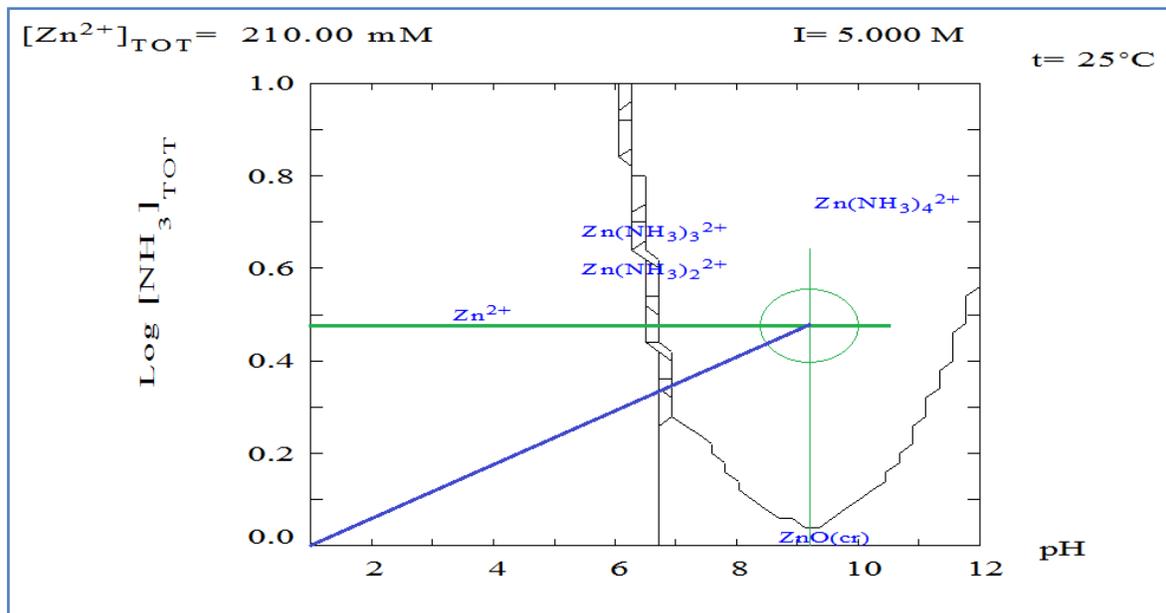


Figura 4.3-14 Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de  $\text{Zn}^{2+}$  en amoníaco 2.65M a  $\text{pH}=8.6$

Con base a estos análisis se elaboró la *tabla 4.3-5*, donde se ilustra el balance de las reacciones de formación de los complejos involucradas. El balance resulta en la obtención de la *reacción 4.3-2*, la cual tiene una constante  $K_r=10^{10.06}$ .

**Reacción 4.3-2**



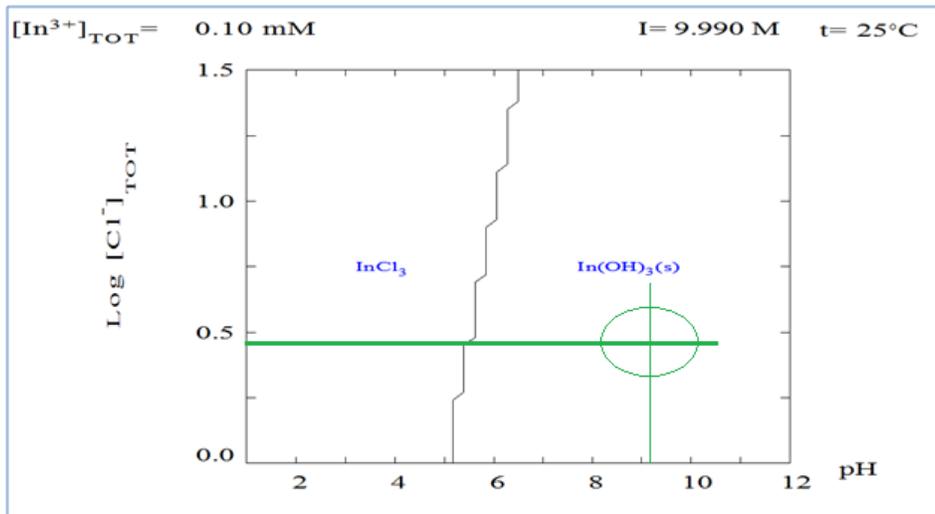
**Tabla 4.3-5** Obtención de la reacción de complejación de Zn con amoníaco.

<b>Balace de reacciones</b>	<b>K</b>
$\text{Zn}^{+2} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	$10^{9.06}$ Referencia (a)
$[\text{ZnCl}]^+ \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cl}^-$	$10^{0.5}$ Referencia (b)
$\text{ZnCl}_2 \rightarrow [\text{ZnCl}]^+ + \text{Cl}^-$	$10^{0.5}$ Referencia (b)
$[\text{ZnCl}_3]^- \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cl}^-$	$10^{-1.0}$ Referencia (b)
$[\text{ZnCl}_4]^- \rightarrow [\text{ZnCl}_3]^- + \text{Cl}^-$	$10^{1.0}$ Referencia (b)
<b>Reacción general</b>	
$[\text{ZnCl}_4]^- + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2} + 4 \text{Cl}^-$	$K_{\text{reacción}}=10^{10.06}$

(a): (Ringbom, 1979)

(b): (Gómez del Río, 2010)

En el caso del indio un diagrama de zona de predominio sencillo, *figura 4.3-15*, muestra que este se encuentra como el precipitado  $\text{In}(\text{OH})_3$  a pH 8.6. Así en la *tabla 4.3-6*, se propone una reacción simplificada de la precipitación de indio en medio de cloruros. Como lo demuestran los resultados en el precipitado también se encuentran presente cierto porcentaje de los elementos determinados, de los cuales precipitaron la totalidad de Fe, As y Pb precipitan.



**Figura 4.3-15** Diagrama de zona de predominio para un sistema sencillo de In(III) en medio de cloruros.

Tabla 4.3-6 Reacción de la precipitación de indio en un sistema sencillo de cloruros.

<b><i>Balance de reacciones</i></b>
$\text{InCl}_3 \rightarrow \text{In}^{+3} + 3\text{Cl}^-$
$\text{In}^{+3} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3$
<b><i>Reacción general</i></b>
<b><i><math>\text{InCl}_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{Cl}^-</math></i></b>

## 4.4. Resultados de la Optimización del Proceso de Extracción con MPIs

### 4.4.1. Elaboración de las MPIs

Los resultados de los análisis cualitativos y del grosor de las membranas que se evaluaron por duplicado y se encuentran en la *tabla 4.4-1*.

Tabla 4.4-1 Resultados del análisis cualitativo para seleccionar la masa de PVC mínima con 20% de D2HEPA  $[(m_{D2HEPA}/m_{PVC}) * 100]$ .

Ensayo	Masa de PVC (g)	Masa de D2EHPA (g)	Homogeneidad	Transparencia	Fácil Manipulación	Flexibilidad	Grosor (mm)
1 A	0.050	0.011	OK	OK	OK	NG	0.044
1 B	0.050	0.010	OK	OK	OK	NG	
2 A	0.039	0.008	OK	OK	OK	OK	0.035
2 B	0.040	0.008	OK	OK	OK	OK	
3 A	0.032	0.006	OK	OK	OK	OK	0.034
3 B	0.031	0.006	OK	OK	OK	OK	
4 A	0.021	0.004	OK	OK	OK	OK	0.030
4 B	0.019	0.005	OK	OK	OK	OK	
5 A	0.011	0.002	OK	OK	NG	NG	NG
5 B	0.010	0.002	NG	NG	NG	NG	
6 A. Adicional	0.015	0.003	OK	OK	OK	OK	0.022
6 B Adicional	0.016	0.003	OK	OK	OK	OK	

A y B representan las réplicas de cada experimento

OK: Cumple con el factor evaluado

NG: No cumple con el factor evaluado

En la *tabla 4.4-1* se aprecia que inicialmente al emplear 0.050 gramos de PVC el factor de flexibilidad no se aprobó, esto debido a que en comparación de las demás membranas esta se sentía rígida y la flexibilidad era notablemente inferior, también en los ensayos con esa masa de PVC se obtuvo el mayor grosor de 0.044mm. Se puede apreciar que conforme disminuye la masa de PVC, manteniendo constante la relación con el extractante agregado (20%), también disminuye el grosor de las membranas. En los ensayos 2, 3 y 4 las membranas se aprecian en buen estado y con características físicas adecuadas para su uso, la *figura 4.4-1* muestra una placa petri con una membrana ya formada en la parte superior se aprecia como esta se encuentra ligeramente desprendida de la placa. En el ensayo 5B se aprecia falta de homogeneidad ya que los componentes no cubrieron toda la superficie de la placa de vidrio, en cuanto a la transparencia el ensayo 5 A cumple sin embargo una parte de 5 B se ve opaca tal vez debido a filtración de aire, ambas 5 A y B no cumplieron el factor de manipulación ya que al desprenderla las placas estas se enredaron en sí mismas, lo cual impidió que su grosor pudiera ser medido. Separarlas ocasionó su ruptura y ninguna (5 A y 5 B) cumplió con el criterio de flexibilidad aunque en este caso fue debido a que son demasiado flexibles por lo cual se enredan.



**Figura 4.4-1** MPIs en la placa de vidrio petri. Ensayo 6A adicional.

Debido a que la membrana 5A antes de ser desprendida se apreció en buenas condiciones se optó por realizar un sexto ensayo y su réplica con una masa de PVC de 0.015 gramos y 20% ( $m_{D2HEPA}/m_{D2HEPA}$ ) de D2HEPA. Estos ensayos resultaron en membranas que cumplen adecuadamente con los factores evaluados y el grosor medido en estas es el menor (0.022 mm) en comparación de los demás ensayos. Por estas razones la cantidad de PVC de 0.015 gramos fue la empleada para la elaboración de las MPIs en todos los siguientes ensayos de extracción.

Cabe mencionar que durante la elaboración de algunas membranas para los ensayos estas resultaron opacas y no homogéneas lo cual indica que no estaban en condiciones adecuadas para su formación, por lo que se agregó como plastificante tributil fosfato o se aumentó la cantidad de PVC. Sin embargo, esto no funcionó y las membranas no se formaron, se concluyó que cuando la humedad del laboratorio es mayor a 50%, esto ocurría en los días de lluvia las membranas no se forman. Por lo cual las membranas deben ser elaboradas en porcentajes de humedad relativa menor al 50%.

#### 4.4.2. Resultados del Diseño de Cribado del Proceso de Extracción con MPIs

Una vez elaboradas de forma homogénea las MPIs se llevó a cabo el diseño de experimentos para evaluar el proceso de extracción de indio.

Los resultados de los ensayos del diseño factorial de cribado se muestran en la *tabla 4.4-2*, el *archivo de ordenes (script)* se encuentra en el *apéndice 7.2*. Y los resultados desglosados de los ensayos se encuentran en el *apéndice 7.6*. En estos ensayos la respuesta evaluada fue el porcentaje de re-extracción de indio, %Re-Ex<sub>MPIs-Indio</sub>, el cual se obtuvo mediante la *ecuación 4.4-1*, donde el denominador es la cantidad inicial de indio en la fase de alimentación antes de realizar los ensayos y el numerador es la cantidad de indio en la fase de re-extracción después de realizar el ensayo. Para obtener las concentraciones se midió indio en la fase de alimentación inicial y en la disolución de re-extracción.

Ecuación 4.4-1

$$\%Re - Ex_{MPIs-Indio} = \frac{V_{A2}[In]_{A2 t=x}}{V_{A1}[In]_{A1 t=0}} \times 100$$

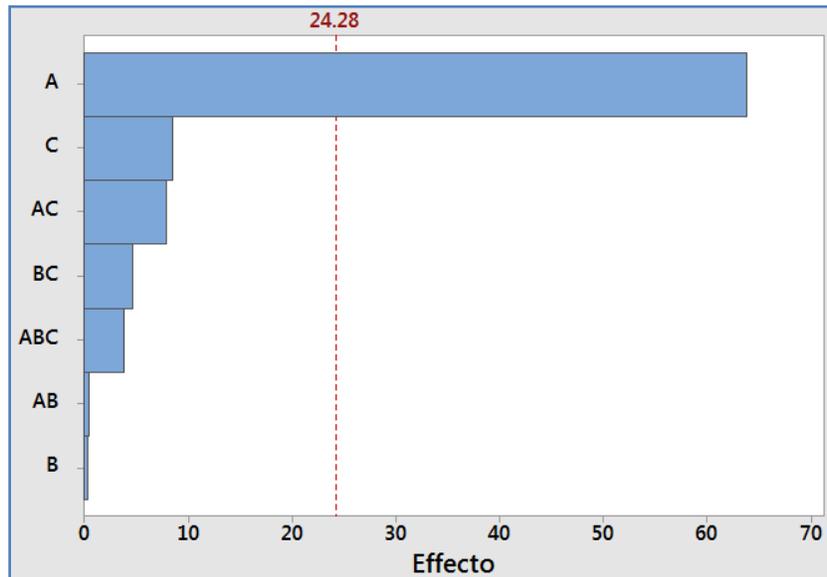
Tabla 4.4-2 Resultados del Porcentaje de Re-Extracción de Indio de los Ensayos de Cribado del Proceso de Extracción con MPIs.

Ensayos (Orden de corrida)	%D2EHPA ( $m_{D2EHPA}/m_{PVC}$ )X100	$C_{NaCl}$ en A2	$\rho_{A1}$	%Re-Ex <sub>MPIs-Indio</sub>
1	105	2	1.09	72.6
2	10	0	0.999	13.9
3	10	4	0.999	13.9
4	200	4	0.999	90
5	200	0	0.999	81.3
6	10	4	1.14	12.5
7	200	4	1.14	65
8	10	0	1.14	14.1
9	200	0	1.14	73.5

$pH_{alimentación}=2$   
 $t=3$  horas  
 $C_{HCl-A2}=5M$   
 $m_{PVC}\approx 0.015g$

A partir de los resultados de la *tabla 4.4-2* con ayuda del software Minitab se realizó un análisis de cribado sobre el efecto que tiene cada factor en el proceso. El resultado de estos análisis se ilustra en la *figura 4.4-2* el cual es un diagrama de Pareto que compara la magnitud relativa y la significación estadística de los efectos principales y del efecto de la interacción entre factores, que es cuando el efecto de un factor depende del nivel del otro factor (@Minitab, 2019). Los efectos que se extienden más allá de la línea de referencia o también llamado

pseudo-error estándar de Lenth para ( $\alpha=0.05$ ), son estadísticamente significativos (@Minitab, 2019).



**Figura 4.4-2 Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados por Factor y sus Interacciones para el Proceso de Extracción con MPIs, siendo %Re-Ex de Indio en A2 la respuesta. Para  $\alpha=0.05$ . Donde A: %D2HEPA( $m_{D2HEPA}/m_{PVC=0.015g}$ ); B:  $C_{NaCl}$  en la disolución de re-extracción; C: Densidad de la fase de alimentación ( $\rho_{A1}$ ).**

De esta grafica podemos observar como el efecto del factor relación de masa del extractante con respecto del PVC ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC=0.015g}$ ) es el único estadísticamente significativo ( $\alpha=0.05$ ). En cambio, los factores densidad de la fase de alimentación,  $\rho_{A1}$ , y concentración de cloruro de sodio en la fase de re-extracción se encuentran por debajo de la línea de referencia lo cual significa que para  $\alpha=0.05$  estos factores no son estadísticamente significativos y su variación dentro de los valores alto y bajo evaluados no afecta de una manera considerable los resultados.

Estos resultados fueron la base para elaborar el diseño de experimentos para obtener la superficie de respuesta del proceso de extracción con MPIs, por ejemplo, con el factor C: $\rho_{A1}$  se comprueba que una dilución de la fase de alimentación debida al ajuste de pH o a la reducción de hierro no afectará dentro de los valores establecidos de no diluir la fase de alimentación a que se diluya hasta una relación 1:10; con el factor B: $C_{NaCl-A2}$  se buscaba verificar si es posible aumentar la re-extracción de indio con el aumento de la concentración de cloruros provenientes de NaCl y no de HCl, sin embargo como se observa comparando los ensayos 4 con 5, y 7 con 9 que solo se diferencian entre ellos por la concentración de NaCl no se observan resultados que indiquen un aumento de re-extracción de indio al aumentar la concentración de NaCl ya que para 4 y 5 si se tiene una diferencia al aumentar de 81% a 90% de extracción sin embargo para los ensayos 7 y 9 se tiene un descenso de 73% a 65% por lo cual como lo demuestra la *figura 4.4-2* el efecto de este factor no es estadísticamente significativo por lo que no se agregó NaCl en los ensayos de superficie de respuesta; finalmente ya que no se

puede aumentar el intervalo donde se evalúa el factor A:%D2HEPA ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}$ ) debido a que como se mencionó las MPIs con %D2HEPA>200% aparentaban no haber adsorbido la totalidad de D2HEPA y comienza a verse afectado el parámetro de fácil manipulación y flexibilidad, para aumentar el %Re-Ex<sub>MPIs-Indio</sub> se aumentaron los valores de tiempo de agitación a 6 horas como máximo, el pH se aumentó hasta 3 ya que arriba de este valor iniciaba inmediatamente la formación de precipitado el cual ya no se disolvía pasada 1 hora de agitación magnética y la concentración de HCl en la fase de re-extracción se evaluó hasta un máximo de 6M buscando evitar una mayor concentración de indio que podría desgastar la membrana.

#### 4.4.3. Resultados de la Optimización del Proceso de Extracción con MPIs

Los resultados del diseño experimental para obtener la superficie de respuesta del proceso de extracción con MPIs se muestran en la *tabla 4.4-3*. El *archivo de ordenes* de los cálculos y los resultados de los ensayos desglosados se encuentran en los *apéndices 7.2* y *7.6*, respectivamente.

Las variables estudiadas fueron %D2HEPA como ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}$ ), tiempo de agitación (h),  $pH_{A1}$  y  $C_{HCl-A2}$ , en los intervalos de 15%-200%, 0-6h, 1-3 y 1-6M respectivamente. Al igual que en los ensayos de cribado la respuesta evaluada fue %Re-Ex<sub>MPIs-Indio</sub>, determinada mediante la *ecuación 4.4-1*.

Previo a obtener el modelo de superficie de respuesta, con ayuda del software Minitab se comprobó que el modelo obtenido tuviera un comportamiento de distribución normal para un nivel de confianza del 95%, por lo cual realizó una prueba de normalidad. La *figura 4.4-3* ilustra los resultados de la prueba.

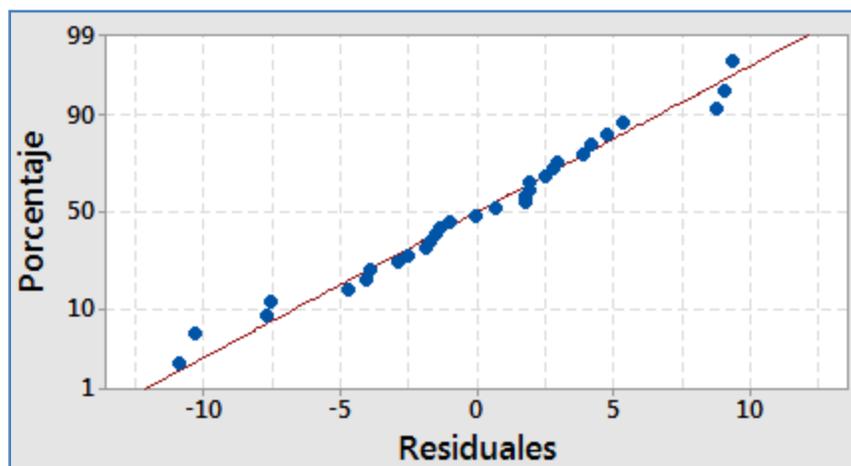


Figura 4.4-3 Test de comportamiento normal del modelo predictivo del proceso de extracción con MPIs. Donde el porcentaje corresponde a una distribución normal estandarizada, la varianza es igual a 1 (100%) y los residuales son las desviaciones del modelo en cada ensayo.

Tabla 4.4-3 Resultados de los Ensayos para Obtener la Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción con MPis.

<b>Ensayos (Orden de Corrida)</b>	<b>pH<sub>A1</sub></b>	<b>Tiempo de agitación (h)</b>	<b>C<sub>HCl-A2</sub></b>	<b>%D2EHPA (m<sub>D2EHPA</sub>/m<sub>PVC</sub>)*100</b>	<b>%Re-Ex<sub>MPis-Indio</sub></b>
1	2.5	1.5	4.5	150	40.9
2	2	3	3	105	44.0
3	2.5	4.5	1.5	150	29.1
4	2.5	4.5	4.5	60	77.7
5	1.5	4.5	1.5	60	14.2
6	1.5	4.5	4.5	150	51.1
7	1.5	1.5	4.5	60	17.5
8	2	3	3	105	34.6
9	1.5	1.5	1.5	150	7.4
10	2.5	1.5	1.5	60	10.7
11	2	3	3	105	43.9
12	2	6	3	105	50.4
13	1	3	3	105	19.1
14	2	3	3	195	43.6
15	2	3	0	105	0.7
16	2	0	3	105	1.3
17	2	3	3	105	41.7
18	3	3	3	105	26.3
19	2	3	3	15	0.9
20	2	3	6	105	75.1
21	2.5	1.5	1.5	150	14.0
22	2.5	1.5	4.5	60	34.0
23	1.5	4.5	1.5	150	19.7
24	2.5	4.5	4.5	150	95.7
25	2.5	4.5	1.5	60	25.6
26	1.5	1.5	1.5	60	6.3
27	2	3	3	105	43.7
28	2	3	3	105	45.4
29	1.5	4.5	4.5	60	45.2
30	1.5	1.5	4.5	150	22.8

Una vez comprobada la distribución normal del modelo se desarrolló el análisis de regresión multifactorial para obtener la *ecuación 4.4-2*, válida dentro de los límites establecidos para cada factor y con las restricciones físicas donde sí

$\%Re-Ex_{MPIS-Indio} > 100$ , entonces,  $\%Re-Ex_{MPIS-Indio} = 100$ ; y sí  $\%Re-Ex_{MPIS-Indio} < 0$ , entonces  $\%Re-Ex_{MPIS-Indio} = 0$ .

