

SILVIA JULIANA RODRIGUEZ VARGAS

RECUPERACIÓN DE INDIO DE DESECHOS ELECTRÓNICOS  
UTILIZANDO SISTEMA ACUOSO BIFÁSICO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título Magister Scientiae.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS- BRASIL  
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R696r  
2015  
Rodriguez Vargas, Silvia Juliana, 1985-  
Recuperación de índio de desechos electrónicos  
utilizando sistema acuoso bifásico / Silvia Juliana  
Rodriguez Vargas. - Vicosá, MG, 2015.  
xviii, 67f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Maria do Carmo Hespanhol da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Química ambiental. 2. Índio - Elemento químico.  
3. Separação (Tecnologia). 4. Extração (Química).  
5. Resíduos industriais - Aspectos ambientais.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.  
II. Título.

CDD 22. ed. 577.14

SILVIA JULIANA RODRIGUEZ VARGAS

RECUPERACIÓN DE INDIO DE DESECHOS ELECTRÓNICOS  
UTILIZANDO SISTEMA ACUOSO BIFÁSICO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título Magister Scientiae.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2015.

---

Renata Pereira Lopes Moreira

---

Leonardus Vergutz

---

Luis Henrique Mendes da Silva  
(Coorientador)

*“Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo,  
é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com vocês”*

*Carl Sagan*

*Nada te turbe,  
nada te espante,  
todo se pasa,  
Dios no se muda.  
La paciencia todo lo alcanza;  
quien a Dios tiene,  
nada le falta.  
Solo Dios basta*

*Santa Teresa*

*A mi madre, por hacer de mí  
la mujer que soy y por inspirarme  
a lograr algún día, ser como ella.*

*A ti, amado sueño de mi  
propia carne, por permitirme  
amarte aun sin existir.*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

A la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), al Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) y al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por el auxilio financiero;

Al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por la concesión de la bolsa de estudio;

A la Universidade Federal de Viçosa, al Departamento de Química y especialmente al Programa de Pós-graduação em Agroquímica, por la oportunidad en la realización de este trabajo;

A la orientadora, Prof<sup>a</sup> Maria do Carmo, mis más sinceros agradecimientos, por su generoso aporte a mi crecimiento profesional y personal, su amabilidad y disponibilidad para guiar y dirigir mis ideas, por su paciencia y amistad;

Al Prof. Luis Henrique, por la co-orientación; por todas sus contribuciones y aportes profesionales durante todo el proceso;

A la profesora Renata y al profesor Leonardus, por aceptar participar de esta defensa;

A mis colegas de QUIVECOM, por la amistad y las sonrisas que permitieron una agradable convivencia en el laboratorio, a Raquel y Pamela por brindarme con generosidad todos sus conocimientos;

A mis amigos Sandra y Alvaro, por su complicidad y cariño, sin su compañía Brasil no habría sido lo mismo;

A mi familia, por apoyarme y creer en mis capacidades aun más que yo misma;

A mi madre, por enseñarme con su ejemplo que siempre hay algo más que aprender, por su amor incondicional, apoyo constante y sus oraciones, mis agradecimientos eternos.

A Dios, por abrirme caminos que ni yo misma imagine, por fortalecerme cada día para continuar, a pesar de las dificultades.

## SUMARIO

<b>LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xiii
<b>RESUMEN</b> .....	xiv
<b>RESUMO</b> .....	xvi
<b>ABSTRACT</b> .....	xviii
<b>Capítulo 1</b> .....	1
1.1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.2. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE INDIO .....	5
1.3. SISTEMA ACUOSO BIFÁSICO .....	8
1.4. APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS ACUOSOS BIFÁSICOS EN LA EXTRACCIÓN DE METALES .....	13
REFERENCIAS .....	16
<b>Capítulo 2</b> .....	21
2.1. ABSTRACT.....	21
2.2. RESUMEN.....	22
2.3. INTRODUCCIÓN .....	23
2.4. MATERIALES Y MÉTODOS .....	30
2.4.1. Reactivos y materiales .....	30
2.4.3. Preparación y composición del SAB.....	32
2.4.4. Extracción de metales .....	34
2.4.5. Tratamiento de la muestra de LCD.....	35
2.4.6. Recuperación de indio de la muestra de LCD utilizando SAB .....	36
2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
2.5.1. Extracción de indio sin uso de extractante .....	40
2.5.2. Extracción de indio con halogenuros como extractantes .....	43
2.5.3. Extracción de indio usando extractantes hidrofóbicos .....	47
2.5.4. Extracción de indio usando tiocianato como extractante .....	49
2.5.5. Extracción de indio usando tiocianato como sal formador de SAB.....	52
2.5.6. Recuperación de indio de la muestra de placas LCD .....	56