#### Ecuación 4.4-2

$$\begin{aligned} \%Re - Ex_{MPIS-Indio} = & \\ & -47.0 + 41.3A - 1.79B - 12.23C + 0.375D \\ & -16.29A^2 - 1.460B^2 - 0.116C^2 - 0.002067D^2 \\ & +4.35AB + 6.67AC + 0.0382AD + 2.896BC + 0.0150BD + 0.021CD \\ & r^2 = 94.97 \end{aligned}$$

En la *ecuación 4.4-2*: *A* representa el  $pH_{A1}$ ; *B* el tiempo de agitación (h); *C* la concentración molar de HCl en la fase de re-extracción,  $A_2$ ; y *D* el  $\%D2HEPA(m_{D2HEPA}/m_{PVC=0.015g})$ . Esta es una función que evalúa el porcentaje de re-extracción de indio en función del efecto individual de cada factor, de sus cuadrados y de las interacciones entre factores. Tiene un coeficiente de determinación igual a 0.9497 lo cual indica que la función puede describir el 94.97% de los resultados con un nivel de confianza del 95%. Este coeficiente de determinación es mayor al obtenido para el modelo del proceso de extracción con disolventes en la *ecuación 4.3-2* de 0.8577, esto puede ser debido a que el proceso de extracción líquido-líquido es menos repetible por la manipulación manual que implica. Mientras que el proceso de extracción con MPIS no requiere manipulación manual ya que previamente se preparan todas las disoluciones y se monta el sistema para después iniciar la agitación mecánica controlada y disminuir los factores de variación sistemáticos, lo que resulta en un proceso con mayor coeficiente de determinación.

Ya que los intervalos en los que fueron evaluados los factores se establecieron con base a la literatura y a la experiencia de los ensayos de cribado, para saber si los efectos son significativos se obtuvo el diagrama de Pareto de los resultados de la *tabla 4.4-3*. La *figura 4.4-4* muestra el diagrama de Pareto de los factores evaluados en el modelo predictivo para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$  para ambos lados. En este se observa que los factores evaluados son estadísticamente significativos dentro de los intervalos evaluados.

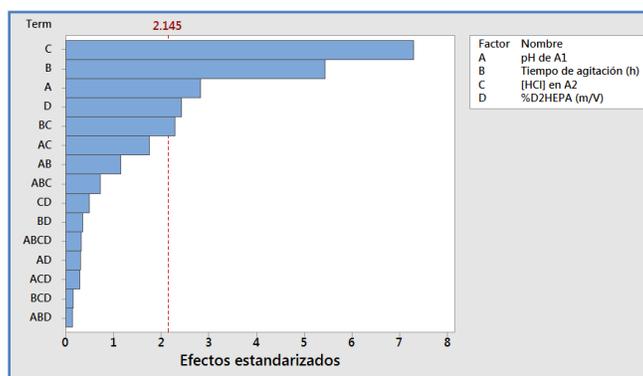


Figura 4.4-4 Diagrama de Pareto para los efectos de cada factor en el proceso de extracción con MPIS, con un  $\alpha=0.05$  para ambos lados de una distribución normal.

La ecuación 4.4-2 es de utilidad para ilustrar el proceso de extracción con MPIs en un diagrama de superficie de respuesta, un ejemplo se muestra en la figura 4.4-5, en la cual se mantuvo constante el tiempo de agitación en 4 horas y la concentración de ácido clorhídrico en la fase de re-extracción en 5 molar. Se puede distinguir como al aumentar el  $pH_{A1}$  aumenta el porcentaje de extracción llegando a un máximo resaltado en color blanco para después disminuir ligeramente cerca a pH 3, esta caída puede deberse a que como el sistema es abierto y los tiempos de extracción son relativamente altos, a tiempos aproximadamente de 3 horas de agitación se apreció que la disolución se ponía turbia por la presencia de un precipitado, esto provocó una disminución de la concentración de indio iónico en comparación del proceso de extracción por disolventes en tiempos pequeños de interacción donde no se observa la formación de precipitado. La influencia del %D2HEPA  $[(m_{D2HEPA}/m_{PVC=0.015g}) * 100]$  muestra un incremento llegando a niveles máximos resaltados en blanco en  $\approx 145\%$ , para después disminuir, esto puede ser debido al efecto de exceso de plastificante mencionado en el marco teórico.

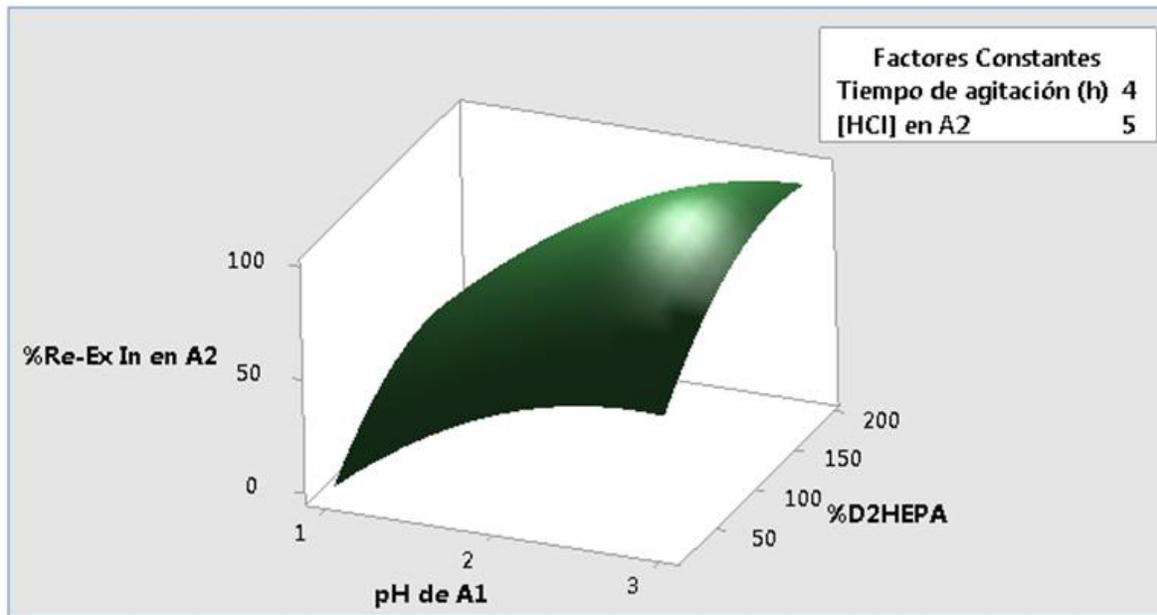


Figura 4.4-5 Diagrama de superficie de respuesta del proceso de extracción con MPIs.

Otra ilustración de la ecuación 4.4-2 se muestra en la figura 4.4-6 el cual es un diagrama de contorno, para realizarlo los factores  $pH_{A1}$  y %D2HEPA se mantuvieron constantes en 2 y 100% respectivamente. En el diagrama de la figura 4.4-6 se puede apreciar el porcentaje de re-extracción de indio en distintas tonalidades de verde y como al aumentar ambos factores también aumenta dicho porcentaje.

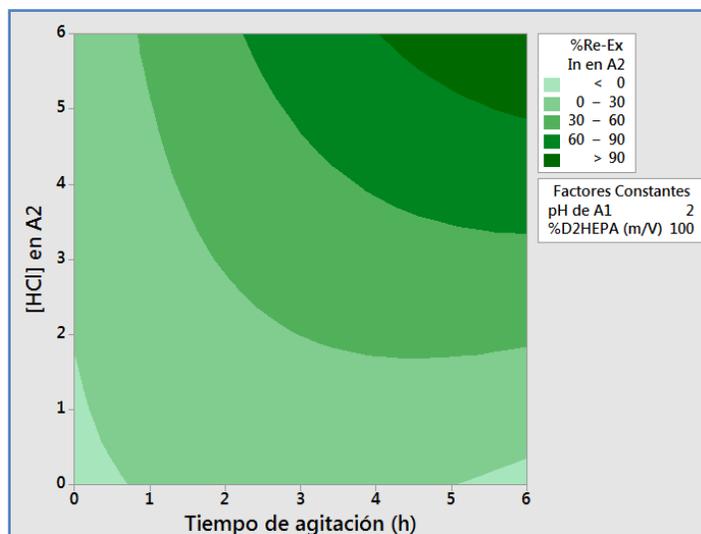


Figura 4.4-6 Diagrama de contorno del proceso de extracción con MPIs.

Tener una ecuación que permita predecir con cierto nivel de confianza la respuesta que se obtendrá de los factores aplicados en este caso nos da un gran número de opciones para obtener en teoría un porcentaje de re-extracción de indio del 100%, así para elegir las condiciones óptimas se consideró que la mayor desventaja de la extracción por membranas es que a comparación del proceso de extracción con disolventes los tiempos requeridos de agitación son mayores lo cual puede permitir la co-extracción de otros elementos que también sean afines al D2HEPA por esto se buscó obtener las condiciones teóricas donde se obtiene en un tiempo mínimo un 100% de re-extracción de indio, estas condiciones vienen ilustradas en la interfaz de optimización de Minitab mostrado en la *figura 4.4-7*.

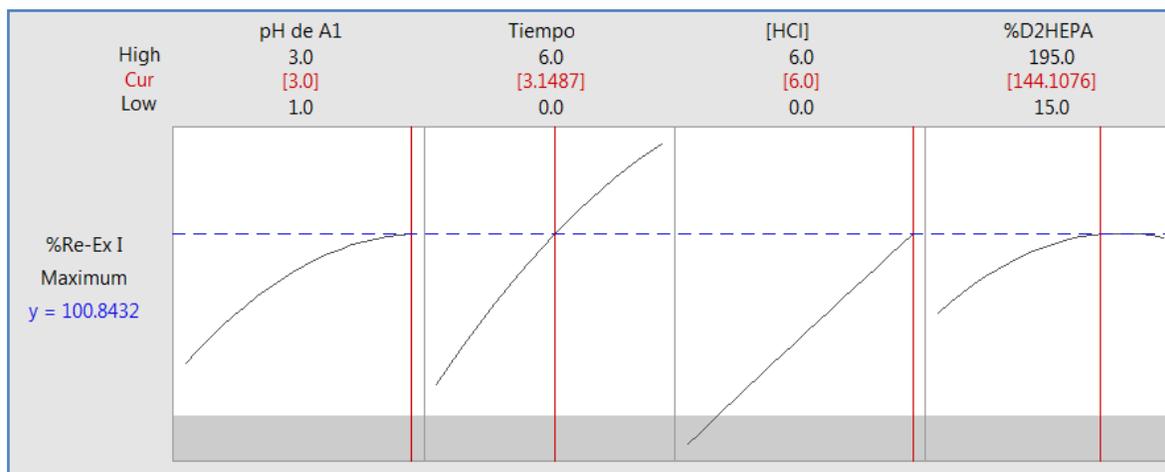


Figura 4.4-7 Porcentaje de re-extracción en función del efecto de cada factor de variación en condiciones óptimas del proceso de extracción con MPIs, remarcadas en rojo.

La *figura 4.4-7* muestra la interfaz de optimización del software, y también de manera general el efecto individual de cada factor en el proceso de extracción con MPIs se puede apreciar; en este caso que todos los factores influyen de

manera positiva en el proceso, ya que al aumentar su valor aumenta el %Re-Ex<sub>MPIs-Indio</sub>, que se muestra del lado izquierdo como 'y'. Solo en el caso del %D2HEPA se aprecia que se llega a un máximo ≈144% y después a un ligero descenso en el primer recuadro. Así con base a los criterios de optimización se determinó que un tiempo de 3.1 horas de agitación es el tiempo mínimo para obtener en teoría un 100% de re-extracción de indio a un pH<sub>A1</sub>=3 una C<sub>HCl-A2</sub>=6M y un %D2HEPA mínimo de 144%.

Las condiciones seleccionadas como óptimas permitirán una comparación con el proceso de extracción líquido-líquido ya que en ambos casos el pH máximo posible de 3 será usado, lo que permitió realizar los ensayos de evaluación de condiciones óptimas con la misma disolución de alimentación, A1. Además, como se muestra en la evaluación de las condiciones óptimas, analizando los resultados de estas, es posible proponer la reacción que se lleva a cabo entre indio y MPI-D2HEPA, así como los posibles tipos de transporte interfacial y de difusión a través de la membrana (Nghiem et al., 2006).

#### 4.4.3.1. Determinación de la permeabilidad de Indio (P<sub>in</sub>)

Como se mencionó en el marco teórico la permeabilidad de la membrana para un elemento es un parámetro útil para describir el proceso de extracción con MPIs, este puede obtenerse empleando la ecuación 4.4-2. Bajo la consideración de que, la cantidad de indio en un tiempo t=X que se encuentra en la fase de alimentación es la diferencia de la cantidad de indio en la fase de re-extracción con respecto de la cantidad de indio en la fase de alimentación en t=0, se realizó un balance de materia el cual se puede sustituir en la ecuación 4.4-3 que se muestra con la permeabilidad despejada en la ecuación 4.4-4.

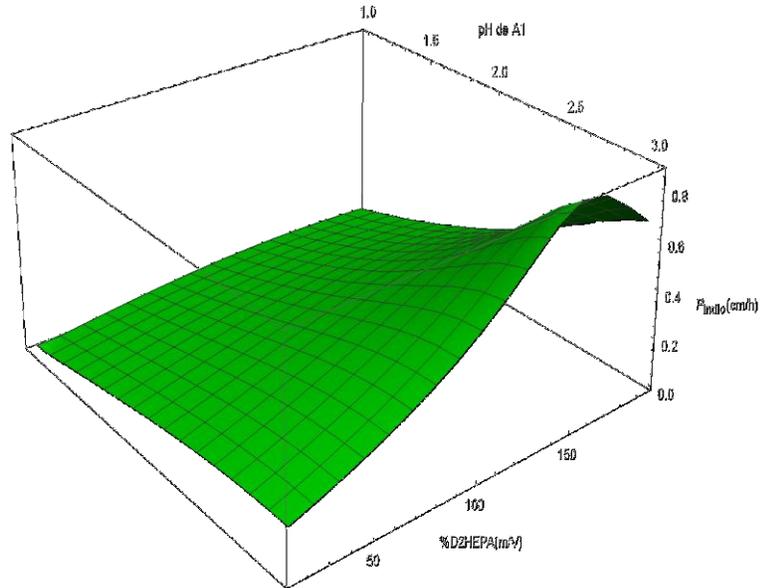
$$\ln \frac{[\text{Indio}]_{A1 \text{ en } t=x}}{[\text{Indio}]_{A1 \text{ en } t=0}} = -Pt \frac{Q}{V} \quad \text{Ecuación 4.4-3}$$

$$P = \frac{-\ln \frac{[\text{Indio}]_{A1 \text{ en } t=x}}{[\text{Indio}]_{A1 \text{ en } t=0}}}{t \frac{Q}{V}} \quad \text{Ecuación 4.4-4}$$

Donde t es el tiempo, Q representa el área expuesta de la membrana (0.7854 cm<sup>2</sup>) y V es el volumen de la celda de transporte (40 mL). Así considerando un 95% de extracción en las condiciones óptimas seleccionadas la permeabilidad para indio estimada es 0.014 cm\*min<sup>-1</sup>.

Este modelo puede ser ilustrado, por ejemplo, para una concentración de indio en la fase de alimentación de 14 mg/L, si se mantienen constantes además del área de contacto de la membrana la cual tiene un diámetro de 1cm<sup>2</sup>, los volúmenes de las fases de alimentación y re-extracción V<sub>A1</sub> y V<sub>A2</sub>=40mL y el tiempo de agitación en 3 horas. Y usando el modelo del proceso de extracción con MPIs (ecuación 4.4-2) se mantiene constante la concentración de HCl de la fase de re-extracción, el resultado de simplificar la ecuación 4.4-2 y sustituir en la

ecuación 4.4-4 resulta en obtener la permeabilidad en función de los factores %D2HEPA ( $m_{D2HEPA}/m_{PVC}=0.015g$ ) y el  $pH_{A1}$ , la cual se ilustra en la *figura 4.4-8*. La *figura 4.4-8* fue realizada con la ayuda del software Wolfram Mathematica 11.3 Student edition y el *archivo de ordenes (script)* se encuentra en el *apéndice 7.2*.



**Figura 4.4-8 Permeabilidad de la MPI para Indio. Para  $[Indio]_{A1} = 14$  ppm y  $[HCl]_{A2}=6M$ , tiempo de agitación en 3 horas.**

En esta figura se aprecia que a mayor pH aumenta la permeabilidad y al igual que en la *figura 4.4-5* se aprecia que hay un aumento en la permeabilidad conforme aumenta el %D2HEPA llegando a un máximo, y después disminuye debido al exceso de %D2HEPA que también actúa como plastificante.

#### ***4.4.4. Resultados de la Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción con MPIs.***

Una vez determinadas las condiciones óptimas se evaluaron extracciones consecutivas y la precipitación del indio. En estos estudios las concentraciones de indio y de elementos co-extraídos fueron determinadas en la fase de alimentación inicial y en las fases de re-extracción después de transcurrido el tiempo de agitación determinado como óptimo.

Los resultados de los ensayos de extracciones consecutivas para membranas poliméricas de inclusión (MPIs) se muestran en las *figuras 4.4-9* y *4.4-10*. En el caso de las extracciones consecutivas de indio, *figura 4.4-9*, que muestra el porcentaje de re-extracción individual de cada extracción consecutiva, se puede observar que hay cierta estabilidad del proceso de las extracciones 1 a 6 sin embargo solo las re-extracciones dos y tres son mayores a 95% estando dentro de lo esperado por el modelo del proceso, *ecuación 4.4-2*, mientras las re-extracciones 1, 4, 5 y 6 se encuentran por debajo de lo que predijo el modelo, 100%, con un nivel de confianza del 95%. Esto puede ser debido a que al ser el

diseño experimental del tipo central compuesto, caracterizado por un mayor número de ensayos en los valores medios de los intervalos evaluados se da menor precisión en los extremos de los intervalos evaluados.

En las re-extracciones 6 y/o 7 el porcentaje de re-extracción de indio disminuye hasta llegar en la décima re-extracción a 51.5%. Debe considerarse que estas extracciones fueron realizadas en el transcurso de 3 días; las extracciones 1 a 4 en el día uno, las extracciones 5 a 7 en el día dos y las extracciones 8 a 10 en el tercer día. Al finalizar las diez extracciones y retirar la membrana esta se notaba con tono blanco en el área de contacto del lado de la fase de alimentación. Por estas razones se podría adjudicar la disminución del porcentaje de re-extracción de indio a la formación de precipitado en la disolución de alimentación, A1, el cual pudo tapar la membrana impidiendo la absorción de indio por el extractante D2HEPA, o al desgaste de la MPI debido al tiempo de uso.

Finalizando la décima extracción consecutiva se obtuvo una concentración de 110.33 mg/L de indio en la fase de re-extracción A2, por lo que el sistema funcionó para concentrar el indio a concentraciones mayores a 70 mg/L, que son empleadas comúnmente en métodos de extracción a nivel industrial (Mitsubishi Metal Corporation, 1984). Comparando con la concentración de indio obtenida en condiciones óptimas para la extracción con disolventes de 97.1 mg/L la concentración obtenida con MPIs es mayor a pesar de haberse presentado una disminución en la extracción en los últimos ensayos.

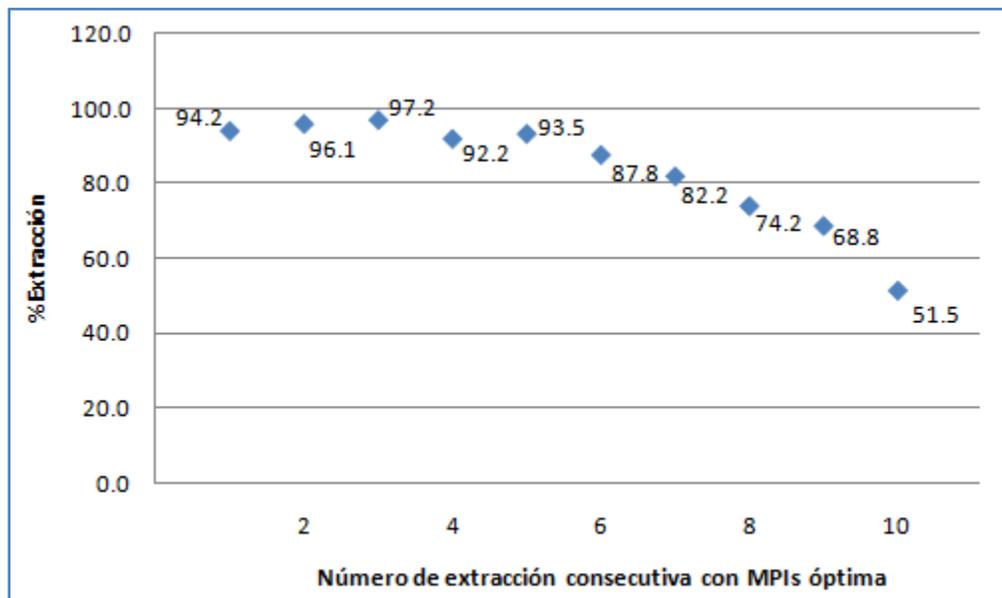


Figura 4.4-9 Extracción de indio de la disolución obtenida por extracción con MPIs.

Para el caso de la extracción de los elementos mayoritarios los resultados desglosados de todos los elementos analizados por ICP-OES se muestran en el apéndice 7.3. Como ejemplo, se ilustran Fe, Zn y Pb en la figura 4.4-10. Para el caso del hierro se observa en las extracciones 1 a 3 similitudes con 0.53%, 0.76%

y 0.89% como porcentajes de extracción respectivamente, en la cuarta extracción aumenta a 2.99%. Como se mencionó las extracciones 1 a 4 se realizaron el mismo día y una desventaja del sistema fue que es un sistema abierto que al estar en agitación propicia un mayor contacto con el oxígeno del medio ambiente, causando que conforme pasa el tiempo el hierro en la fase de alimentación se oxide. Así el día siguiente las extracciones de hierro fueron de 3.98%, 3.43%, y 2.24% los cuales son valores altos considerando que la concentración de hierro es elevada en la fase de alimentación y en comparación de la concentración de indio en ambas fases. El segundo día al observarse que la disolución A1 comenzaba a tornar a color verde amarillo se decidió agregar 2 mL de cloruro estañoso 1M, para reducir el hierro antes de los últimos ensayos, este efecto puede verse reflejado ya que el tercer día se obtuvieron porcentajes menores de 0.93%, 1.1% y 0.38% sin embargo esto no es tan evidente ya que para todos los elementos se aprecia una disminución en las extracciones de los tres últimos ensayos lo cual refuerza la teoría que la disminución es debido al desgaste de la membrana o a precipitados que disminuyeron la permeabilidad de la membrana.

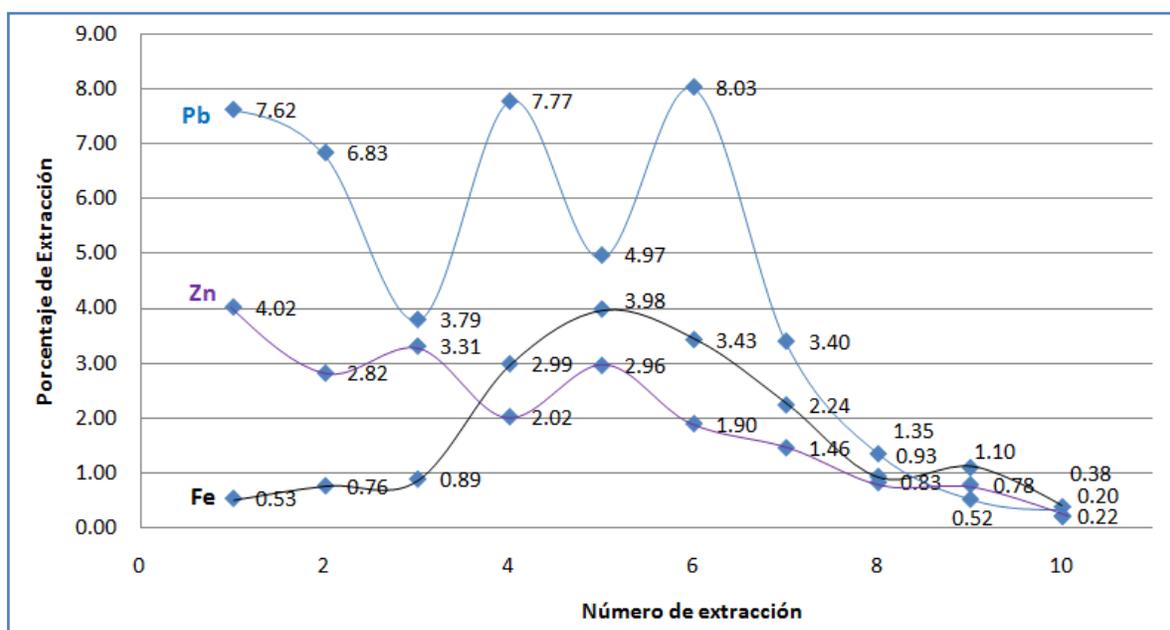


Figura 4.4-10 Porcentajes de extracción para Fe, Zn y Pb en los ensayos de extracciones consecutivas con MPI.

Al realizar extracciones consecutivas cambiando solo la fase de alimentación los elementos se van concentrando en la fase de re-extracción. Por estas razones un sistema de extracción más grande, ya sea una planta piloto o un sistema industrial, debería considerar la opción de realizar la concentración de indio en una sola extracción y tener las dimensiones necesarias para manejar las relaciones de concentración que se deseen, cuidando que la agitación que se aplique sea lo suficientemente fuerte para mantener la concentración constante en todo punto de la fase de alimentación.

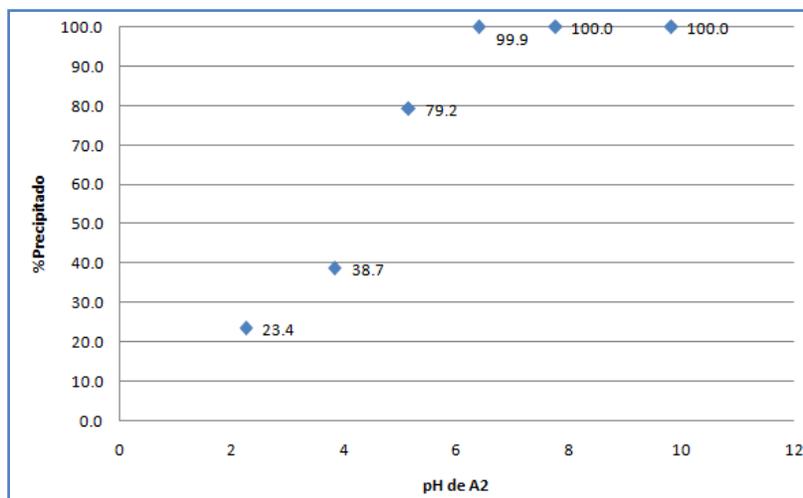
Empleando los resultados del primer ensayo de extracción consecutiva se puede obtener la permeabilidad para los elementos co-extraídos, estas se muestran en la *tabla 4.4-4*. Podemos notar que los elementos Pb, Mn, K, Cu y Cr tienen permeabilidad mayor a la de indio, esto a pesar de que viéndolo desde la perspectiva de porcentajes de extracción obtuvieron valores más bajos. Mientras que al contrario los elementos Fe y Zn de mayor abundancia en la muestra obtuvieron permeabilidades menores a la estimada para indio de 0.014 cm/mL. Este resultado junto con los valores del factor de separación para hierro son indicador de que el método de reducción de hierro funcionó adecuadamente. Nótese que este podría mejorar si se agregará un flujo de reductor en el transcurso del tiempo de extracción.

**Tabla 4.4-4 Permeabilidad calculada para los elementos co-extraídos con MPIs.**

<i>Elemento</i>	<i>Permeabilidad cm/mL</i>
Ag	0.0008
Al	0.0013
As	0.0001
Ca	0.0017
Cd	0.0024
Cr	0.0740
Cu	0.0307
Fe	0.0015
K	0.0335
Mn	0.0170
Pb	0.0217
Zn	0.0112

Debido a la alta concentración de los elementos mayoritarios en el ensayo de extracción consecutiva 10, previo a la precipitación de indio se realizó un proceso de extracción con una nueva MPI en condiciones óptimas. De esta se obtuvieron 40 mL con una concentración de 103.4 mg/L de indio, este volumen se empleó para realizar los ensayos de precipitación selectiva.

Al agregar gota a gota amoníaco 5M a los 40 mL de la disolución de re-extracción se comenzó con la toma de muestras cuando se observó la presencia de precipitado. Con esto se buscó mantener al zinc residual en disolución, mientras que el indio precipita. Los resultados de la evaluación de la precipitación con amoníaco se muestran en las *figuras 4.4-11 y 4.4-12*.



**Figura 4.4-11 Precipitación de indio en la fase de re-extracción empleando amoníaco 5M para elevar el pH.**

El porcentaje de precipitación de indio, determinado por la diferencia de la cantidad de indio en la disolución inicial con respecto a la determinada en la fase acuosa en cada pH muestreado, se muestra en la *figura 4.4-11*. La precipitación inicia en un pH cercano a 2.24 con un porcentaje de precipitación del 23.4%, en los siguientes dos puntos se observa un constante aumento hasta llegar a 99.9% en pH=6.39, el cual considerando el error que conlleva diluir las muestras y que el comportamiento del blanco del sistema este se puede considerar como 100%. Un 100% de precipitación también se obtiene en valores de pH mayores a 7.76, por lo cual en ambos casos se observa una precipitación total de indio.

La *figura 4.4-12* ilustra los resultados para los elementos Fe, Zn y Pb. Comparando la *figura 4.4-12* con la *figura 4.3-12* podemos observar una tendencia similar en la precipitación de los tres elementos. Esto nos indica que no hay diferencia en la precipitación selectiva con amoníaco en la disolución de re-extracción independientemente del proceso de extracción del que provenga. Recordando que en este proceso se busca la separación de zinc podemos observar que en pH 9.82 se tiene una precipitación del 17.5% la cual se adjudica a una co-precipitación. Sin embargo, se observa que en el caso de hierro y plomo estos precipitan al 100% por lo cual estos continúan en fase sólida junto con el indio.

Si bien el precipitado obtenido puede ser introducido a un proceso común de extracción de indio, puede considerarse que, para mejorar los resultados obtenidos en los ensayos de precipitación para la separación de zinc, se puede disolver el precipitado y volver a realizar el procedimiento para continuar con la disminución de la cantidad de zinc. También este proceso puede ser de utilidad para concentrar el indio y posteriormente disolver el precipitado en un volumen menor al que se encontraba, así si se logran obtener concentraciones mayores a 20-70 g/L y podría realizarse una separación de indio por electrodeposición (Mitsubishi Metal Corporation, 1984).

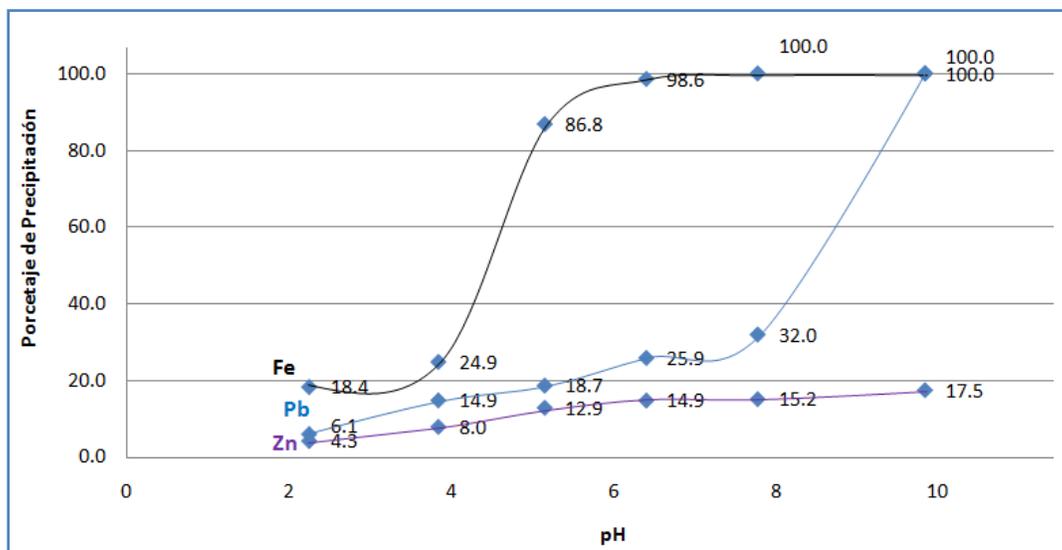
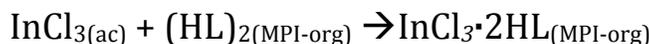


Figura 4.4-12 Precipitación de los elementos Fe, Zn y Pb a partir de la disolución de re-extracción de MPIs.

Con base a los resultados obtenidos es posible proponer las reacciones más importantes que se llevan a cabo en la extracción con MPIs.

Al emplear el extractante D2HEPA, inmovilizado en la membrana, la posible reacción que se debe llevar a cabo es la misma que la obtenida para la extracción líquido-líquido, especificando que el D2HEPA se encuentra inmovilizado en la membrana, *reacción 4.4-1*. Ya que se empleó el mismo lixiviado ácido para elaborar la fase de alimentación la especie predominante de indio es  $\text{InCl}_3$ .

#### Reacción 4.4-1



La presencia del producto de la reacción,  $\text{InCl}_3 \cdot 2\text{HL}_{(\text{MPI-org})}$  podría ser comprobado por espectroscopia de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear, analizando la membrana polimérica de inclusión (MPI) antes de realizar el análisis,  $t=0$ , y con MPIs tomadas en un tiempo, ( $t=x$ ), previo al determinado como óptimo. En esta reacción al igual que lo propuesto por Taichi Sato & Keiichi Sato (Sato & Sato, 1992), para la extracción de indio con D2HEPA disuelto en queroseno, el efecto en la eficiencia es mayor para mayores concentraciones de HCl. La especie  $\text{InCl}_3$  puede ser responsable de un aumento en la extracción de In(III) cuando se usan concentraciones de hasta 5M de HCl (Pavia, 2001). Así, en este estudio, al estar en altas concentraciones de cloruros se propició que el indio se encontrara como la especie  $\text{InCl}_{3(\text{ac})}$  en la fase de alimentación, lo cual pudo influir de manera positiva en la extracción de indio con D2HEPA.

Mientras que al ser la concentración de  $\text{HCl}=6\text{M}$  ( $\log[\text{HCl}]=0.77$ ) la determinada como óptima y empleada en los ensayos de evaluación la especie

predominante de indio en la fase de re-extracción debe ser  $\text{InCl}_3$ , como se ilustra en el diagrama de zona de predominio de la *figura 4.4-13*. Por la alta concentración de HCl no debe descartarse la producción de la especie  $\text{InCl}_4^-$  en la etapa de re-extracción como fuerza para que  $\text{InCl}_3$  se libere de la membrana.

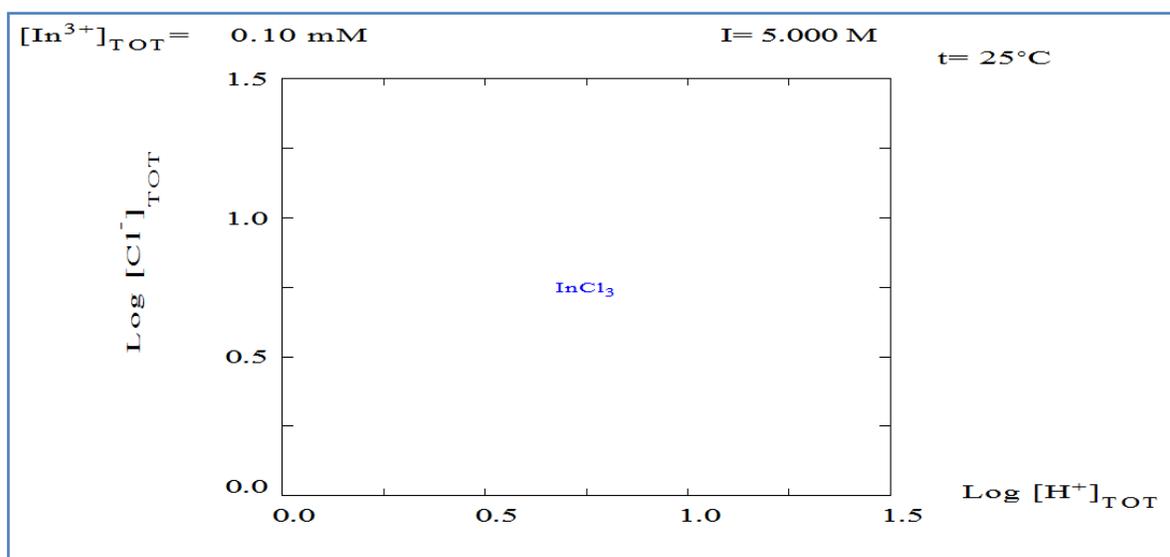


Figura 4.4-13 Diagrama de zona de predominio de indio en la fase de re-extracción con MPIs

Por estas razones la reacción de re-extracción en la interfaz MPI-Fase de re-extracción puede ser, la representada en la reacción 4.4-2, donde se aprecia que el complejo de indio con cloruros no cambia, siendo esta una observación para proponer los tipos de transporte de indio en la MPI.

#### Reacción 4.4-2



El fenómeno que implica el transporte selectivo de un soluto objetivo de una disolución acuosa a otra a través de la membrana que los separa, consta de dos procesos, a saber, la transferencia interfacial del soluto objetivo en las interfases entre la disolución de alimentación-membrana y membrana-disolución receptora, mientras el segundo proceso es el de difusión a través de la membrana (Nghiem et al., 2006).

Los tipos de transporte interfacial son (Kislik, 2010):

- Transporte simple
- Transporte facilitado
- Transporte acoplado (co-transporte y contra-transporte)
- Transporte activo

De los resultados de este estudio se puede concluir que el transporte interfacial de indio no puede ser por transporte simple. Esto debido a que en el transporte simple el soluto pasa a través de la membrana debido a su solubilidad en ella y el soluto no reacciona químicamente con la membrana (Kislik, 2010) (Mancilla R. & Rodríguez de San Miguel G., 2015). Tampoco puede ser transporte acoplado ya que en el sistema de extracción por MPI en la fase de alimentación, en la fase orgánica y en la fase de re-extracción, como lo muestran los diagramas de zona de predominio, el indio se encuentra como la especie  $\text{InCl}_3$ , y este implica la descomposición del complejo transportado,  $\text{InCl}_3$  (Kislik, 2010). En el caso del transporte activo esta reportado que este está dirigido por reacciones catalíticas, reacciones de oxidación-reducción y conversiones bioquímicas en la interfaz de la membrana (Mancilla R. & Rodríguez de San Miguel G., 2015) y ya que las reacciones obtenidas en el transporte de indio no son del tipo oxido-reducción, la descripción de transporte no coincide con los resultados obtenidos. Mientras que la descripción del transporte facilitado si coincide con el análisis realizado. En el transporte facilitado hay una reacción química entre el soluto y el acarreador llevada a cabo en la superficie de la membrana, donde el acarreador reacciona reversiblemente para formar un complejo. Este complejo es transportado a través de la membrana hasta llegar a la interfaz membrana-fase de recuperación, donde la especie química es atrapada nuevamente. Así, se genera un gradiente de concentración permanente durante el proceso de separación y se pueden lograr altos factores de concentración (Kislik, 2010).

Mientras que el transporte de difusión a través de la membrana se lleva a cabo vía tres tipos de mecanismos:

- Salto a sitio fijo
- Difusión del acarreador
- Salto a sitio móvil

Con base a los resultados obtenidos, la descripción del mecanismo de salto a sitio fijo es el más probable ya que el extractante D2HEPA esta inmovilizado. Y en el mecanismo de salto a sitio fijo, el acarreador actúa como un trampolín en donde el soluto pasa a través de la membrana saltando de un trampolín fijo a otro (Munro & Smith, 1997) (Riggs & Smith, 1997). Por la misma razón no es probable que sea el mecanismo de difusión del acarreador, ya que este describe la difusión en membranas lo suficientemente fluidas, como para permitir la difusión libre del acarreador y la del complejo soluto-acarreador (Murai et al., 2011). Además, como se muestra en las extracciones consecutivas no fue posible extraer la totalidad del indio, lo cual puede ser debido a un umbral de percolación donde el transporte no ocurre o es insignificante debido a que la distancia entre los sitios fijos es demasiado grande para permitir el “salto” del soluto (Riggs & Smith, 1997) (Lacan et al., 1995). El umbral de percolación se presenta en el transporte por difusión de salto a sitio fijo, diferenciándolo del mecanismo de difusión del acarreador. Finalmente, la descripción del mecanismo de salto a sitio móvil no se puede descartar ya que se deben realizar experimentos donde el tamaño del soluto transportado se varié. Ya que este mecanismo se propuso al observar una disminución en las constantes de difusión del azúcar al incrementar el tamaño del

azúcar, el tamaño del catión y el tamaño del anión del acarreador, lo cual sugiere que el acarreador no se encuentra en un sitio fijo dentro de la membrana y el proceso de transporte involucra la difusión de un complejo compuesto que comprende el soluto, el anión y catión del acarreador (White et al., 2001) (Mancilla R. & Rodríguez de San Miguel G., 2015).

Con base en este análisis el transporte de indio puede explicarse como un tipo de transporte interfacial facilitado y un transporte de difusión a través de la membrana por el mecanismo de salto a sitio fijo, esto se ilustra en la *figura 4.4-14*.

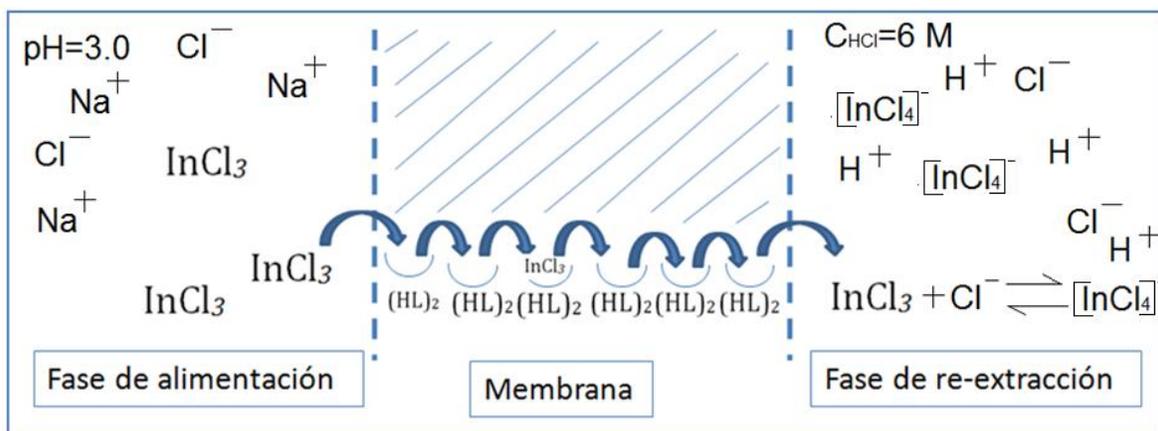


Figura 4.4-14 Mecanismo de transporte de indio a través de la membrana polimérica. Donde  $(\text{HL})_2$  representa al compuesto D2HEPA.

## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo general, los objetivos específicos y la hipótesis del trabajo, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se logró extraer, recuperar y concentrar indio de la muestra de residuos minero-metalúrgicos, identificada con el código interno 956-17 del LABQA, empleando procesos hidrometalúrgicos.
- Por medio de la caracterización mineralógica y elemental de la muestra, se obtuvo la concentración de 86 mg/kg de In, además se identificó la presencia de los elementos Fe y Zn lo que permitió la planeación experimental para disminuir la co-extracción.
- Se logró optimizar el proceso de extracción sólido-líquido por lixiviación ácida determinando, con un 95% de confianza y para un modelo con  $r^2=0.86$ , que 97.7 h de agitación axial a 29 rpm y 9.403 g de muestra por cada 50 mL de disolución lixivante HCl 6.8 M son las condiciones óptimas para extraer el 100% de indio.
- Se logró optimizar el proceso de recuperación de indio por extracción con disolventes usando queroseno determinando, con un 95% de confianza y para un modelo con  $r^2=0.8577$ , que para una relación de la fase acuosa de alimentación con fase orgánica igual a 10, un  $pH_{A1}=3.0$ , 40%v/v extractante y un tiempo de contacto igual a 4.5 minutos son las condiciones óptimas para recuperar un 68% de indio.
- Se logró optimizar el proceso de recuperación de indio por extracción con membranas poliméricas de inclusión determinado, con un 95% de confianza y para un modelo con  $r^2=0.9497$ , que un tiempo de agitación de 3.1 h, una relación de masas del extractante empleado, D2HEPA, respecto del PVC igual 144%  $[(m_{D2HEPA}/m_{PVC=0.015g}) * 100]$ , un pH de la fase de alimentación de 3.0 y una concentración de HCl igual a 6.0M en la fase de re-extracción; son las condiciones óptimas para recuperar un 94.2% de indio.
- La evaluación de las condiciones óptimas del proceso de extracción con disolventes permitió establecer dos extracciones consecutivas para recuperar indio de una misma fase de alimentación, obteniendo un 83.2% de recuperación de indio para una relación de volúmenes  $V_{Alimentación}/V_{Orgánica}=10$ .
- La evaluación de las condiciones óptimas del proceso de extracción con membranas poliméricas de inclusión permitió obtener una recuperación de un 94.2% de indio para una relación de volúmenes de la fase de alimentación con respecto de la fase de re-extracción,  $V_{A1}/V_{A2}=1$ .
- El método de precipitación selectiva con amoníaco permitió separar una media del 76.5% del zinc restante en disolución. Para obtener un sólido concentrado de indio.
- La optimización de los procesos de concentración de indio permitió que las concentraciones recuperadas de indio sean posibles de incorporar a métodos industriales (Mitsubishi Metal Corporation, 1984).

- Realizando la comparación de los métodos de recuperación de indio, extracción con disolventes y extracción con membranas poliméricas de inclusión, se concluyó que el segundo ofrece más ventajas para la recuperación de indio a partir del residuo estudiado, ya que el primero empleó 16 mL de extractante D2HEPA para obtener un 83.2% de recobro de indio, mientras el segundo empleo 0.021 g de D2HEPA para extraer 94.2% en una extracción ó 83.77% usando diez extracciones consecutivas. Además, para la elaboración de la disolución extractante se emplearon 24 mL de queroseno mientras que la elaboración de la membrana empleó 0.015 g de PVC y 4 mL de THF, sin embargo para una planeación a gran escala debe diseñarse un sistema de captación de vapores ya que esta reportado que el THF forma peróxidos explosivos.
- Es posible extraer el elemento In de una muestra en la cual se tiene concentraciones alrededor de 86 mg/kg. De los métodos evaluados, la extracción con membranas poliméricas de inclusión resultó ser el más eficiente debido al menor uso de disolventes y reactivos para la preparación de la fase orgánica.
- De acuerdo con la hipótesis planteada se logró extraer y recuperar indio de la muestra de residuo minero-metalúrgico empleando los métodos de lixiviación ácida, extracción con disolventes, extracción con membranas poliméricas de inclusión y precipitación selectiva, todos procesos hidrometalúrgicos.

### ***Recomendaciones***

Se debe escalar a volúmenes mayores la lixiviación ácida y la extracción de indio con MPIs, buscando aumentar la permeabilidad de indio. Por ejemplo para 250 kg de residuos se emplearían aproximadamente 1329 L de lixivante y se recomendaría tener en cuenta las siguientes observaciones:

- Para reducir el volumen de 1329 L de lixiviado previo a la extracción con MPIs podrían realizarse precipitaciones con amoníaco, reduciendo el Fe(III) a Fe(II). Lo que permitiría precipitar indio y dejar en disolución hierro y zinc.
- Si no se realiza la previa precipitación y concentración se tendría que tener una celda de fase de alimentación de aproximadamente 1.5 m<sup>3</sup>.
- Para evaluar el efecto de la temperatura sería adecuado elaborar las celdas de una sola pieza de teflón el cual es resistente temperaturas de 70 °C.
- La celda debería tener una trampa para sólidos y una malla que permita sostener una o varias membranas para aumentar el área de contacto.
- No variar pH de la fase de alimentación, concentración de HCl en la fase de re-extracción y relación de la masa de D2HEPA con respecto a masa de PVC. Buscando usar el valor máximo de pH≈3.0 sin presencia de precipitado, máximo de C<sub>HCl</sub>=6.0 M y una relación de masas de 1.44 (m<sub>D2HEPA</sub>/m<sub>PVC</sub>=0.015g).

- Realizar ensayos de cribado para verificar si se presenta un aumento en la permeabilidad haciendo que sobre la membrana incida luz en longitudes de onda del espectro infrarrojo o aplicando corriente eléctrica en la membrana.

## 6. REFERENCIAS

(s.f.).

@2019Minitab. (2019). *SupportMinitab.com*. Recuperado el 04 de 08 de 2019, de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/getting-started/designing-an-experiment/#analyze-the-designv>

@Minitab. (2019). *Gráficas para analizar diseños factoriales- Diagrama de Pareto*. Recuperado el 17 de 09 de 2019, de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>

@Minitab. (2019). *Modelos Anova*. Recuperado el 18 de 09 de 2019, de ¿Qué es una interacción?: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/anova-models/what-is-an-interaction/>

Abe, H. (1974). *Patente nº 7443,048*. Japón.

Abe, H. (1982). Recovery of gallium and indium from zinc refinery by-product. *Nippon Kogyo Kaishi* , 98 (1133), 561-565.

Afum, B., Caverson, D., & Ben-Awuah, E. (2018). A conceptual framework for characterizing mineralized waste rocks as future resource. *Int. J. Min. Sci. Tech* .

Aguilar, J. C., Sanchez-Castellanos, M., Rodriguez de San Miguel, E., & de Gyves, J. (2001). Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM system using Kelex 100 as carrier. *J. Membr. Sci.* , 190 (1), 107-118.

Aguilar, M. (1975). Extraction with long-chain amines.XX. Extraction of indium(III) chloride by tri-n-octylammonium chloride dissolved in benzene. *Chem. Scripta* , 8 (1), 37-42.

Aharoni, S. M. (1983). On entanglements of flexible and rodlike polymers. *Macromolecules* , 16 (11), 1722-1728.

Alfantazi, A. M., & Moskalyk, R. R. (2003). Processing of indium: a review. *Minerals Engineering* , 16, 687-694.

Alguacil, F. J. (1999). Solvent extraction of indium(III) by LIX 973N. *Hydrometallurgy* , 51, 97-102.

Almeida, M. I., Cattral, R. W., & Kolev, S. D. (2017). Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Analytica Chimica Acta* , 987, 1-14.

Almeida, M. I., Cattrall, R. W., & Kolev, S. D. (2012). Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journa of Membrane Science* , 415, 9-23.

Ambrocio Rosales, E. d. (2017). *Uso de residuos mineros como relleno en minas subterráneas y criterios para un marco regulatorio*. CDMX: Tesis UNAM.

- Argiropoulos, G., Cattrall, R. W., Hamilton, I. C., Kolev, S. D., & Paimin, R. (1998). The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions. *J. Membr. Sci.* , 138 (2), 279-285.
- Armendáriz Villegas, E. J. (2016). *Áreas Naturales Protegidas y Minería en México: Perspectivas y Recomendaciones*. La Paz, Baja California Sur: Tesis Doctoral. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C.
- Arous, O., Kerdjoudj, H., & Seta, P. (2004). Comparison of carrier - facilitated silver(I) and copper(II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.* , 241 (2), 177-185.
- Arthur, W., & Markham, O. (1982). Radionuclide export and elimination by coyotes at two radioactive waste disposal areas in southeastern Idaho. *Health Phys* (500), 493-500.
- Baeza, A., & de Santiago, A. (2007). *Documento de apoyo: Reacciones redox; Manejo de datos; calculo de K de reacción*. Ciudad de México: Facultad de Química, UNAM.
- Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2000). *Metalurgia Extractiva: Procesos de obtención* (Vol. 2). España: Sintesis.
- Bao, C., Li, D., & Chou, J. (1987). Extraction of indium with trioctylphosphine oxide (TOPO). *Wuji Huaxue* , 3 (1), 16-21.
- Bard, A. J., Parsons, R., & Jordan, J. (1985). *Standard potenciales in Aqueous Solutions*. New York: Marcel Dekker.
- Benedetto, J. S., Tambourgi, E. B., & Mingote, R. M. (1999). Indium recovery from industrial zinc residues. *Book of Abstracts of the International Solvent Extraction Conference-ISEC'99*, (págs. paper HY017, 243).
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science* (3rd ed.). New York: Wiley.
- Biswas, S., & Basu, S. (1999). Synergistic extraction of indium(III) by beta-hydroxynaphthaldoxime neutral donor combination. *Indian J. Chem. Sect. A* , 38 (9), 969-972.
- Box, G. E., Hunter, J. S., & Hunter, W. G. (2008). *Estadística para Investigadores*. Barcelona: Reverté.
- Brunette, J. P., Taheri, M., Goetz-Grandmont, G., & Leroy, M. J. (1985). Synergic extractions of indium(III) from chloride and perchlorate media with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones and tri-n-octylphosphine oxide mixtures in toluene. *Solv. Ext. Ion Exch.* , 3 (3), 309-330.
- Brunette, J. P., Taheri, M., Goetz-Grandmont, G., & Leroy, M. J. (1982). Extraction of indium(III) from chloride medium with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones. Synergic effect with high molecular weight ammonium salts. *Polyhedron* , 1 (5), 457-460.

Camara de Diputados del H. Congreso de la Unión. (04 de 06 de 1988). Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. *Diario Oficial de la Federación* , 1-114.

Candelise, C., Speirs, J. F., & Gross, R. J. (2012). Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: a real concern? *Renew. Sustain. Energy Rev.* , 15, 4972-4981.

Cáseres-Arenas, G. (2007). *Hidrometalurgia y electrometalurgia*. Chile: Universidad de Atacama.

Ceniceros Gómez, A. E., Macías Macías, K. Y., de la Cruz Moreno, J. E., Gutiérrez Ruiz, M. E., & Martínez Jardines, L. G. (2018). Characterization of mining tailings in México for the possible recovery of strategic elements. *Journal of South American Earth Sciences* , 8.

Charlot, G. (1980). Química Analítica General. En G. Charlot, *Química Analítica General* (págs. 91-159). Barcelona - España: OAlster.

Congreso de la Unión. (2003). *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR)*. Procuraduría Federal de Protección al Medio Ambiente. CDMX: Diario Oficial de la Federación del 8 de octubre del 2003.

Cornea, A., & Segarceanu, T. (1984). Liquid-liquid extraction of indium and some accompanying metals, using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid as solvent. *Rev. Chim. (Bucharest)* , 15 (12), 723-730.

Csavina, J., Field, J., Taylor, M., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E., y otros. (2012). A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment* (433), 58-73.

Danesi, P. R. (1984-1985). Separation of metal species by supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.* , 19 (11 & 12), 857-894.

de Gyves, J., Hernandez-Andaluz, A. M., & Rodriguez de San Miguel, E. (2006). Lix(R)- loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity and stability) for Lix(R) 84-I. *J. Membr. Sci.* , 2 (268), 142-149.

de la Cruz Moreno, J. E. (2017). *Desarrollo y validación de un método para cuantificar por ICP-OES, los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras en un residuo minero*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.

de la Cruz Moreno, J. E., Ceniceros G., A. E., & Gutiérrez R., M. E. (2018). Desarrollo de un método para recuperar y cuantificar Indio de un residuo minero-metalúrgico. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias* , 1007-1019.

De, A. K., & Sen, A. K. (1967). Solvent extraction and separation of gallium(III), indium(III) and thallium(III) with tributylphosphate. *Talanta* , 14, 629-635.

Deblay, P., Delepine, S., Minier, M., & Renon, H. (1991). Selection of organic phases for optimal stability and efficiency of flat-sheet supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.* , 26, 97-116.

Domic-Mihovilovic, E. M. (2001). *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago de Chile.

dos Santos Benedetto, J. (1999). *Recuperación de indio a partir de efluentes industriales de mineral de zinc* . Campinas - Sao Paulo - Brasil: Tesis de Doctorado. Universidade Estadual de Campinas.

EPA. (Agosto de 2000). *Abandoned mine site characterization and clean up handbook*. Recuperado el 13 de 01 de 2019, de Environmental Protection Agency: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/2000\\_08\\_pdfs\\_amsccch.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/2000_08_pdfs_amsccch.pdf)

EPA. (1994). *Method 200.2. Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements*. Cincinnati, Ohio: United States Environmental Protection Agency.

EPA. (December de 1996). METHOD 3052. *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices* . U.S.A.

EPA. (2004). *SOIL AND WASTE pH*. U.S.A.: U.S. Environmental Protection Agency.

European Commission. (2017). *Study on the review of the list of Critical Raw Materials*. Industrial Transformation and Advanced Value Chains, General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. European Union: Resource Efficiency and Raw Materials.

Felix, N. (1990). *Indium and Indium Compounds*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH.

Fischer, C., Wagner, H., Bagreev, V. V., & Stojanov, E. S. (1977). On the extraction of In(III) with tri-n-octylamine from HCl solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 39, 513-517.

Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press.

Fontas, C., Queralt, I., & Hidalgo, M. (2006). Novel and selective procedure for Cr(VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration. *Spectrochim. Acta, Part B* (61), 407-413.

Fortes, M. C., Martins, A. H., & Benedetto, J. S. (1999). Indium recovery by solvent extraction with D2EHPA using a statistical approach to the experimental desing. *Book of Abstracts of the International Solvent Extraction Conference-ISEC'99*, (págs. paper HY023, 248).

Fujinawa, K., Akiyama, M., Shono, A., Imaishi, N., & Hozawa, M. (1989). Application of supported liquid membrane to a hydrometallurgical process of Ga and In. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* , 15 (2), 381-387.

- Gardner, J. S., Walker, J. O., & Lamb, J. D. (2004). Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *J. Membr. Sci.* , 229 (1/2), 87-93.
- Garduño García, A. V., & Rodríguez de San M. G., E. (2006). *Elaboración de Membranas Poliméricas Híbridas para la Separación de Au(III)*. Ciudad de México: Tesis UNAM.
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., & Seta, P. (2005). Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport. *Mater. Sci. Eng. C* , 4 (25), 436-443.
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P., & Drioli, E. (2004). Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III) ions transport. *J. Membr. Sci.* , 228 (2), 149-157.
- Golinski, M. (1971). Extraction of tin and indium with tributylphosphate from hydrochloric acid solutions. *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'71*. 1, págs. 603-615. London U. K.: Gregory, J. G.
- Golinski, M. (1972). Extraction of tin and indium with tributylphosphate. I. Extraction of tin and indium from hydrochloric acid solutions. *Nukleonika* , 17 (9), 439-450.
- Gómez del Río, M. I. (2010). *Fundamentos y problemas básicos de equilibrios en química analítica*. Madrid, España: UNED.
- Good, M. L., & Holland, F. F. (1964). Extraction of In(III) and Ga(III) from aqueous chloride media by long-chain alkyl amines and quaternary salts. *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 26, 321-327.
- Good, M. L., & Srivastava, S. C. (1965). The nature of the halide complexes of Fe(III), Co(II), Ga(III) and In(III) extracted from aqueous chloride media by high molecular weight substituted alkyl ammonium compounds. *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 27, 2429-2436.
- Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., & Reck, B. K. (2015). On the materials basis of modern society. *Proc. Natl. Acad. Sci.* , 112, 6295-6300.
- Guézennec, A. G., Bodéan, F., Bertrand, G., Fuentes, A., Bellenfant, G., Lemiére, B., y otros. (2013). Re-processing of mining waste: an alternative way to secure metal supplies of European union. (A. (. In: Kvithyld, Ed.) *REWAS 2013* , 231-237.
- Guo, L., Liu, Y. H., Zhang, C., & Chen, J. (2011). Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL104 carrier for Cr(VI) transport. *J. Membr. Sci.* (372), 314-321.
- Gupta, C. K. (2003). *Chemical Metallurgy: Principles and practice*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Habib, K. (2015). *Critical resources in clean energy technologies and waste flows*. Denmark: University of Southern Denmark.

Haraguchi, K., Nakagawa, K., & Ogata, T. (1999). Effect of alkyl substituent on the extraction separation of metal ions by N-alkylcarbonyl-N-phenylhydroxylamines. *Book of Abstracts of the International Solvent Extraction Conference-ISEC'99*, (págs. paper ED-017, 410).

Hope, B. (1993). Estimating contaminant transport by biological vectors. *Chemosphere* (27), 817-824.

Inoue, Y. (1990). *Mechanistic Principles of Liquid Membrane Transport in Liquid Membranes: Chemical Applications*. USA: CRC.

Irving, H. M., & Damodaran, A. D. (1970). The extraction of indium from aqueous halide and thiocyanate media by solutions of liquid anion exchangers in organic solvents. *Anal. Chim. Acta* , 50, 277-285.

Javad Koleini, S. M., Mehrpouya, H., Saberyan, K., & Abdolahi, M. (2010). Extraction of indium from zinc plant residues. *Minerals Engineering* , 23, 51-53.

Jowitt, S. (2015). Mineral economics and critical metals: introduction to a multi-part issue. *Appl. Earth. Sci.* , 124 (4), 205-206.

Kebiche-Senhadj, O., Tíngry, S., Seta, P., & Benamor, M. (2010). Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat336) as carrier. *Desalination* (258), 59-65.

Kemperman, A. J., Bargeman, D., Van Den Boomgaard, T., & Strathmann, H. (1996). Stability of supported liquid membranes: state of the art. *Separation Science Technology* , 31, 2733-2762.

Kislik, V. S. (2010). *Liquid membranes*. R. U.: Oxford.

Kolev, S. D., Cattrall, R. W., Paimin, R., Potter, I. D., & Sakai, Y. (2000). Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes. *Anal. Chim. Acta* , 413, 241-246.

Kolpin, D., Barbash, J., & Gilliom, R. (1998). Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National water-quality assessment program. *Environ Sci Technol* (32), 558-566.

Kozłowski, C. A., & Walkowiak, W. (2004). Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(piridine) oxide and tri-n-octylamine. *Sep. Sci. Technol.* , 13 (39), 3127-3141.

LABQA. (25 de 08 de 2014). Manual de calidad y procedimientos. *LABQA-IT-10 Lavado de material para determinación de metales por ICP* . Ciudad de México, México: Laboratorio de biogeoquímica ambiental-UNAM.

Lacan, P., Guizard, C., Le Gall, P., Werrling, D., & Cot., L. (1995). Facilitated transport of ions through fixed - site carrier membranes derived from hybrid organic - inorganic materials. *J. Membr. Sci.* , 100, 99-109.

LANL. (13 de 05 de 2019). *Laboratorio Nacional Los Alamos*. Recuperado el 13 de 05 de 2019, de

<https://web.archive.org/web/20040615003920/http://periodic.lanl.gov/elements/49.html>

Le Quesne, Y., & Fossi, P. (1989). *Patente nº EP 318,384*. Europa.

Levitskaia, T. G., Lamb, J. D., Fox, B. A., & Moyer, B. A. (2002). Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown from complex aqueous mixtures. *Radiochim , Acta 90* (1), 43-52.

Levitskaia, T. G., Macdonald, D. M., Lamb, J. D., & Moyer, B. A. (2000). Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calyx(4)arene-crown - 6 with alkali metal cations. *Phys. Chem. Chem. Phys. , 2* (7), 1481-1491.

Li, J., Gao, S., Duan, H., & Liu, L. (2009). Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management , 29*, 2033-2039.

Lupi, C., & Pilone, D. (2014). In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering , 2*, 100-104.

Macías-Macías, K. Y. (2017). *Extracción y recuperación del elemento estratégico galio a partir de jales mineros*. Ciudad de México: Tesis de Maestría. UNAM.

Macías-Macías, K. Y., Ceniceros-Gómez, A. E., Gutiérrez-Ruiz, M. E., González-Chávez, J. L., & Martínez-Jardines, L. G. (2019). Extraction and recovery of the strategic element gallium from an iron mine tailing. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (7), 1-6.

Mancilla R., A. J., & Rodríguez de San Miguel G., E. (2015). *Caracterización de Membranas Poliméricas de Inclusión Empleadas en el Transporte de Indio (III)*. Ciudad de México: Tesis UNAM.

Maydan, D., & Marcus, Y. (1963). Anion exchange of metal complexes.X. The indium-chloride system. Comparison of resin and liquid anion exchange. *J. Chem. Soc. , 987-990*.

Mindat.Org. (15 de 04 de 2019). *Jarosite*. Recuperado el 15 de 04 de 2019, de <https://www.mindat.org/min-2078.html>

Mindat.Org. (2019). *Mindat.Org*. Recuperado el 19 de 09 de 2019, de Natro-Jarosite: <https://www.mindat.org/min-2856.html>

Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2009). *Lineamientos técnicos para el manejo de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos*. Bogotá, D. C. Colombia: Centro Nacional de Producción más Limpia.

Mirko, M., Eberhard, J., Kermer, R., Patzig, A., & Reichel, S. (2015). Recovery of indium for sphalerite ore and flotation tailings by bioleaching and subsequent precipitation processes. *Minerals Engineering , 79*, 94-99.

- Mirza, M. Y., Ejaz, M. E., Sani, A. R., Ullah, S., Rashid, M., & Samdani, G. (1967). Liquid-liquid extraction by tri-iso-octylamine in methylisobutyl ketone from aqueous hydrochloric acid. *Anal. Chim. Acta* , 37, 402-404.
- Mitsubishi Metal Corporation. (1984). *Guide to non-ferrous smelting and refining technologies. Company publication, Zn/Pb/Sn refining flow sheets*. Japón: Company publication.
- Mongay Fernández, C. (2005). *Quimiometría*. Valencia, España: Universidad de Valencia.
- Moore, K., & Luoma, S. (1990). Hazardous wastes from large scale metals extraction: a case study. *Environ Sci Technol* , 24, 1278-1285.
- Mudd, G. M., Jowitt, S. M., & Werner, T. T. (2017). The world's by-product and critical metal resources part I: Uncertainties, current reporting practices, implications and grounds for optimism. *Ore Geology Reviews* , 86, 924-938.
- Munro, T. A., & Smith, B. D. (1997). Facilitated transport of amino acid by fixed - site jumping. *Chem. Commun.* , 2167-2168.
- Murai, Y., Asaoka, S., & Yoshikawa, M. (2011). Polymeric pseudo - liquid membrane as a stable liquid membrane - Evidence for carrier - diffusion mechanism. *J. Membr. Sci.* , 380, 216-222.
- Naik, M. T., & Dhadke, P. (1999). Solvent extraction study of metal ions by acidic organophosphorous extractants. *Book of Abstracts of the International Solvent Extraction Conference-ISEC'99*, (págs. paper ME067, 471).
- Navrátil, O., & Malach, A. (1978). Extraction of scandium, yttrium and indium with 1-phenyl-3methyl-4-benzoylpyrazol-5-one. *Coll. Czech. Chem. Comm.* , 43, 2890-2896.
- Navrátil, O., Meindl, J., & Kos, J. (1981). Extraction of indium(III) and antimony(III) from hydrochloric acid solution by means of some neutral organophosphorus reagents. *Coll. Czech. Chem. Commun.* , 46, 1906-1912.
- Nelson, A. D., Fasching, J. L., & McDonald, R. L. (1965). Extraction of Fe(III) and In(III) from aqueous HCl by tri-n-octylamine in nitrobenzene. *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 27, 439-447.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W., & Kolev, S. D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* (281), 7-41.
- O'Rourke, M., Duffy, N., R. D., M., & Potter, I. (2011). Electrochemical impedance spectroscopy— a simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336. *Membranes1* , 132-148.
- Pavia, A. (2001). Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction. *Separation Science and Technology* , 36, 1395-14-19.

Pradhan, D., Panda, S., & Sukla, L. B. (2018). Recent advances in indium metallurgy: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* , 39 (3), 167-180.

PUCV. (2013). *Extracción convencional*. Recuperado el 15 de Julio de 2017, de Pontificia Universidad Católica de Valparaíso: <https://es.slideshare.net/WaldoQuiroz/extraccion-por-solvente/9>

Rahman, M., & Brazel, C. S. (2009). The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* (29), 1223-1248.

Rais, J., Mason, C. V., & Abney, K. D. (1997). Use of PVC plasticized membranes for uptake of radioactive cesium and strontium. *Sep. Sci. Technol.* , 32 (5), 951-969.

Rajesh, N., & Subramanian, M. S. (1999). Isotope dilution analysis of indium using Aliquat (R)-336 as a substoichiometric reagent. *Radiochim* , 86 (1-2), 61-64.

Ramos-Arroyo, Y. R., & 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. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* , 23 (1), 54-74.

Ramos-Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L., Godinez, L., Ramírez, M., y otros. (2012). Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* , 28 (1), 49-59.

Riggs, J. A., & Smith, B. D. (1997). Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed - site jumping transport mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* , 119, 2765-2766.

Ringbom, A. (1979). *Formación de complejos en química analítica*. México: Alhambra Mexicana.

Rocchetti, L., Amato, A., & Beolchini, F. (2016). Recovery of indium from liquid crystal displays. *Journal of Cleaner Production* , 116, 299-305.

Rodríguez de San Miguel, E. (1998). *Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas*. CDMX: Tesis de doctorado UNAM.

Rodríguez de San Miguel, E., Aguilar, J. C., & de Gyves, J. (1996). An SLM system for the extraction of In(III) from concentrated HCl media using Adogen 364 as carrier. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* , 66, 56-64.

Rodríguez de San Miguel, E., Aguilar, J. C., Bernal, J. P., Ballinas, M. L., Rodríguez, M. T., de Gyves, J., y otros. (1997). Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II) and Pb(II) with LIX 984 dissolved in n-heptane. *Hydrometallurgy* , 47, 19-30.

- Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Muñoz, M., & Valiente, M. (1995). Solvent extraction of In(III) from concentrated HCl media with Adogen 364. *Solv. Ext. Ion Exch.* , 13 (1), 109-126.
- Rodríguez de San Miguel, E., Monroy-Barreto, M., Aguilar, J. C., Ocampo, A. L., & de Gyves, J. (2011). Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components. *Journal of Membrane Science* (379), 416-425.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & 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.
- Ruan, J., Guo, Y., & Qiao, Q. (2012). Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. *Procedia Environmental Sciences* , 16, 545-551.
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). *Composition of the continental crust* (Segunda ed.). (H. D. Turekian, & K. K. Holland, Edits.) Oxford: Elsevier.
- Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., & Choppin, G. (2004). *Solvent extraction principles and practice*. New York. U.S.A.: Marcel Dekker.
- Saito, T. (1992). Deterioration of liquid membrane and its improvement in permeation transport of Zn(II) ion through a supported liquid membrane containing a Bathocuproine. *Sep. Sci. Technol.* , 27, 1-9.
- Salas-Megchún, E. (2014). *Geoquímica y mineralogía de jales en mina Aurora, Xichú, Guanajuato. Tesis de Maestría*. Universidad Nacional Autónoma de México., México: Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra.
- Salazar-Alvarez, G., Bautista-Flores, A. N., Rodríguez de San Miguel, E., Muhammed, M., & de Gyves, J. (2005). Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier. *J. Membr. Sci.* , 250 (1/2), 247-257.
- Sato, T. J. (1975). The extraction of indium(III), lanthanum(III) and bismuth(III) from sulphuric acid solution by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Inorg. Nucl. Chem.* , 37, 1485-1488.
- Sato, T., & Sato, K. (1992). Liquid-liquid extraction of indium (III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy* , 30, 367-383.
- Sato, T., Suzuki, K., & Sato, K. (1989). Solvent extraction of trivalent gallium, indium and thallium from hydrochloric acid solutions by an (-hydroxyoxime). *Proceedings of the 2nd International Conference Separation Science Technoogy*. 2, págs. 539-547. Canada: Baird, M. H. I.; Vijayan, S.
- Sato, T., Yasumura, H., Mizuno, Y., & Nishimura, T. (1996). Solvent extraction of trivalent gallium, indium and thallium from hydrochloric acid solutions by TOPO and TBP. En D. C. Shallcross, R. Paimin, & L. M. Prvcic (Ed.), *Proceedings of the*

*International Solvent Extraction Conference-ISEC'96*, (págs. 559-564). Univ. Melbourne.

Schwarz-Schampera, U., & Herzing, P. M. (2002). *Indium: Geology, Mineralogy and Economics*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Germany: Springer.

Sears, J. K., & Darby, J. R. (1982). *Technology of plasticizers*. New York: John Wiley & Sons.

Secretaría de Economía. (2016). *NMX-AA-132-SCFI-2016 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra*. CDMX: Norma Mexicana.

SEMARNAT. (2011). *NOM-157-SEMARNAT-2009*. (D. O. Federación, Ed.) México: Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Sheppard, S. (2005). Assessment of long-term fate of metals in soils: inferences from analogues. *Can J Soil Sci* , 85, 1-18.

Silveira, A., Fuchs, M., Pinheiro, D., Tanabe, E., & Bertuol, D. (2015). Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. *Waste Management* , 45, 334-342.

Simpson, J. (2003). *Capítulo 14: Hidrometalurgia. Introducción a la metalurgia*. Santiago de Chile: Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Spas, D. K., Yoshinari, B., Cattrall, R. W., Tsutomu, T., & Pereira, N. (2009). Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. *Talante* , 78, 795-799.

Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (Second ed.). Oxford: Oxford University Press, Inc.

Sugiura, M., Kikkawa, M., & Urita, S. (1987). Effect of plasticizer on carrier - mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes. *Sep. Sci. Technol.* , 22 (11), 2263-2268.

Takeuchi, H., Takahashi, K., & Goto, W. (1987). Some observations on the stability of supported liquid membranes. *J. Membr. Sci.* (34), 19-31.

Tayeb, A., Goetz-Grandmont, G. J., & Brunette, J. P. (1991). A spectroscopic approach to some liquid-liquid extraction systems. *Monatsh. Chem.* , 122, 453-466.

Tolcin, A. (2016). *Mineral Commodity Summaries: indium*. Reston, Virginia: USGS.

Treybal, R. E. (1988). *Mass-Transfer Operation* (3th ed.). Singapore: McGraw-Hill International Edition.

U.S. Environmental Protection Agency. (2012). Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. *EPA Research and Development Office* , 1-135.

University of Debrecen. (s.f.). *Difusión de volumen*. Recuperado el 17 de 09 de 2019, de Ecuaciones de Fick: <http://web.unideb.hu/zerdelyi/diffusion-on-the-nanoscale/volume-diffusion/>

Valcárcel-Cases, M., & Gómez-Hens, A. (1988). *Técnicas Analíticas de Separación*. Barcelona, España: Reverte.

Vulcan, T. (7 de Marzo de 2017). *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>

Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R. W., Wei, S., & Kolev, S. D. (2000). The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes. *J. Membr. Sci.* , 176 (1), 105-111.

Weber, W., P.M., M., & L.E., K. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems concepts, models, and effects on contaminant fate and transport. *Wayter Res.* , 25, 499-528.

Werner, T. T., Gavin, M. M., & Jowitt, S. M. (2017). The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews* , 86, 939-956.

Werner, T. T., Mudd, G. M., & Jowitt, S. M. (2017). The world's by-product and critical metal resources part II: A method for quantifying the resources of rarely reported metals. *Ore Geology Reviews* , 80, 658-675.

White, K. M., Smith, B. D., Duggan, P. J., Sheahan, S. L., & Tyndall, E. M. (2001). Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes. *J. Membr. Sci.* , 194, 165-175.

Wool, R. P. (1993). Polymer entanglements. *Macromolecules* , 26 (7), 1564-1569.

Xiaorong, M., Conghui, W., Pan, Z., Xiaoqiang, X., & Lei, W. (2017). Transport and selectivity of indium through polymer inclusion membrane in hydrochloric acid medium. *Front. Environ. Sci. Eng.* , 11 (6), 1-9.

Xingbin, L., Chang, W., Zhigan, D., Cunxiong, L., Gang, F., Hao, R., y otros. (2015). Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction. *Separation and purification technology* , 156, 348-355.

Xingbin, L., Zhigan, D., Cunxiong, L., Chang, W., Minting, L., Gang, F., y otros. (2015). Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy* , 156, 1-5.

Xu, J. Y., Wang, L. J., Shen, W., Paimin, R., & Wang, X. G. (2004). The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior. *Sep. Sci. Technol.* , 15 (39), 3527-3539.

Yueh-Hsien, L., Da-Ming, W., Tzu-Yang, H., Kuan-Ying, C., & Juin-Yih, L. (2017). Polymer Inclusion Membranes with Strip Dispersion. *Water* , 1-12.

## *7. APÉNDICES*

## 7.1. Análisis Elemental por MEB-EDX

Tabla 7.1-1 Resultados del análisis elemental con MEB-EDX.

Nombre	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Otros	Br	Mo
1Spectrum	0.0			4.1	8.1	0.0	3.0		78.3	5.6	0.8		
2Spectrum		1.7		3.5	19.5		12.6		58.6	4.1	0.0		
3Spectrum									99.7		0.3		
4Spectrum				2.9	4.3				92.7		0.2		
5Spectrum					13.3				86.7		0.0		
6Spectrum				8.5	22.1		20.8		46.2		0.3	2.2	
7Spectrum			1.0	3.6	14.5		10.8		64.5	5.4	0.3		
8Spectrum				58.4	11.4				30.2		0.0		
9Spectrum			1.3	3.6	19.1		11.9		57.5	6.4	0.0		
10Spectrum									100.0		0.0		
11Spectrum			1.6	5.7	33.5				42.4	16.8	0.0		
12Spectrum					15.2		11.3		73.4		0.0		
13Spectrum									98.2		1.8		
14Spectrum									99.7		0.3		
15Spectrum			18.0						82.0		0.0		
16Spectrum									99.9		0.1		
17Spectrum				7.5	19.7			8.3	54.4	10.2	0.0		
18Spectrum			1.3	71.8	4.5				22.5		0.0		
19Spectrum					4.9				94.6		0.5		
20Spectrum				5.9	20.7		19.2		53.9		0.3		
21Spectrum							11.5		64.5		0.1		24
22Spectrum			3.0	1.8	8.5		5.3		79.0	2.5	0.0		
23Spectrum					21.3		19.8		58.8		0.0		
24Spectrum				5.6	16.7		6.9		61.9	8.9	0.0		
25Spectrum				8.0	22.1		6.3		63.6		0.0		
26Spectrum					9.5		5.9		84.5		0.2		
27Spectrum			2.5		3.1		5.2		89.2		0.0		
28Spectrum									99.7		0.3		
29Spectrum			3.7		3.3		4.6		88.3		0.0		
30Spectrum					8.7				91.3		0.0		
31Spectrum			1.6	3.1	10.5			49.8	26.6	8.5	0.0		
32Spectrum				6.9	10.8			20.9	51.6	9.8	0.0		
33Spectrum		4.7		3.4	9.4			42.0	39.9		0.6		

## **7.2. Archivos de órdenes de los diseños de experimentos y las gráficas de Wólfram Mathematica.**

Los archivos de ordenes se tomaron directamente del software.

### **Archivo de ordenes (Script) del Diseño de Superficie de Respuesta del Proceso de Lixiviación Ácida**

Central Composite Design

Factors: 3 Replicates: 1  
 Base runs: 20 Total runs: 20  
 Base blocks: 1 Total blocks: 1

Two-level factorial: Full factorial

Cube points: 8  
 Center points in cube: 6  
 Axial points: 6  
 Center points in axial: 0

g: 1.68179

Response Surface Regression: %R Lix-In versus Tiempo de agitac, [HCl], g de muestra en

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value
Model	9	9115.7	1012.86	6.82
Linear	3	7281.0	2427.00	16.35
Tiempo de agitación (h)	1	5075.0	5075.05	34.19
[HCl]	1	2084.8	2084.78	14.05
g de muestra en 50 mL de HCl	1	121.2	121.16	0.82
Square	3	789.8	263.28	1.77
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	1	79.4	79.38	0.53
[HCl]*[HCl]	1	104.4	104.37	0.70
g de muestra en 50 mL de HCl*g de muestra en 50 mL de HCl	1	581.2	581.17	3.92
2-Way Interaction	3	1044.9	348.30	2.35
Tiempo de agitación (h)*[HCl]	1	816.1	816.08	5.50
Tiempo de agitación (h)*g de muestra en 50 mL de HCl	1	214.2	214.25	1.44
[HCl]*g de muestra en 50 mL de HCl	1	14.6	14.58	0.10
Error	10	1484.2	148.42	
Lack-of-Fit	5	1452.9	290.58	46.40
Pure Error	5	31.3	6.26	
Total	19	10600.0		

Source	P-Value
Model	0.003
Linear	0.000
Tiempo de agitación (h)	0.000
[HCl]	0.004
g de muestra en 50 mL de HCl	0.388
Square	0.216
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	0.481
[HCl]*[HCl]	0.421
g de muestra en 50 mL de HCl*g de muestra en 50 mL de HCl	0.076
2-Way Interaction	0.134
Tiempo de agitación (h)*[HCl]	0.041
Tiempo de agitación (h)*g de muestra en 50 mL de HCl	0.257
[HCl]*g de muestra en 50 mL de HCl	0.760
Error	
Lack-of-Fit	0.000
Pure Error	
Total	

Model Summary

S R-sq  
 12.1829 86.00%  
 Coded Coefficients

Term	Effect	Coeff	SE	Coeff	T-Value
CONSTANT		35.90	4.97		7.22
Tiempo de agitación (h)	38.55	19.23	3.30		5.85
[HCl]	24.71	12.06	3.00		3.75
g de muestra en 50 mL de HCl	-5.96	-2.95	3.30		-0.90
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	4.69	2.35	3.21		0.73
[HCl]*[HCl]	-5.38	-2.59	3.21		-0.84
g de muestra en 50 mL de HCl*g de muestra en 50 mL de HCl	-12.70	-6.05	3.21		-1.90
Tiempo de agitación (h)*[HCl]	20.20	10.10	4.31		2.34
Tiempo de agitación (h)*g de muestra en 50 mL de HCl	-10.35	-5.18	4.31		-1.20
[HCl]*g de muestra en 50 mL de HCl	-2.70	-1.35	4.31		-0.31
Term	P-Value	VIF			
Constant	0.000				
Tiempo de agitación (h)	0.000	1.00			
[HCl]	0.004	1.00			
g de muestra en 50 mL de HCl	0.388	1.00			
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	0.481	1.02			
[HCl]*[HCl]	0.421	1.02			
g de muestra en 50 mL de HCl*g de muestra en 50 mL de HCl	0.076	1.02			
Tiempo de agitación (h)*[HCl]	0.041	1.00			
Tiempo de agitación (h)*g de muestra en 50 mL de HCl	0.257	1.00			
[HCl]*g de muestra en 50 mL de HCl	0.760	1.00			

Regression Equation in Uncoded Units

%R Lix-In = -22.2 + 0.086 Tiempo de agitación (h) + 3.50 [HCl]  
 + 8.04 g de muestra en 50 mL de HCl + 0.00279 Tiempo de agitación (h)  
 \*Tiempo de agitación (h) - 0.673 [HCl]\*[HCl]  
 - 0.464 g de muestra en 50 mL de HCl\*g de muestra en 50 mL de HCl  
 + 0.1741 Tiempo de agitación (h)\*[HCl] - 0.0482 Tiempo de agitación (h)  
 \*g de muestra en 50 mL de HCl - 0.182 [HCl]\*g de muestra en 50 mL de HCl

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	%R Lix-In	Fit	Resid	Std Resid	
15	20.30	4.12	16.18	2.31	R
18	0.00	22.94	-22.94	-3.01	R

R Large residual

Response Optimization: %R Lix-In

Parameters

Response	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Importance
%R Lix-In	Maximum	0	92.2		1	1

Solution

Solution	Tiempo de agitación (h)	[HCl]	g de muestra en 50 mL de HCl	%R Lix-In Fit	Composite Desirability
1	97.7720	6.86359	2.21443	124.353	1

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
Tiempo de agitación (h)	97.7720
[HCl]	6.86359
g de muestra en 50 mL de HCl	2.21443

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
%R Lix-In	124.353	0.000	124.353	124.353

**Archivo de ordenes (Script) del Diseño de Cribado para el Proceso de Extracción con Disolventes.**

**Full Factorial Design**

Factors: 3 Base Design: 3, 8 Resolution with blocks: IV  
Runs: 12 Replicates: 1  
Blocks: 2 Center pts (total): 4

Block Generators: ABC

Alias Structure

I

Blk = ABC

A  
B  
C  
AB  
AC  
BC

Design Table (randomized)

Run	Block	A	B	C
1	1	+	-	+
2	1	-	-	-
3	1	+	+	-
4	1	0	0	0
5	1	0	0	0
6	1	-	+	+
7	2	-	+	-
8	2	0	0	0
9	2	+	+	+
10	2	+	-	-
11	2	-	-	+
12	2	0	0	0

**Factorial Regression: %E L-L Indio versus Blocks, %D2HEPA (v/v, V A1/ O, Densidad de , ...**

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	4850.33	606.29	27.42	0.010
Blocks	1	5.33	5.33	0.24	0.657
Linear	3	3697.58	1232.53	55.74	0.004
%D2HEPA (v/v)	1	2211.12	2211.12	100.00	0.002
V A1/ O	1	1485.12	1485.12	67.17	0.004
Densidad de A1	1	1.33	1.33	0.06	0.822
2-Way Interactions	3	1135.38	378.46	17.12	0.022
%D2HEPA (v/v)*V A1/ O	1	1128.12	1128.12	51.02	0.006
%D2HEPA (v/v)*Densidad de A1	1	6.13	6.13	0.28	0.635
V A1/ O*Densidad de A1	1	1.13	1.13	0.05	0.836
Curvature	1	12.04	12.04	0.54	0.514
Error	3	66.33	22.11		
Total	11	4916.67			

Model Summary

S	R-sq
4.70225	98.65%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		30.38	1.66	18.27	0.000	
Blocks						
1		-0.67	1.36	-0.49	0.657	1.00
%D2HEPA (v/v)	33.25	16.63	1.66	10.00	0.002	1.00
V A1/ O	-27.25	-13.62	1.66	-8.20	0.004	1.00
Densidad de A1	0.67	0.33	1.36	0.25	0.822	1.00
%D2HEPA (v/v)*V A1/ O	-23.75	-11.88	1.66	-7.14	0.006	1.00
%D2HEPA (v/v)*Densidad de A1	1.75	0.88	1.66	0.53	0.635	1.00
V A1/ O*Densidad de A1	-0.75	-0.38	1.66	-0.23	0.836	1.00
Ct Pt		-2.12	2.88	-0.74	0.514	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$\begin{aligned} \%E \text{ L-L Indio} = & 13.63 + 2.052 \%D2HEPA (v/v) - 0.098 V A1/ O - 0.19 \text{ Densidad de A1} \\ & - 0.0862 \%D2HEPA (v/v)*V A1/ O + 0.060 \%D2HEPA (v/v)*\text{Densidad de A1} \\ & - 0.039 V A1/ O*\text{Densidad de A1} - 2.12 \text{ Ct Pt} \end{aligned}$$

Equation averaged over blocks.

Alias Structure

Factor Name

A	%D2HEPA (v/v)
B	V A1/ O
C	Densidad de A1

Aliases

I  
 Block 1 - 0.67 ABC  
 A  
 B  
 C  
 AB  
 AC  
 BC

**Archivo de ordenes (Script) del Diseño de Superficie de Respuesta para el Proceso de Extracción con Disolventes**

**Central Composite Design**

Factors: 4 Replicates: 1  
Base runs: 30 Total runs: 30  
Base blocks: 2 Total blocks: 2

Two-level factorial: Full factorial

Cube points: 16  
Center points in cube: 4  
Axial points: 8  
Center points in axial: 2

$\alpha$ : 2

Design Table (randomized)

Run	Blk	A	B	C	D
1	2	0	2	0	0
2	2	0	0	0	-2
3	2	0	0	0	0
4	2	0	0	2	0
5	2	2	0	0	0
6	2	0	0	0	2
7	2	0	-2	0	0
8	2	0	0	-2	0
9	2	-2	0	0	0
10	2	0	0	0	0
11	1	0	0	0	0
12	1	1	-1	1	1
13	1	1	1	-1	-1
14	1	-1	1	1	1
15	1	1	-1	1	-1
16	1	-1	1	-1	1
17	1	-1	-1	1	1
18	1	1	-1	-1	1
19	1	-1	1	-1	-1
20	1	-1	-1	-1	1
21	1	0	0	0	0
22	1	-1	-1	1	-1
23	1	1	-1	-1	-1
24	1	1	1	1	-1
25	1	1	1	-1	1
26	1	0	0	0	0
27	1	1	1	1	1
28	1	-1	1	1	-1
29	1	0	0	0	0
30	1	-1	-1	-1	-1

## Response Surface Regression: %E de In L-L versus Blocks, pH de A1, V de A1 / V , ...

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	15	5108.80	340.59	5.63	0.001
Blocks	1	15.37	15.37	0.25	0.622
Linear	4	4508.56	1127.14	18.62	0.000
pH de A1	1	499.81	499.81	8.26	0.012
V de A1 / V de A2	1	514.62	514.62	8.50	0.011
% <i>m/v</i> D2HEPA	1	2779.58	2779.58	45.92	0.000
t agitación (h)	1	714.55	714.55	11.81	0.004
Square	4	517.40	129.35	2.14	0.130
pH de A1*pH de A1	1	7.40	7.40	0.12	0.732
V de A1 / V de A2*V de A1 / V de A2	1	74.64	74.64	1.23	0.286
% <i>m/v</i> D2HEPA*% <i>m/v</i> D2HEPA	1	8.53	8.53	0.14	0.713
t agitación (h)*t agitación (h)	1	364.25	364.25	6.02	0.028
2-Way Interaction	6	67.46	11.24	0.19	0.976
pH de A1*V de A1 / V de A2	1	4.40	4.40	0.07	0.791
pH de A1*% <i>m/v</i> D2HEPA	1	4.10	4.10	0.07	0.798
pH de A1*t agitación (h)	1	0.21	0.21	0.00	0.954
V de A1 / V de A2*% <i>m/v</i> D2HEPA	1	30.53	30.53	0.50	0.489
V de A1 / V de A2*t agitación (h)	1	6.84	6.84	0.11	0.742
% <i>m/v</i> D2HEPA*t agitación (h)	1	21.38	21.38	0.35	0.562
Error	14	847.40	60.53		
Lack-of-Fit	10	574.87	57.49	0.84	0.625
Pure Error	4	272.52	68.13		
Total	29	5956.20			

### Model Summary

S      R-sq  
7.78000    85.77%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		35.22	3.22	10.95	0.000	
Blocks						
1		0.76	1.51	0.50	0.622	1.00
pH de A1	9.13	4.56	1.59	2.87	0.012	1.00
V de A1 / V de A2	-9.26	-4.63	1.59	-2.92	0.011	1.00
‰m/v D2HEPA	21.52	10.76	1.59	6.78	0.000	1.00
t agitación (h)	10.91	5.46	1.59	3.44	0.004	1.00
pH de A1*pH de A1	1.04	0.52	1.49	0.35	0.732	1.05
V de A1 / V de A2*V de A1 / V de A2	3.30	1.65	1.49	1.11	0.286	1.05
‰m/v D2HEPA*‰m/v D2HEPA	-1.12	-0.56	1.49	-0.38	0.713	1.05
t agitación (h)*t agitación (h)	-7.29	-3.64	1.49	-2.45	0.028	1.05
pH de A1*V de A1 / V de A2	1.05	0.52	1.94	0.27	0.791	1.00
pH de A1*‰m/v D2HEPA	1.01	0.51	1.94	0.26	0.798	1.00
pH de A1*t agitación (h)	0.23	0.12	1.94	0.06	0.954	1.00
V de A1 / V de A2*‰m/v D2HEPA	-2.76	-1.38	1.94	-0.71	0.489	1.00
V de A1 / V de A2*t agitación (h)	1.31	0.65	1.94	0.34	0.742	1.00
‰m/v D2HEPA*t agitación (h)	2.31	1.16	1.94	0.59	0.562	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$\begin{aligned}
 \%E \text{ de In L-L} = & 6.9 - 4.1 \text{ pH de A1} - 4.32 \text{ V de A1 / V de A2} + 1.19 \text{ ‰m/v D2HEPA} \\
 & + 10.49 \text{ t agitación (h)} + 2.08 \text{ pH de A1*pH de A1} \\
 & + 0.183 \text{ V de A1 / V de A2*V de A1 / V de A2} - 0.0056 \text{ ‰m/v D2HEPA*‰m/v D2HEPA} \\
 & - 1.620 \text{ t agitación (h)*t agitación (h)} + 0.35 \text{ pH de A1*V de A1 / V de A2} \\
 & + 0.101 \text{ pH de A1*‰m/v D2HEPA} + 0.15 \text{ pH de A1*t agitación (h)} \\
 & - 0.0460 \text{ V de A1 / V de A2*‰m/v D2HEPA} \\
 & + 0.145 \text{ V de A1 / V de A2*t agitación (h)} + 0.077 \text{ ‰m/v D2HEPA*t agitación (h)}
 \end{aligned}$$

Equation averaged over blocks.

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	In L-L	Fit	Resid	Std Resid	
8	0.73	10.71	-9.98	-2.17	R
11	18.75	35.98	-17.23	-2.45	R

R Large residual

**Archivo de ordenes (Script) del Diseño de Cribado para el Proceso de Extracción con MPis.**

**Full Factorial Design**

Factors: 3 Base Design: 3, 8  
 Runs: 9 Replicates: 1  
 Blocks: 1 Center pts (total): 1

All terms are free from aliasing.

Design Table (randomized)

Run	A	B	C
1	0	0	0
2	-	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	+	-	-
6	-	+	+
7	+	+	+
8	-	-	+
9	+	-	+

**Factorial Regression: %Re-Ex In en versus %m/v D2EHPA, [NaCl] en A, Densidad A1, CenterPt**

Analysis of Variance

Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS
Model	8	9149.82	100.00%	9149.82	1143.73
Linear	3	8298.39	90.69%	8298.39	2766.13
% <u>m/v D2EHPA</u>	1	8153.64	89.11%	8153.65	8153.65
[NaCl] en A2	1	0.24	0.00%	0.25	0.25
Densidad A1	1	144.50	1.58%	144.50	144.50
2-Way Interactions	3	169.41	1.85%	169.41	56.47
% <u>m/v D2EHPA*[NaCl] en A2</u>	1	0.41	0.00%	0.41	0.41
% <u>m/v D2EHPA*Densidad A1</u>	1	124.82	1.36%	124.82	124.82
[NaCl] en A2*Densidad A1	1	44.18	0.48%	44.18	44.18
3-Way Interactions	1	30.42	0.33%	30.42	30.42
% <u>m/v D2EHPA*[NaCl] en A2*Densidad A1</u>	1	30.42	0.33%	30.42	30.42
Curvature	1	651.60	7.12%	651.60	651.60
Error	0	*	*	*	*
Total	8	9149.82	100.00%		

Source	F-Value	P-Value
Model	*	*
Linear	*	*
% <u>m/v D2EHPA</u>	*	*
[NaCl] en A2	*	*
Densidad A1	*	*
2-Way Interactions	*	*
% <u>m/v D2EHPA*[NaCl] en A2</u>	*	*
% <u>m/v D2EHPA*Densidad A1</u>	*	*
[NaCl] en A2*Densidad A1	*	*
3-Way Interactions	*	*
% <u>m/v D2EHPA*[NaCl] en A2*Densidad A1</u>	*	*
Curvature	*	*
Error		
Total		

**Model Summary**

S R-sq  
 \* 100.00%

Coded Coefficients

Term	Effect	SE		95% CI	T-Value	P-Value	VIF
		Coef	Coef				
Constant		45.52	*	(*, *)	*	*	
%m/v D2EHPA	63.85	31.93	*	(*, *)	*	*	1.00
[NaCl] en A2	-0.3500	-0.1750	*	(*, *)	*	*	1.00
Densidad A1	-8.500	-4.250	*	(*, *)	*	*	1.00
%m/v D2EHPA*[NaCl] en A2	0.4500	0.2250	*	(*, *)	*	*	1.00
%m/v D2EHPA*Densidad A1	-7.900	-3.950	*	(*, *)	*	*	1.00
[NaCl] en A2*Densidad A1	-4.700	-2.350	*	(*, *)	*	*	1.00
%m/v D2EHPA*[NaCl] en A2*Densidad A1	-3.900	-1.950	*	(*, *)	*	*	1.00
Ct Pt		27.07	*	(*, *)	*	*	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

%Re-Ex In en A2 = 10.28 + 0.3594 %m/v D2EHPA - 0.09284 [NaCl] en A2 + 0.6901 Densidad A1  
 + 0.01373 %m/v D2EHPA\*[NaCl] en A2 - 0.04678 %m/v D2EHPA\*Densidad A1  
 - 0.2164 [NaCl] en A2\*Densidad A1 - 0.02281 %m/v D2EHPA\*  
 [NaCl] en A2\*Densidad A1 + 27.08 Ct Pt

Alias Structure

Factor Name  
 A %m/v D2EHPA  
 B [NaCl] en A2  
 C Densidad A1

Aliases

I  
 A  
 B  
 C  
 AB  
 AC  
 BC  
 ABC

## Archivo de ordenes (Script) del Diseño de Superficie de Respuesta del Proceso de Extracción con MPIs

### Central Composite Design

Factors: 4 Replicates: 1  
Base runs: 30 Total runs: 30  
Base blocks: 3 Total blocks: 3

Two-level factorial: Full factorial

Cube points: 16  
Center points in cube: 4  
Axial points: 8  
Center points in axial: 2

$\alpha$ : 2

Design Table (randomized)

Run	Blk	A	B	C	D
1	1	1	-1	1	1
2	1	0	0	0	0
3	1	1	1	-1	1
4	1	1	1	1	-1
5	1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	1	1
7	1	-1	-1	1	-1
8	1	0	0	0	0
9	1	-1	-1	-1	1
10	1	1	-1	-1	-1
11	3	0	0	0	0
12	3	0	2	0	0
13	3	-2	0	0	0
14	3	0	0	0	2
15	3	0	0	-2	0
16	3	0	-2	0	0
17	3	0	0	0	0
18	3	2	0	0	0
19	3	0	0	0	-2
20	3	0	0	2	0
21	2	1	-1	-1	1
22	2	1	-1	1	-1
23	2	-1	1	-1	1
24	2	1	1	1	1
25	2	1	1	-1	-1
26	2	-1	-1	-1	-1
27	2	0	0	0	0
28	2	0	0	0	0
29	2	-1	1	1	-1
30	2	-1	-1	1	1

## Response Surface Regression: %Re-Ex In en versus Blocks, pH de A1, Tiempo de ag, ...

### Analysis of Variance

Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj. SS
Model	16	14939.4	94.97%	14939.4
Blocks	2	122.0	0.78%	122.0
Linear	4	12515.0	79.56%	12515.0
pH de A1	1	1037.6	6.60%	1037.6
Tiempo de agitación (h)	1	3820.4	24.29%	3820.4
[HC1] en A2	1	6896.6	43.84%	6896.6
%D2HEPA (m/V)	1	760.4	4.83%	760.4
Square	4	992.9	6.31%	992.9
pH de A1*pH de A1	1	297.5	1.89%	455.0
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	1	211.8	1.35%	295.9
[HC1] en A2*[HC1] en A2	1	3.2	0.02%	1.9
%D2HEPA (m/V)*%D2HEPA (m/V)	1	480.4	3.05%	480.4
2-Way Interaction	6	1309.6	8.33%	1309.6
pH de A1*Tiempo de agitación (h)	1	170.0	1.08%	170.0
pH de A1*[HC1] en A2	1	399.9	2.54%	399.9
pH de A1*%D2HEPA (m/V)	1	11.8	0.08%	11.8
Tiempo de agitación (h)*[HC1] en A2	1	679.3	4.32%	679.3
Tiempo de agitación (h)*%D2HEPA (m/V)	1	16.5	0.10%	16.5
[HC1] en A2*%D2HEPA (m/V)	1	32.1	0.20%	32.1
Error	13	790.5	5.03%	790.5
Lack-of-Fit	10	742.7	4.72%	742.7
Pure Error	3	47.8	0.30%	47.8
Total	29	15729.9	100.00%	

Source	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	933.72	15.36	0.000
Blocks	60.99	1.00	0.393
Linear	3128.74	51.45	0.000
pH de A1	1037.63	17.06	0.001
Tiempo de agitación (h)	3820.39	62.83	0.000
[HC1] en A2	6896.55	113.42	0.000
%D2HEPA (m/V)	760.39	12.51	0.004
Square	248.21	4.08	0.023
pH de A1*pH de A1	454.99	7.48	0.017
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	295.91	4.87	0.046
[HC1] en A2*[HC1] en A2	1.87	0.03	0.864
%D2HEPA (m/V)*%D2HEPA (m/V)	480.38	7.90	0.015
2-Way Interaction	218.27	3.59	0.025
pH de A1*Tiempo de agitación (h)	169.99	2.80	0.118
pH de A1*[HC1] en A2	399.91	6.58	0.024
pH de A1*%D2HEPA (m/V)	11.81	0.19	0.667
Tiempo de agitación (h)*[HC1] en A2	679.29	11.17	0.005
Tiempo de agitación (h)*%D2HEPA (m/V)	16.50	0.27	0.611
[HC1] en A2*%D2HEPA (m/V)	32.14	0.53	0.480
Error	60.81		
Lack-of-Fit	74.27	4.66	0.116
Pure Error	15.93		
Total			

### Model Summary

S R-sq  
7.79787 94.97%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	95% CI
Constant		42.19	3.18	(35.32, 49.07)
Blocks				
1		-0.02	2.01	(-4.37, 4.33)
2		2.48	2.01	(-1.87, 6.83)
pH de A1		13.15	6.58	( 3.14, 10.01)
Tiempo de agitación (h)		25.23	12.62	( 9.18, 16.06)
[HCl] en A2		33.90	16.95	(13.51, 20.39)
%D2HEPA (m/V)		11.26	5.63	( 2.19, 9.07)
pH de A1*pH de A1		-8.15	-4.07	(-7.29, -0.86)
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)		-6.57	-3.28	(-6.50, -0.07)
[HCl] en A2*[HCl] en A2		-0.52	-0.26	(-3.48, 2.96)
%D2HEPA (m/V)*%D2HEPA (m/V)		-8.37	-4.18	(-7.40, -0.97)
pH de A1*Tiempo de agitación (h)		6.52	3.26	(-0.95, 7.47)
pH de A1*[HCl] en A2		10.00	5.00	( 0.79, 9.21)
pH de A1*D2HEPA (m/V)		1.72	0.86	(-3.35, 5.07)
Tiempo de agitación (h)*[HCl] en A2		13.03	6.52	( 2.30, 10.73)
Tiempo de agitación (h)*%D2HEPA (m/V)		2.03	1.02	(-3.20, 5.23)
[HCl] en A2*D2HEPA (m/V)		2.83	1.42	(-2.79, 5.63)

Term	T-Value	P-Value	VIF
Constant	13.25	0.000	
Blocks			
1	-0.01	0.992	1.33
2	1.23	0.240	1.33
pH de A1	4.13	0.001	1.00
Tiempo de agitación (h)	7.93	0.000	1.00
[HCl] en A2	10.65	0.000	1.00
%D2HEPA (m/V)	3.54	0.004	1.00
pH de A1*pH de A1	-2.74	0.017	1.05
Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)	-2.21	0.046	1.05
[HCl] en A2*[HCl] en A2	-0.18	0.864	1.05
%D2HEPA (m/V)*%D2HEPA (m/V)	-2.81	0.015	1.05
pH de A1*Tiempo de agitación (h)	1.67	0.118	1.00
pH de A1*[HCl] en A2	2.56	0.024	1.00
pH de A1*D2HEPA (m/V)	0.44	0.667	1.00
Tiempo de agitación (h)*[HCl] en A2	3.34	0.005	1.00
Tiempo de agitación (h)*%D2HEPA (m/V)	0.52	0.611	1.00
[HCl] en A2*D2HEPA (m/V)	0.73	0.480	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$\begin{aligned} \%Re-Ex \text{ In en A2} = & -47.0 + 41.3 \text{ pH de A1} - 1.79 \text{ Tiempo de agitación (h)} - 12.23 \text{ [HCl] en A2} \\ & + 0.375 \%D2HEPA (m/V) - 16.29 \text{ pH de A1*pH de A1} \\ & - 1.460 \text{ Tiempo de agitación (h)*Tiempo de agitación (h)} \\ & - 0.116 \text{ [HCl] en A2*[HCl] en A2} - 0.002067 \%D2HEPA (m/V)*\%D2HEPA (m/V) \\ & + 4.35 \text{ pH de A1*Tiempo de agitación (h)} + 6.67 \text{ pH de A1*[HCl] en A2} \\ & + 0.0382 \text{ pH de A1*\%D2HEPA (m/V)} + 2.896 \text{ Tiempo de agitación (h)*[HCl] en A2} \\ & + 0.0150 \text{ Tiempo de agitación (h)*\%D2HEPA (m/V)} + 0.0210 \text{ [HCl] en A2*} \\ & \%D2HEPA (m/V) \end{aligned}$$

Equation averaged over blocks.

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	In	%Re-Ex en A2	Fit	SE Fit	95% CI	Resid	Std Resid	Del Resid	HI	Cook's D
14		43.61	34.25	6.29	(20.67, 47.83)	9.36	2.03	2.36	0.65	0.45
18		26.28	36.53	6.29	(23.01, 50.18)	-10.31	-2.23	-2.74	0.65	0.55
19		0.86	11.74	6.29	(-1.84, 25.32)	-10.88	-2.36	-3.00	0.65	0.61

Obs	DFITS
14	3.21278 R
18	-3.72856 R
19	-4.08298 R

R Large residual

**Archivo de ordenes (Script) de Wolfram Mathematica para Graficar el Coeficiente de distribución del proceso de extracción por disolventes**

```
f[x_,y_]:=Module[{Resultado1, Resultado},
  Resultado1=(20.088-3.3x+1.375y+2.08x^2-0.0056y^2+0.101x*y);
  If[Resultado1<= 0, Resultado1=0];
  If[Resultado1 >= 100, Resultado1=100];
  Resultado = (Resultado1/100)/(1-(Resultado1/100))
];Plot3D[f[x,y],{x,1,3},{y,0,35}, AxesLabel->{"pH de A1", "%D2HEPA(m/V)", "DIn"}, PlotStyle->Green]
```

**Archivo de ordenes (Script) de Wolfram Mathematica para Graficar la Permeabilidad de indio para el proceso de extracción con MPIs**

```
f[x_,y_]:=Module[{Resultado1, Resultado},
  Resultado1=(-90.938+94.37x+0.546y-16.29x^2-0.002067y^2+0.0382x*y);
  If[Resultado1<= 0, Resultado1=0];
  If[Resultado1 >= 100, Resultado1=100];
  Resultado =((-Log[((0.000122-((Resultado1)*(0.000122)/100))/0.000122))]/4.7124)
];
Plot3D[f[x,y],{x,1,3},{y,15,195}, AxesLabel->{"pH de A1", "%D2HEPA(m/V)", "PIndio(cm/h)"}, PlotStyle->Green]
```

### 7.3. Evaluación de las Condiciones Óptimas de Extracción con Disolventes y Extracción con MPIs

Tabla 7.3-1 Concentraciones de indio determinadas por ICP-MS para la evaluación de las condiciones óptimas.

<b>Etiqueta</b>	<b>115 In (ppb) Sin dilución</b>	<b>% Recuperación de Indio</b>
Disolución inicial de alimentación (A1)	127168.003	
L-L Consecutiva 1 Disolución de Re-extracción	91019.1666	71.57
L-L Consecutiva 2 Disolución de Re-extracción	105793.315	83.19
L-L Consecutiva 3 Disolución de Re-extracción	106827.949	84.00
L-L Consecutiva 4 Disolución de Re-extracción	106062.337	83.40
L-L Óptima con 2 consecutivas p/precipitar	97113.116	76.46
		% Precipitación de Indio
L-L Precipitación pH 2.4	41426.3533	57.3
L-L Precipitación pH 2.8	37709.6518	61.2
L-L Precipitación pH 3.6	335.534226	99.7
L-L Precipitación pH 5.3	323.044765	99.7
L-L Precipitación pH 6.7	66.2398951	99.9
L-L Precipitación pH 8.4	2.34057234	100.0

Tabla 7.3-2 Concentración de elementos mayoritarios en la fase de alimentación A1 para los ensayos de evaluación. Determinados por ICP-OES.

<b>Etiqueta</b>	<b>Elemento/L. de onda</b>	<b>mg/L</b>
A1 1:10000	Ag 338.289	100
A1 1:10000	Al 396.152	7800
A1 1:10000	As 188.980	7400
A1 1:10000	Ca 396.847	19300
A1 1:10000	Cd 214.439	2200
A1 1:10000	Cr 205.560	100

<b>Etiqueta</b>	<b>Elemento/L. de onda</b>	<b>mg/L</b>
A1 1:10000	Cu 324.754	13300
A1 1:10000	Fe 259.940	280900
A1 1:10000	K 769.897	17500
A1 1:10000	Mn 259.372	16500
A1 1:10000	Pb 220.353	1800
A1 1:10000	Zn 202.548	101200

Tabla 7.3-3 Resultados de la co-extracción de elementos determinados por ICP-OES para la evaluación de concentraciones consecutivas por extracción con disolventes

Etiqueta	Elemento/ L. de onda	ppm	Sin dilución	%Extracción
L-L Op 1ª	Al 396.152	0.38	380	0.5
L-L Op 2ª	Al 396.152	0.71	710	0.9
L-L Op 3ª	Al 396.152	0.81	810	1.0
L-L Op 4ª	Al 396.152	0.87	870	1.1
L-L Op 1ª	Ca 396.847	1.56	1560	0.8
L-L Op 2ª	Ca 396.847	2.67	2670	1.4
L-L Op 3ª	Ca 396.847	3.04	3040	1.6
L-L Op 4ª	Ca 396.847	3.37	3370	1.7
L-L Op 1ª	Cd 214.439	0.17	170	0.8
L-L Op 2ª	Cd 214.439	0.31	310	1.4
L-L Op 3ª	Cd 214.439	0.35	350	1.6
L-L Op 4ª	Cd 214.439	0.38	380	1.7
L-L Op 1ª	Cu 324.754	0.61	610	0.5
L-L Op 2ª	Cu 324.754	1.14	1140	0.9
L-L Op 3ª	Cu 324.754	1.31	1310	1.0
L-L Op 4ª	Cu 324.754	1.43	14.3	0.0
L-L Op 1ª	Fe 259.940	34.69	34690	1.2
L-L Op 2ª	Fe 259.940	62.05	62050	2.2
L-L Op 3ª	Fe 259.940	71.17	71170	2.5
L-L Op 4ª	Fe 259.940	76.32	76320	2.7
L-L Op 1ª	K 769.897	1.74	1740	1.0
L-L Op 2ª	K 769.897	2.1	2100	1.2
L-L Op 3ª	K 769.897	2.2	2200	1.3
L-L Op 4ª	K 769.897	2.25	2250	1.3
L-L Op 1ª	Mn 259.372	2.29	2290	1.4
L-L Op 2ª	Mn 259.372	4.19	4190	2.5
L-L Op 3ª	Mn 259.372	4.86	4860	2.9
L-L Op 4ª	Mn 259.372	5.21	5210	3.2
L-L Op 1ª	Pb 220.353	1.01	1010	5.6
L-L Op 2ª	Pb 220.353	1.84	1840	10.2
L-L Op 3ª	Pb 220.353	2.11	2110	11.7
L-L Op 4ª	Pb 220.353	2.28	2280	12.7
L-L Op 1ª	Zn 213.857	20.16	20160	2.0
L-L Op 2ª	Zn 213.857	34.37	34370	3.4
L-L Op 3ª	Zn 213.857	39.13	39130	3.9
L-L Op 4ª	Zn 213.857	41.28	41280	4.1

Tabla 7.3-4 Ensayos de precipitación para elementos co-extraídos en los ensayos de precipitación determinados por ICP-OES.

<i>Etiqueta (pH)</i>	<i>Elemento/ L. onda</i>	<i>%Precipitado</i>	<i>Etiqueta (pH)</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>%Precipitado</i>
2.4	Ag 338.289	15.80	2.4	Cu 324.754	4.76
2.8	Ag 338.289	14.93	2.8	Cu 324.754	16.77
3.6	Ag 338.289	35.61	3.6	Cu 324.754	43.36
5.3	Ag 338.289	100	5.3	Cu 324.754	95.30
6.7	Ag 338.289	100	6.7	Cu 324.754	100
8.4	Ag 338.289	100	8.4	Cu 327.395	100
2.4	Al 396.152	13.50	2.4	Fe 259.940	11.61
2.8	Al 396.152	20.20	2.8	Fe 259.940	24.80
3.6	Al 396.152	89.61	3.6	Fe 259.940	40.14
5.3	Al 396.152	93.11	5.3	Fe 259.940	91.92
6.7	Al 396.152	100	6.7	Fe 259.940	95.16
8.4	Al 396.152	100	8.4	Fe 259.940	100
2.4	As 188.980	4.42	2.4	K 769.897	1.913
2.8	As 188.980	57.36	2.8	K 769.897	3.39
3.6	As 188.980	86.59	3.6	K 769.897	2.45
5.3	As 188.980	92.30	5.3	K 769.897	4.29
6.7	As 188.980	100	6.7	K 769.897	3.00
8.4	As 193.696	100	8.4	K 769.897	2.92
2.4	Ca 396.847	3.62	2.4	Mn 259.372	0.29
2.8	Ca 396.847	3.33	2.8	Mn 259.372	4.33
3.6	Ca 396.847	4.65	3.6	Mn 259.372	6.94
5.3	Ca 396.847	20.00	5.3	Mn 259.372	13.47
6.7	Ca 396.847	25.16	6.7	Mn 259.372	18.18
8.4	Ca 396.847	27.74	8.4	Mn 259.372	17.75
2.4	Cd 214.439	3.38	2.4	Pb 220.353	7.20
2.8	Cd 214.439	3.03	2.8	Pb 220.353	6.86
3.6	Cd 214.439	10.55	3.6	Pb 220.353	11.88
5.3	Cd 214.439	14.87	5.3	Pb 220.353	19.59
6.7	Cd 214.439	15.44	6.7	Pb 220.353	27.67
8.4	Cd 226.502	18.14	8.4	Pb 220.353	100
2.4	Cr 205.560	9.02	2.4	Zn 213.857	11.16
2.8	Cr 205.560	8.75	2.8	Zn 213.857	14.96
3.6	Cr 205.560	14.45	3.6	Zn 213.857	20.83
5.3	Cr 205.560	23.16	5.3	Zn 213.857	21.88
6.7	Cr 205.560	74.65	6.7	Zn 213.857	24.65
8.4	Cr 267.716	80.40	8.4	Zn 213.857	29.53

**Tabla 7.3-5 Disoluciones de control de calidad de la evaluación de condiciones óptimas de MPis y Extracción L-L**

Etiqueta	103Rh	115In	Unidades
Bco	99.52	1.85	ppb
5 ppb	104.67	5.30	ppb
50 ppb	99.89	53.28	ppb
Bco	95.91	0.86	ppb
Bco	95.50	1.93	ppb
150 ppb	102.09	153.50	ppb
Bco	99.95	1.80	ppb
Bco	98.55	2.57	ppb
Bco	103.57	0.61	ppb
150 ppb	97.85	164.40	ppb
Bco	99.89	1.76	ppb
Bco	102.30	0.46	ppb
5 ppb	97.65	5.03	ppb
10 ppb	103.02	9.74	ppb
25 ppb	97.68	28.15	ppb
50 ppb	99.10	54.33	ppb
75 ppb	100.54	79.35	ppb
100 ppb	100.91	94.97	ppb
125 ppb	99.77	118.02	ppb
150 ppb	101.67	156.32	ppb
200 ppb	101.89	207.35	ppb
250 ppb	100.08	243.33	ppb

Tabla 7.3-6 Controles de calidad de los ensayos de evaluación de las condiciones óptimas para elementos/Longitud de onda, co-extraídos, medidos por ICP-OES.

Blanco con	Ag 328.068	0	ppm	Blanco con	Cr 267.716	0	ppm
Verif con	Ag 328.068	2.05	ppm	Verif con	Cr 267.716	2.09	ppm
Blanco con	Ag 338.289	0	ppm	Blanco con	Cu 324.754	0	ppm
Verif con	Ag 338.289	2.04	ppm	Verif con	Cu 324.754	2.07	ppm
Blanco con	Al 308.215	0.03	ppm	Blanco con	Cu 327.395	0	ppm
Verif con	Al 308.215	1.98	ppm	Verif con	Cu 327.395	2.06	ppm
Blanco con	Al 396.152	0	ppm	Blanco con	Fe 238.204	0	ppm
Verif con	Al 396.152	2.09	ppm	Verif con	Fe 238.204	2.11	ppm
Blanco con	As 188.980	0.01	ppm	Blanco con	Fe 259.940	0	ppm
Verif con	As 188.980	2.07	ppm	Verif con	Fe 259.940	2.1	ppm
Blanco con	As 193.696	0	ppm	Blanco con	K 766.491	0	ppm
Verif con	As 193.696	2.08	ppm	Verif con	K 766.491	0	ppm
Blanco con	Ca 393.366		ppm	Blanco con	K 769.897	1.5	ppm
Verif con	Ca 393.366		ppm	Verif con	K 769.897	19.54	ppm
Blanco con	Ca 396.847	0	ppm	Blanco con	Mn 257.610	0	ppm
Verif con	Ca 396.847	2.	ppm	Verif con	Mn 257.610	2.07	ppm
Blanco con	Cd 214.439	0	ppm	Blanco con	Mn 259.372	0	ppm
Verif con	Cd 214.439	2.1	ppm	Verif con	Mn 259.372	2.07	ppm
Blanco con	Cd 226.502		ppm	Blanco con	Pb 220.353	0.03	ppm
Verif con	Cd 226.502		ppm	Verif con	Pb 220.353	2.07	ppm
Blanco con	Cr 205.560	0	ppm	Blanco con	Zn 202.548	0	ppm
Verif con	Cr 205.560	2.06	ppm	Verif con	Zn 202.548	2.09	ppm
				Blanco con	Zn 213.857	0	ppm
				Verif con	Zn 213.857	2.12	ppm

Tabla 7.3-7 Resultados de las extracciones consecutivas de indio con MPIs, analizado por ICP-MS

<b>Etiqueta</b>	<b>115Indio (ppb)</b>	<b>Indio sin dilución = indio acumulado en A2</b>	<b>%Extracción individual</b>
M Op Sol. Matriz pH	131.71	13171.1476	
M Op A2 1 Final	124.13	12413.2628	94.24
M Op A2 2 F	250.74	25074.0887	96.12
M Op A2 3 F	378.74	37874.5241	97.18
M Op A2 4 F	500.12	50012.3761	92.15
M Op A2 5 F	623.24	62324.0815	93.47
M Op A2 6 F	295.57	73894.3579	87.84
M Op A2 7 F	338.86	84715.0192	82.15
M Op A2 8 F	377.92	94482.0399	74.15
M Op A2 9 F	414.19	103549.744	68.84
M Op A2 10 F	441.34	110336.241	51.52

Tabla 7.3-8 Resultados de la precipitación con amoniaco. para indio analizado por ICP-MS

<b>Etiqueta</b>	<b>115Indio (ppb)</b>	<b>Indio sin dilución en fase acuosa</b>	<b>%P</b>
pH <2.24 Disolución A2 de la extracción de M Op A2 10 F	426.1	106539.246	
pH=2.24	326.2	81558.5648	23.44
pH=3.83	261.1	65291.3236	38.71
pH=5.14	88.5	22139.5498	79.21
pH=6.39	6.4	64.5599298	99.93
pH=7.76	0.25	2.53886394	99.99
pH=9.82	0.96	9.67679644	99.99

Tabla 7.3-9 Extracciones consecutivas para MPis. Elementos co-extraídos determinados por ICP-OES.

<b>Elemento/ L. de onda</b>	<b>#E</b>	<b>ppm en A2 ac.</b>	<b>%E i en A2</b>	<b>Elemento/ L. de onda</b>	<b>#E</b>	<b>ppm en A2</b>	<b>%E i en A2</b>	<b>Elemento/ L. de onda</b>	<b>#E</b>	<b>ppm en A2</b>	<b>%E i en A2</b>
Ag 338.289	1	0.301	0.30	As 188.980	1	3.083	0.04	Cd 214.439	1	19.568	0.88
Ag 338.289	2	5.953	5.65	As 188.980	2	8.070	0.06	Cd 214.439	2	53.978	1.56
Ag 338.289	3	12.175	6.22	As 188.980	3	10.352	0.03	Cd 214.439	3	78.521	1.11
Ag 338.289	4	13.080	0.90	As 188.980	4	16.599	0.08	Cd 214.439	4	193.753	5.23
Ag 338.289	5	18.193	5.11	As 188.980	5	22.006	0.07	Cd 214.439	5	299.543	4.80
Ag 338.289	6	22.009	3.81	As 188.980	6	25.9239	0.05	Cd 214.439	6	424.191	5.66
Ag 338.289	7	23.832	1.82	As 188.980	7	27.700	0.02	Cd 214.439	7	437.592	0.61
Ag 338.289	8	29.608	5.77	As 188.980	8	76.352	0.65	Cd 214.439	8	447.677	0.45
Ag 338.289	9	35.760	6.15	As 188.980	9	81.223	0.06	Cd 214.439	9	460.736	0.59
Ag 338.289	10	36.427	0.66	As 188.980	10	138.843	0.77	Cd 214.439	10	481.253	0.93
Al 396.152	1	37.084	0.47	Ca 396.847	1	122.069	0.63	Cr 205.560	1	23.684	23.68
Al 396.152	2	185.253	1.89	Ca 396.847	2	213.882	0.47	Cr 205.560	2	42.226	18.54
Al 396.152	3	291.289	1.35	Ca 396.847	3	271.295	0.29	Cr 205.560	3	59.060	16.83
Al 396.152	4	429.857	1.77	Ca 396.847	4	295.358	0.12	Cr 205.560	4	80.061	21.00
Al 396.152	5	493.379	0.81	Ca 396.847	5	475.632	0.93	Cr 205.560	5	107.060	26.99
Al 396.152	6	526.333	0.42	Ca 396.847	6	601.807	0.65	Cr 205.560	6	134.268	27.208
Al 396.152	7	573.252	0.60	Ca 396.847	7	747.585	0.75	Cr 205.560	7	143.858	9.59
Al 396.152	8	639.476	0.84	Ca 396.847	8	874.546	0.65	Cr 205.560	8	153.113	9.25
Al 396.152	9	810.115	2.18	Ca 396.847	9	1037.163	0.84	Cr 205.560	9	158.839	5.72
Al 396.152	10	954.042	1.84	Ca 396.847	10	1057.056	0.10	Cr 205.560	10	159.554	0.71

#E: Numero de extracción consecutiva

ppm en A2: es la concentración sin dilución determinada por el equipo ICP-OES en la fase de re-extracción

%E i en A2: Porcentaje de extracción individual calculado a partir de la diferencia entre su extracción anterior.

Tabla 7.3-10 Continuación...Extracciones consecutivas para MPis. Elementos co-extraídos determinados por ICP-OES.

<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>#E</i>	<i>ppm en A2 ac.</i>	<i>%E i en A2</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>#E</i>	<i>ppm en A2</i>	<i>%E i en A2</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>#E</i>	<i>ppm en A2</i>	<i>%E i en A2</i>
K 769.897	1	2017.098	11.52	Pb 220.353	1	137.139	7.61	Fe 259.940	1	1501.606	0.53
K 769.897	2	2811.56	4.53	Pb 220.353	2	260.167	6.83	Fe 259.940	2	3646.509	0.76
K 769.897	3	5253.136	13.95	Pb 220.353	3	328.433	3.79	Fe 259.940	3	6137.317	0.88
K 769.897	4	6399.726	6.5	Pb 220.353	4	468.295	7.77	Fe 259.940	4	14528.662	2.98
K 769.897	5	7266.064	4.95	Pb 220.353	5	557.705	4.96	Fe 259.940	5	25715.8	3.98
K 769.897	6	8260.801	5.68	Pb 220.353	6	702.219	8.02	Fe 259.940	6	35343.072	3.42
K 769.897	7	10341.827	11.89	Pb 220.353	7	763.384	3.39	Fe 259.940	7	41630.219	2.23
K 769.897	8	12510.191	12.39	Pb 220.353	8	787.64	1.34	Fe 259.940	8	44249.16	0.93
K 769.897	9	13447.437	5.35	Pb 220.353	9	796.987	0.51	Fe 259.940	9	47327.81	1.09
K 769.897	10	14047.091	3.42	Pb 220.353	10	800.95	0.22	Fe 259.940	10	48401.355	0.38
Mn 259.372	1	994.523	6.02	Zn 202.548	1	4068.348	4.02	Cu 324.754	1	1411.646	10.61
Mn 259.372	2	2441.332	8.76	Zn 202.548	2	6919.318	2.81	Cu 324.754	2	2334.784	6.94
Mn 259.372	3	4094.446	10.01	Zn 202.548	3	10266.092	3.3	Cu 324.754	3	3425.274	8.19
Mn 259.372	4	4967.603	5.29	Zn 202.548	4	12312.547	2.02	Cu 324.754	4	3817.034	2.94
Mn 259.372	5	5635.718	4.04	Zn 202.548	5	15303.074	2.95	Cu 324.754	5	4640.444	6.19
Mn 259.372	6	6711.717	6.52	Zn 202.548	6	17222.158	1.89	Cu 324.754	6	5390.097	5.63
Mn 259.372	7	7153.459	2.67	Zn 202.548	7	18697.075	1.45	Cu 324.754	7	5455.361	0.49
Mn 259.372	8	7703.882	3.33	Zn 202.548	8	19532.404	0.82	Cu 324.754	8	5558.176	0.77
Mn 259.372	9	8224.94	3.15	Zn 202.548	9	20326.782	0.78	Cu 324.754	9	5682.636	0.93
Mn 259.372	10	8488.845	1.59	Zn 202.548	10	20533.646	0.2	Cu 324.754	10	5753.294	0.53

#E: Numero de extracción consecutiva

ppm en A2: es la concentración sin dilución determinada por el equipo ICP-OES en la fase de re-extracción

%E i en A2: Porcentaje de extracción individual calculado a partir de la diferencia entre su extracción anterior



Tabla 7.3-11 Resultados de la 2a extracción con MPis a la extracción consecutiva 10 para elementos co-extraídos

<i>Extracción consecutiva</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>ppm en A2 pH3</i>	<i>%Extracción</i>
10	Ag 338.289	1.8	4.9
10	Al 396.152	61.1	6.4
10	As 188.980	4.3	3.1
10	Ca 396.847	0.6	0.1
10	Cd 214.439	8.5	1.8
10	Cr 205.560	44.8	28.1
10	Cu 324.754	272.9	4.7
10	Fe 259.940	2051.4	4.2
10	K 769.897	94.0	0.7
10	Mn 259.372	74.0	0.9
10	Pb 220.353	65.5	8.2
10	Zn 202.548	487.5	2.4

Tabla 7.3-12 Resultados de los ensayos de precipitación en la evaluación de las membranas poliméricas de inclusión para elementos co-extraídos determinados por ICP-OES

<i>Etiqueta</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>ppm en disolución</i>	<i>%P</i>
M Precip pH2.24	Ag 338.289	1.8	0.8
M Precip pH 3.83	Ag 338.289	1.3	27.6
M Precip pH 5.14	Ag 338.289	0.7	62.9
M Precip pH 6.39	Ag 338.289	0.0	100.0
M Precip pH 7.76	Ag 338.289	0.0	100.0
M Precip pH 9.82	Ag 338.289	0.0	100.0
M Precip pH2.24	Al 396.152	49.8	18.5
M Precip pH 3.83	Al 396.152	21.9	64.2
M Precip pH 5.14	Al 396.152	16.7	72.6
M Precip pH 6.39	Al 396.152	0.0	100.0
M Precip pH 7.76	Al 396.152	0.0	100.0
M Precip pH 9.82	Al 396.152	0.0	100.0
M Precip pH2.24	As 188.980	3.7	14.4
M Precip pH 3.83	As 188.980	2.0	53.0
M Precip pH 5.14	As 188.980	0.9	79.3
M Precip pH 6.39	As 188.980	0.2	96.5
M Precip pH 7.76	As 188.980	0.0	100.0
M Precip pH 9.82	As 188.980	0.0	100.0
M Precip pH2.24	Ca 396.847	0.6	0.1
M Precip pH 3.83	Ca 396.847	0.6	2.2
M Precip pH 5.14	Ca 396.847	0.6	12.2
M Precip pH 6.39	Ca 396.847	0.6	13.3
M Precip pH 7.76	Ca 396.847	0.6	13.8
M Precip pH 9.82	Ca 396.847	0.5	17.0

<i>Etiqueta</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>ppm en disolución</i>	<i>%P</i>
M Precip pH2.24	Cd 214.439	8.3	2.1
M Precip pH 3.83	Cd 214.439	7.9	7.3
M Precip pH 5.14	Cd 214.439	7.5	11.3
M Precip pH 6.39	Cd 214.439	7.5	11.2
M Precip pH 7.76	Cd 214.439	7.3	14.0
M Precip pH 9.82	Cd 214.439	7.2	15.4
M Precip pH2.24	Cr 205.560	39.5	11.7
M Precip pH 3.83	Cr 205.560	33.1	26.2
M Precip pH 5.14	Cr 205.560	25.6	42.9
M Precip pH 6.39	Cr 205.560	8.4	81.2
M Precip pH 7.76	Cr 205.560	1.8	95.9
M Precip pH 9.82	Cr 205.560	1.2	97.3
M Precip pH2.24	Cu 324.754	251.4	7.9
M Precip pH 3.83	Cu 324.754	182.9	33.0
M Precip pH 5.14	Cu 324.754	159.1	41.7
M Precip pH 6.39	Cu 324.754	42.1	84.6
M Precip pH 7.76	Cu 324.754	7.8	97.1
M Precip pH 9.82	Cu 324.754	0.0	100.0
M Precip pH2.24	Fe 259.940	1674.5	18.4
M Precip pH 3.83	Fe 259.940	1540.4	24.9
M Precip pH 5.14	Fe 259.940	270.1	86.8
M Precip pH 6.39	Fe 259.940	29.2	98.6
M Precip pH 7.76	Fe 259.940	0.0	100.0
M Precip pH 9.82	Fe 259.940	0.0	100.0

Tabla 7.3-13 Continuación de los elementos co-precipitados determinados por ICP-OES

<i>Etiqueta</i>	<i>Elemento/ L. de onda</i>	<i>ppm en disolución</i>	<i>%P</i>
M Op Precip pH2.24	K 769.897	93.8	0.2
M Op Precip pH 3.83	K 769.897	93.8	0.2
M Op Precip pH 5.14	K 769.897	93.5	0.5
M Op Precip pH 6.39	K 769.897	93.2	0.8
M Op Precip pH 7.76	K 769.897	93.1	0.9
M Op Precip pH 9.82	K 769.897	93.9	0.1
M Op Precip pH2.24	Mn 259.372	73.9	0.9
M Op Precip pH 3.83	Mn 259.372	73.9	4.4
M Op Precip pH 5.14	Mn 259.372	73.9	4.1
M Op Precip pH 6.39	Mn 259.372	73.9	4.2
M Op Precip pH 7.76	Mn 259.372	73.8	9.4
M Op Precip pH 9.82	Mn 259.372	73.8	9.5
M Op Precip pH2.24	Pb 220.353	61.5	6.1
M Op Precip pH 3.83	Pb 220.353	55.8	14.9
M Op Precip pH 5.14	Pb 220.353	53.3	18.7
M Op Precip pH 6.39	Pb 220.353	48.5	25.9
M Op Precip pH 7.76	Pb 220.353	44.5	32.0
M Op Precip pH 9.82	Pb 220.353	0.0	100.0
M Op Precip pH2.24	Zn 202.548	466.3	4.3
M Op Precip pH 3.83	Zn 202.548	448.5	8.0
M Op Precip pH 5.14	Zn 202.548	424.4	12.9
M Op Precip pH 6.39	Zn 202.548	415.1	14.9
M Op Precip pH 7.76	Zn 202.548	413.4	15.2
M Op Precip pH 9.82	Zn 202.548	402.0	17.5

Tabla 7.3-14 Precipitación de elementos determinados por ICP-OES para la extracción con MPis

Etiqueta	Elemento/ L. de onda	%P	Etiqueta	Elemento/ L. de onda	%P	Etiqueta	Elemento/ L. de onda	%P
M pH2.24	Ag 338.289	0.80	M pH2.24	Cr 205.560	11.73	M pH2.24	Cd 214.439	2.11
M pH 3.83	Ag 338.289	27.60	M pH 3.83	Cr 205.560	26.15	M pH 3.83	Cd 214.439	7.29
M pH 5.14	Ag 338.289	62.86	M pH 5.14	Cr 205.560	42.89	M pH 5.14	Cd 214.439	11.25
M pH 6.39	Ag 338.289	100	M pH 6.39	Cr 205.560	81.23	M pH 6.39	Cd 214.439	11.16
M pH 7.76	Ag 338.289	100	M pH 7.76	Cr 205.560	95.94	M pH 7.76	Cd 214.439	14.03
M pH 9.82	Ag 338.289	100	M pH 9.82	Cr 205.560	97.31	M pH 9.82	Cd 214.439	15.39
M pH2.24	Al 396.152	18.53	M pH2.24	Cu 324.754	7.90	M pH2.24	Mn 259.372	0.91
M pH 3.83	Al 396.152	64.22	M pH 3.83	Cu 324.754	32.98	M pH 3.83	Mn 259.372	4.36
M pH 5.14	Al 396.152	72.58	M pH 5.14	Cu 324.754	41.70	M pH 5.14	Mn 259.372	4.05
M pH 6.39	Al 396.152	100	M pH 6.39	Cu 324.754	84.56	M pH 6.39	Mn 259.372	4.21
M pH 7.76	Al 396.152	100	M pH 7.76	Cu 324.754	97.14	M pH 7.76	Mn 259.372	9.44
M pH 9.82	Al 396.152	100	M pH 9.82	Cu 324.754	100.00	M pH 9.82	Mn 259.372	9.46
M pH2.24	As 188.980	14.40	M pH2.24	Fe 259.940	18.37	M pH2.24	Pb 220.353	6.09
M pH 3.83	As 188.980	52.96	M pH 3.83	Fe 259.940	24.91	M pH 3.83	Pb 220.353	14.88
M pH 5.14	As 188.980	79.26	M pH 5.14	Fe 259.940	86.83	M pH 5.14	Pb 220.353	18.74
M pH 6.39	As 188.980	96.49	M pH 6.39	Fe 259.940	98.58	M pH 6.39	Pb 220.353	25.93
M pH 7.76	As 188.980	100	M pH 7.76	Fe 259.940	100.00	M pH 7.76	Pb 220.353	32.03
M pH 9.82	As 188.980	100	M pH 9.82	Fe 259.940	100.00	M pH 9.82	Pb 220.353	100.00
M pH2.24	Ca 396.847	0.08	M pH2.24	K 769.897	0.23	M pH2.24	Zn 202.548	4.34
M pH 3.83	Ca 396.847	2.18	M pH 3.83	K 769.897	0.23	M pH 3.83	Zn 202.548	7.99
M pH 5.14	Ca 396.847	12.17	M pH 5.14	K 769.897	0.51	M pH 5.14	Zn 202.548	12.95
M pH 6.39	Ca 396.847	13.32	M pH 6.39	K 769.897	0.80	M pH 6.39	Zn 202.548	14.86
M pH 7.76	Ca 396.847	13.83	M pH 7.76	K 769.897	0.94	M pH 7.76	Zn 202.548	15.20
M pH 9.82	Ca 396.847	16.99	M pH 9.82	K 769.897	0.12	M pH 9.82	Zn 202.548	17.54

M pH: Ensayo de membrana a pH ajustado  
 %P: Porcentaje de precipitación

## **7.4. Ensayos del Diseño de Superficie de Respuesta del Proceso de Lixiviación Ácida**

**Tabla 7.4-1 Resultados de los ensayos del diseño de superficie de respuesta para el proceso de lixiviación ácida**

<b>Etiqueta</b>	<b>Elemento/ L. de onda</b>	<b>mg/L</b>	<b>%Extracción</b>
HCl 2 1:10	In 410.176	0.3460	34.5
HCl 3 1:10	In 410.176	0.4700	23.5
HCl 4 1:10	In 410.176	0.3820	92.2
HCl 5 1:10	In 410.176	0.8620	54.1
HCl 6 1:10	In 410.176	0.3890	38.7
HCl 7 1:10	In 410.176	0.3536	35.2
HCl 8 1:10	In 410.176	0.1685	40.7
HCl 9 1:10	In 410.176	0	0
HCl 10 1:10	In 410.176	0.1310	8.2
HCl 11 1:10	In 410.176	0.4020	40.0
HCl 12 1:10	In 410.176	0.3400	33.9
HCl 13 1:10	In 410.176	0.4440	44.2
HCl 14 1:10	In 410.176	0.2880	18.1
HCl 15 1:10	In 410.176	0.0840	20.3
HCl 16 1:10	In 410.176	0.0884	21.3
HCl 17 1:10	In 410.176	0.7300	72.7
HCl 18 1:10	In 410.176	-0.0001	-0.8
HCl 19 1:10	In 410.176	0.3560	35.5
HCl 20 1:10	In 410.176	0.2235	14.0

*Recordando que la muestra tiene una concentración de 79.7 mg/kg*

*HCl 9 tiene tiempo igual a cero por lo cual no se realizo el ensayo y se considero como nulo el porcentaje de extracción*

## 7.5. Ensayos de Cribado y Diseño de Superficie del Proceso de Extracción L-L

Tabla 7.5-1 Resultados del diseño de cribado del proceso de extracción con disolventes

<b>Etiqueta</b>	<b>%Extracción</b>
1 5:10-2:10	73
2 5:10-2:10	23
3 10:10-2:10	26
4 5:10-2:10	29
5 10:10-2:10	15
6 10:10-2:10	16
7 5:10-2:10	24
8 10:10-2:10	20
9 5:10-2:10	15
10 10:10-2:10	9
11 10:10-2:10	34
12 5:10-2:10	72
13 10:10-0.5:10	
14 5:10-2:10	
15 3:10-3:10	

Tabla 7.5-2 Ensayos del diseño de superficie de las extracciones liquido-liquido, medido por ICP-MS

<i>StdOrder</i>	<i>Etiqueta</i>	<i>115In (µg/L)</i>	<i>In sin diluir (µg/L)</i>	<i>%Re-Ex In en A2</i>
3	SL-L 1	57.5	19188.3	13.515
14	SL-L2	230.4	30721.8	57.418
13	SL-L3	216.9	28925.0	50.934
15	SL-L4	147.2	49097.5	34.582
5	SL-L5	153.6	20484.6	36.071
6	SL-L6	207.4	27656.1	51.688
2	SL-L7	124.2	16562.9	30.955
12	SL-L8	132.1	44044.7	32.927
11	SL-L9	92.0	30667.4	21.601
20	SL-L10	144.4	33215.7	36.100
8	SL-L11	149.4	49791.3	37.223
18	SL-L12	151.4	34811.3	37.834
10	SL-L13	139.0	18535.1	34.641
7	SL-L14	123.3	41090.8	28.942
4	SL-L15	98.1	32689.2	24.438
1	SL-L16	107.1	14277.7	25.141
17	SL-L17	73.9	17002.7	18.479
9	SL-L18	107.3	14310.4	25.199
19	SL-L19	150.7	34666.8	37.677
16	SL-L20	199.8	66620.2	49.804
24	SL-L21	114.4	49235.0	28.813
23	SL-L22	197.5	6584.9	50.096
22	SL-L23	144.3	4811.9	5.950
27	SL-L24	1.7	57.2	0.062
26	SL-L25	239.5	7984.9	8.678
30	SL-L26	159.4	5316.4	5.778
28	SL-L27	143.3	4777.6	5.192
29	SL-L28	159.4	5312.4	5.774
25	SL-L29	2.9	95.6	0.104
21	SL-L30	116.1	3868.7	4.063
	SL-L pH 1	136.0223542	13602.23542	
	SL-L pH 1.5	141.9739416	14197.39416	
	SL-L pH 2.0	131.4444916	13144.44916	
	SL-L pH 2.5	133.764951	13376.4951	
	SL-L pH 3.0	115.5332222	11553.32222	

## 7.6. Ensayos de Cribado y Diseño de Superficie de Respuesta para el Proceso de Extracción con MPIs

Tabla 7.6-1 Resultados de los ensayos de cribado del proceso de extracción con MPIs

<i>Etiqueta</i>	<i>115In (<math>\mu\text{g/L}</math>) 0.3mL en 10mL</i>	<i>In Sin diluir (<math>\mu\text{g/L}</math>)</i>	<i>%Re-Ex In en A2</i>
CM E1	126.8	4227.3	72.5
CM E2	10.3	342.7	13.9
CM E3	10.3	342.4	13.9
CM E4	66.4	2212.6	90.0
CM E5	59.9	1996.7	81.2
CM E6	54.5	1817.2	12.4
CM E7	286.0	9534.7	65.5
CM E8	61.5	2051.4	14.1
CM E9	320.9	10696.0	73.5
CM d 10:10	436.5	14551.3	
CM d 5:10	174.7	5823.1	
CM d 1:10	73.7	2457.2	

Tabla 7.6-2 Ensayos del diseño de superficie de respuesta de la extracción de indio con MPIs, medidos por ICP-MS

<i>StdOrder</i>	<i>RunOrder</i>	<i>115In sin diluir</i>	<i>%Re-Ex In en A2</i>
7	1	5471.9041	40.9
9	2	5780.90679	44.0
6	3	3891.43013	29.1
4	4	10398.6546	77.7
2	5	2021.68721	14.2
8	6	7261.1357	51.1
3	7	2482.81565	17.5
10	8	4550.03862	34.6
5	9	1051.07423	7.4
1	10	1430.32734	10.7
30	11	5770.1868	43.9
24	12	6619.19532	50.4
21	13	2595.32014	19.1
28	14	5732.45708	43.6
25	15	96.0457185	0.7
23	16	172.665483	1.3
29	17	5476.2646	41.7
22	18	3036.7578	26.3
27	19	112.610372	0.9
26	20	9875.34648	75.1
15	21	1873.21287	14.0
13	22	4552.37592	34.0
16	23	2799.80945	19.7
18	24	12799.039	95.7
12	25	3418.61131	25.6
11	26	891.275833	6.3
20	27	5738.01679	43.7
19	28	5961.62056	45.4
14	29	6415.80661	45.2
17	30	3243.29658	22.8
	SM pH 1	13602.2354	
	SM pH 1.5	14197.3942	
	SM pH 2.0	13144.4492	
	SM pH 2.5	13376.4951	
	SM pH 3.0	11553.3222	

## 7.7. Análisis elemental por FRX Resultados desglosados

Tabla 7.7-1 Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos X

Nombre	Modo	Cr	Cr +/-	Se	Se +/-	Ti	Ti +/-	Ag	Ag +/-	Rb	Rb +/-
956-17 R1	Suelos	ND	0	71	4	288	36	109	6	46	2
956-17 R1	Suelos	60	9	78	4	240	35	96	6	49	2
956-17 R1	Suelos	61	10	73	4	322	36	105	6	52	2
956-17 R2	Suelos	43	10	78	4	276	36	109	6	52	2
956-17 R2	Suelos	39	9	84	4	307	35	105	6	49	2
956-17 R2	Suelos	59	10	82	4	309	36	111	6	53	2
956-17 R3	Suelos	49	9	76	4	266	35	117	6	53	2
956-17 R3	Suelos	48	9	77	4	255	35	102	6	48	2
956-17 R3	Suelos	40	9	78	4	272	36	112	6	48	2
956-17 R4	Suelos	41	9	83	4	205	35	101	6	47	2
956-17 R4	Suelos	46	9	80	4	278	36	99	6	51	2
956-17 R4	Suelos	51	9	82	4	223	35	103	6	52	2
956-17 R5	Suelos	55	9	81	4	296	36	109	6	51	2
956-17 R5	Suelos	64	10	77	4	259	36	102	6	51	2
956-17 R5	Suelos	58	10	80	4	312	36	114	6	50	2
956-17 R6	Suelos	47	9	72	4	258	35	102	6	49	2
956-17 R6	Suelos	36	9	76	4	236	35	105	6	51	2
956-17 R6	Suelos	49	9	79	4	266	35	106	6	48	2

Tabla 7.7-2 Continuación...Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos X.

Nombre	Modo	Cr	Cr +/-	Se	Se +/-	Ti	Ti +/-	Ag	Ag +/-	Rb	Rb +/-
956-17 R8	Suelos	46	9	82	4	210	35	109	6	51	2
956-17 R8	Suelos	55	9	76	4	286	35	109	6	47	2
956-17 R8	Suelos	45	9	74	4	318	36	105	6	47	2
956-17 R9	Suelos	58	10	85	4	302	36	92	6	46	2
956-17 R9	Suelos	55	9	81	4	202	35	113	6	49	2
956-17 R9	Suelos	39	9	85	4	331	36	103	6	49	2
956-17 R10	Suelos	37	9	78	4	227	35	86	6	47	2
956-17 R10	Suelos	42	9	84	4	241	36	95	6	53	2
956-17 R10	Suelos	50	9	71	4	210	35	103	6	51	2
Nombre	Modo	Zr	Zr +/-	Nb	Nb +/-	Mo	Mo +/-	Sn	Sn +/-	Hg	Hg +/-
956-17 R6	Suelos	76	5	6.2	1.5	44	2	294	12	81	17
956-17 R6	Suelos	72	5	9.3	1.5	48	2	318	12	69	17
956-17 R8	Suelos	86	5	4.6	1.5	41	2	314	12	127	17
956-17 R8	Suelos	85	5	9	1.5	46	2	304	12	114	17
956-17 R8	Suelos	93	5	8.5	1.5	42	2	280	12	109	17
956-17 R9	Suelos	66	5	6.3	1.5	39	2	298	12	133	17
956-17 R9	Suelos	77	5	6.4	1.5	41	2	293	12	81	17
956-17 R9	Suelos	72	5	6.9	1.4	42	2	295	12	128	17
956-17 R10	Suelos	77	5	9.4	1.5	43	2	302	12	76	17
956-17 R10	Suelos	65	5	8.7	1.5	44	2	291	12	101	17
956-17 R10	Suelos	65	5	7.5	1.4	41	2	299	12	95	17

Tabla 7.7-3 Continuación... Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos x

Nombre	Modo	Zr	Zr +/-	Nb	Nb +/-	Mo	Mo +/-	Sn	Sn +/-	Hg	Hg +/-
956-17 R1	Suelos	74	5	8.9	1.5	40	2	299	12	65	17
956-17 R1	Suelos	65	5	8.1	1.4	41	2	313	12	59	17
956-17 R1	Suelos	74	5	9	1.5	39	2	300	12	76	17
956-17 R2	Suelos	74	5	8.1	1.5	45	2	326	12	74	17
956-17 R2	Suelos	72	5	8.3	1.4	40	2	300	12	92	17
956-17 R2	Suelos	69	5	7.3	1.5	44	2	294	12	123	17
956-17 R3	Suelos	74	5	7.5	1.4	43	2	319	12	81	17
956-17 R3	Suelos	74	5	8.6	1.5	44	2	331	12	77	17
956-17 R3	Suelos	77	5	9.3	1.5	42	2	319	12	89	17
956-17 R4	Suelos	73	5	5.8	1.4	42	2	286	12	89	17
956-17 R4	Suelos	70	5	6.5	1.5	43	2	289	12	61	17
956-17 R4	Suelos	76	5	7.3	1.5	40	2	303	12	110	17
956-17 R5	Suelos	77	5	6.4	1.4	40	2	318	12	85	17
956-17 R5	Suelos	73	5	7.2	1.5	42	2	316	12	91	17
956-17 R5	Suelos	88	5	10.2	1.5	41	2	323	12	69	17
956-17 R6	Suelos	72	5	8.7	1.5	40	2	311	12	70	17

Tabla 7.7-4 Ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos X, en modo geoquímica

Nombre	Modo	Al	+/-	As	As +/-	Ca	Ca +/-	Cd	Cd +/-	Cu	Cu +/-	Mn	Mn +/-	Sr	Sr +/-
956-17 R1	Geoquímica	0.39	0.06	0.6048	0.0088	1.1261	0.0132	0.1772	0.0038	1.1452	0.015	1.0845	0.0159	0.287	0.0034
956-17 R1	Geoquímica	0.47	0.06	0.5908	0.0086	1.0916	0.0129	0.1649	0.0036	1.1021	0.0145	1.0878	0.0158	0.2753	0.0033
956-17 R1	Geoquímica	0.36	0.06	0.5912	0.0087	1.1034	0.0131	0.1747	0.0037	1.1269	0.0148	1.1122	0.0162	0.2788	0.0033
956-17 R2	Geoquímica	0.28	0.06	0.5852	0.0086	1.1883	0.014	0.1661	0.0036	1.0911	0.0146	1.0631	0.0158	0.2226	0.0028
956-17 R2	Geoquímica	0.39	0.06	0.598	0.0086	1.2118	0.0137	0.17	0.0036	1.0982	0.0143	1.0617	0.0154	0.2241	0.0028
956-17 R2	Geoquímica	0.33	0.06	0.612	0.0088	1.2264	0.0139	0.1755	0.0038	1.1623	0.015		0.0155	0.2356	0.0029
956-17 R3	Geoquímica	0.49	0.06	0.6091	0.0091	1.1546	0.0139	0.1703	0.0038	1.1568	0.0155	1.0571	0.0156	0.2313	0.0029
956-17 R3	Geoquímica	0.51	0.06	0.6145	0.0089	1.1439	0.0133	0.1677	0.0037	1.1241	0.0147	0.9968	0.0149	0.2268	0.0028
956-17 R3	Geoquímica	0.41	0.06	0.6079	0.0088	1.1359	0.0132	0.1661	0.0037	1.1246	0.0147	1.0041	0.015	0.2248	0.0028
956-17 R4	Geoquímica	0.46	0.06	0.5991	0.0089	1.2942	0.015	0.1726	0.0037	1.1756	0.0155	0.9965	0.0152	0.2318	0.0029
956-17 R4	Geoquímica	0.32	0.06	0.6006	0.009	1.3015	0.0151	0.1709	0.0037	1.1805	0.0155	0.959	0.0148	0.2308	0.0029
956-17 R4	Geoquímica	0.53	0.06	0.6011	0.0087	1.2684	0.0143	0.1685	0.0036	1.1364	0.0146	0.9441	0.0143	0.2277	0.0028
956-17 R5	Geoquímica	0.38	0.06	0.6031	0.0087	1.2107	0.0138	0.1693	0.0036	1.1486	0.0148	1.2468	0.0172	0.2247	0.0028
956-17 R5	Geoquímica	0.43	0.06	0.6015	0.0088	1.237	0.0141	0.1702	0.0037	1.1756	0.0152	1.2531	0.0174	0.2327	0.0029
956-17 R5	Geoquímica	0.42	0.06	0.5935	0.0086	1.2373	0.014	0.1746	0.0037	1.1632	0.015	1.2161	0.017	0.2256	0.0028
956-17 R6	Geoquímica	0.4	0.06	0.5881	0.0085	1.283	0.0144	0.1648	0.0036	1.1198	0.0145	1.1247	0.016	0.2193	0.0027
956-17 R6	Geoquímica	0.29	0.06	0.595	0.0085	1.3011	0.0145	0.1686	0.0036	1.1086	0.0144	1.1416	0.0162	0.2266	0.0028
956-17 R6	Geoquímica	0.42	0.06	0.5988	0.0086	1.2976	0.0145	0.1649	0.0036	1.1258	0.0146	1.167	0.0165	0.2252	0.0028

Tabla 7.7-5 Continuación... análisis del elemental por fluorescencia de rayos x, en modo geoquímica

Nombre	Modo	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-	Si	Si +/-	Fe	Fe +/-	P	P +/-	S	S +/-	K	K +/-
956-17 R1	Geoquímica	0.9381	0.0117	8.88	0.08	1.4359	0.0342	26.9	0.25	0.2948	0.0118	7.05	0.07	0.1549	0.0055
956-17 R1	Geoquímica	0.9149	0.0114	8.59	0.08	1.4485	0.034	26.35	0.24	0.2566	0.0111	6.93	0.07	0.1507	0.0054
956-17 R1	Geoquímica	0.9286	0.0116	8.78	0.08	1.4242	0.034	26.59	0.25	0.2673	0.0114	7.08	0.07	0.1481	0.0055
956-17 R2	Geoquímica	0.8707	0.0112	8.46	0.08	1.3343	0.0326	26.99	0.26	0.2772	0.0113	6.96	0.07	0.1374	0.0052
956-17 R2	Geoquímica	0.8853	0.011	8.6	0.08	1.3842	0.033	27.29	0.25	0.2772	0.0114	7.02	0.07	0.1326	0.0052
956-17 R2	Geoquímica	0.9258	0.0115	8.84	0.08	1.3717	0.033	27.97	0.25	0.2978	0.0117	7.19	0.07	0.147	0.0054
956-17 R3	Geoquímica	0.9876	0.0125	9.05	0.09	1.4476	0.0346	27.81	0.27	0.261	0.0114	7.11	0.07	0.1519	0.0056
956-17 R3	Geoquímica	0.9626	0.0119	8.84	0.08	1.3976	0.0333	27.28	0.25	0.2661	0.0112	6.95	0.07	0.1477	0.0054
956-17 R3	Geoquímica	0.9487	0.0117	8.81	0.08	1.3635	0.0328	27.09	0.25	0.2816	0.0114	6.97	0.07	0.1473	0.0054
956-17 R4	Geoquímica	0.9815	0.0123	8.81	0.09	1.5229	0.0349	27.31	0.26	0.271	0.0114	7.04	0.07	0.1551	0.0055
956-17 R4	Geoquímica	0.9944	0.0124	8.82	0.09	1.5246	0.0349	27.24	0.26	0.2714	0.0113	7.04	0.07	0.1688	0.0056
956-17 R4	Geoquímica	0.9772	0.0119	8.67	0.08	1.5054	0.0341	26.81	0.24	0.2557	0.011	6.93	0.07	0.1448	0.0053
956-17 R5	Geoquímica	0.9147	0.0113	8.87	0.08	1.3926	0.0328	26.66	0.24	0.2759	0.0112	6.86	0.07	0.1476	0.0053
956-17 R5	Geoquímica	0.949	0.0117	9.08	0.08	1.4204	0.0335	27.32	0.25	0.2978	0.0117	7.09	0.07	0.16	0.0055
956-17 R5	Geoquímica	0.9337	0.0115	8.92	0.08	1.4183	0.0333	26.87	0.24	0.2893	0.0115	6.91	0.07	0.1537	0.0054
956-17 R6	Geoquímica	0.8907	0.0111	8.47	0.08	1.3569	0.0323	26.75	0.24	0.2727	0.0112	6.92	0.07	0.1355	0.0052
956-17 R6	Geoquímica	0.8709	0.0109	8.48	0.08	1.3312	0.032	26.89	0.25	0.2874	0.0114	6.95	0.07	0.1424	0.0053
956-17 R6	Geoquímica	0.8883	0.0111	8.47	0.08	1.3623	0.0325	26.87	0.24	0.2761	0.0113	7.01	0.07	0.1393	0.0053

Tabla 7.7-6 Controles de calidad de los ensayos de análisis elemental fluorescencia de rayos x, modo suelos

Nombre	Modo	Cr	Cr +/-	Se	Se +/-	Ti	Ti +/-	Ag	Ag +/-	Rb	Rb +/-	Cr	Cr +/-	Se	Se +/-
Blanco	Suelos	0	0	ND	0	542	8	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
Blanco	Suelos	0	0	ND	0	533	8	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
Blanco	Suelos	0	0	ND	0	552	8	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
NIST2710a	Suelos	0	0	1523	11	8040	57	ND	0	3388	17	2127	11	5461	20
NIST2710a	Suelos	0	0	1534	11	7929	56	ND	0	3362	17	2144	11	5484	20
NIST2710a	Suelos	0	0	1542	11	7918	56	12	4	3375	17	2116	11	5485	20
NIST2711a	Suelos	0	0	101	4	24127	96	57	3	103	3	595	4	1388	6
NIST2711a	Suelos	0	0	104	4	24123	96	55	3	106	3	601	4	1373	6
NIST2711a	Suelos	0	0	98	4	24165	96	58	3	100	3	600	4	1380	6
Nombre	Modo	Zn	Zn +/-	Si	Si +/-	Fe	Fe +/-	P	P +/-	S	S +/-	K	K +/-	Sr	Sr +/-
Blanco	Suelos	3.6	0.6	0	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
Blanco	Suelos	2.9	0.6	0	0	7	2	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
Blanco	Suelos	2.8	0.6	0	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
NIST2710a	Suelos	4231	17	0	0	47358	155	7946	879	18695	282	22842	121	263	3
NIST2710a	Suelos	4216	17	0	0	47378	155	10003	900	18483	281	22886	122	263	3
NIST2710a	Suelos	4237	17	0	0	47675	156	8746	884	18000	277	22746	121	257	3
NIST2711a	Suelos	367	3	0	0	23796	76	4407	786	1899	110	23930	107	234	2
NIST2711a	Suelos	373	3	0	0	23684	76	4307	785	2087	112	23899	107	233	2
NIST2711a	Suelos	361	3	0	0	23532	75	4039	781	1872	109	23846	107	237	2

Tabla 7.7-7 Continuación... ensayos de análisis elemental por fluorescencia de rayos x, modo geoquímica

Nombre	Modo	Cr %	Cr +/-	Se	Se +/-	Sb	Sb +/-	Ag	Ag +/-		
Blanco	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0		
Blanco	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0		
Blanco	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0		
NIST2710a	Geoquímica	ND	0	ND	0	0.0088	0.0027	0.0046	0.0014		
NIST2710a	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0		
NIST2710a	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0		
NIST2711a	Geoquímica	0.0092	0.003	ND	0	ND	0	ND	0		
NIST2711a	Geoquímica	0.0102	0.003	ND	0	ND	0	ND	0		
NIST2711a	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0		
Nombre	Modo	Rb	Rb +/-	Zr	Zr +/-	Nb	Nb +/-	Mo	Mo +/-	Sn	Sn +/-
Blanco	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
Blanco	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
Blanco	Geoquímica	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
NIST2710a	Geoquímica	0.011	0.0003	0.0242	0.0005	0.0014	0.0004	ND	0	ND	0
NIST2710a	Geoquímica	0.011	0.0003	0.0233	0.0005	ND	0	ND	0	ND	0
NIST2710a	Geoquímica	0.0123	0.0004	0.0229	0.0005	ND	0	ND	0	ND	0
NIST2711a	Geoquímica	0.0131	0.0003	0.0308	0.0005	0.0032	0.0003	ND	0	ND	0
NIST2711a	Geoquímica	0.0123	0.0003	0.0299	0.0005	0.0027	0.0003	ND	0	ND	0
NIST2711a	Geoquímica	0.0126	0.0003	0.031	0.0005	0.0024	0.0003	ND	0	ND	0