CONCLUSIONES ..... 61  
REFERENCIAS ..... 63

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>% (m/m)</b>	porcentaje masa/masa
<b>% (v/v)</b>	porcentaje volumen/volumen
<b>%E</b>	porcentaje de extracción
<b>ABS</b>	siglas en ingles de Aqueous Byphase System
<b>ATPS</b>	siglas en ingles de Aqueous Two-Phase System
<b>D2EHPA</b>	ácido bis(2-etilhexil)orto fosfórico
<b>EAM-UV/vis</b>	acrónimo de espectrofotómetro de absorción molecular en la región del ultravioleta-visible
<b>EO</b>	óxido de etileno
<b>ES</b>	extracción por solventes
<b>FAAS</b>	acrónimo en inglés de Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama
<b>Fig.</b>	figura
<b>FI</b>	fase inferior
<b>FRE</b>	fase rica en electrólito
<b>FRM</b>	fase rica en macromolécula
<b>FS</b>	fase superior
<b><i>g</i></b>	giros
<b>ITO</b>	óxido de indio y estaño
<b>K</b>	constante de estabilidad o constante termodinámica de formación
<b>LCD</b>	sigla del inglés Liquid Crystal Display

<b>LLU</b>	longitud de la línea de unión
<b>mA</b>	miliamperios
<b>MP-AES</b>	acrónimo en inglés de espectrómetro de emisión atómica con plasma generado por microondas
<b>PEO</b>	poli(óxido de etileno)
<b>rpm</b>	revoluciones por minuto
<b>SAB</b>	sistema acuoso bifásico

# LISTA DE FIGURAS

## CAPÍTULO 1

**Figura 1.1.** Representación de un Sistema Acuoso Bifásico formado por un polímero, electrolito y agua (Teixeiras, 2009)..... 9

**Figura 1.2.** Diagrama de fase de un SAB formados por la mixtura de un polímero y una sal, expresado en coordenadas rectangulares (Teixeiras, 2009); *composición de la fase superior(CFS), composición de la fase inferior(CFI), composición global (CG), Línea binodal (LB), Línea de unión (LU), punto crítico (PC)*. ..... 10

**Figura 1.3.** Longitud de la línea de unión (LLU) en un diagrama de fases, expresado en coordenadas rectangular (Teixeiras, 2009); *composición de la fase superior(CFS), composición de la fase inferior(CFI), punto crítico(PC)*. ..... 12

**Figura 1.4.** Esquema representativo de una micela de PEO-PPO-PEO..... 14

## CAPÍTULO 2

**Figura 2.1.** Representación de un copolímero tribloque y su agregado micelar ..... 29

**Figura 2.2.** Esquema de procedimientos de la primera etapa de extracción..... 37

**Figura 2.3.** Esquema de procedimientos de la segunda etapa de extracción. .... 38

**Figura 2.4.** Extracción de indio en SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +H<sub>2</sub>O, LLU=35,64 % (m/m), en pH = 1,0 en ausencia de extractante..... 41

**Figura 2.5.** Comparación en la %E de indio utilizando un SAB constituido por L64 o PEO1500..... 42

**Figura 2.6.** Efecto de la cantidad de extractante adicionada sobre la extracción de indio en el SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, LLU= 35,64 % (m/m), pH =1,0.(▲) I<sup>-</sup>; (■)Cl<sup>-</sup>; (●)Br<sup>-</sup>. ..... 44

<b>Figura 2.7.</b> Comparación en la extracción de indio en el SAB PEO1500 + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O y L64 + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O; LLU ≈ 35 % (m/m); pH = 1,0; en la presencia de los extractantes I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> y Cl <sup>-</sup> .....	46
<b>Figura 2.8.</b> Estructura de los extractantes:(a) verde Brillante; (b) verde Malaquita. ....	48
<b>Figura 2.9.</b> Efecto de cantidad de extractante sobre la extracción de indio en el SAB L64 + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O; LLU = 35,6 % (m/m); pH = 1,0; (□) verde brillante; (■) verde malaquita.....	49
<b>Figura 2.10.</b> Estudio de la influencia del pH y de la cantidad de extractante sobre el %E de indio. (a)SAB L64 +Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O; (b)SAB PEO1500 + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O;LLU ≈ 35 % (m/m); (■)pH = 1,0; (○)pH = 6,0; (▲) pH = 12,0. ....	50
<b>Figura 2.11.</b> %E de indio en SAB constituido por L64 + NH <sub>4</sub> SCN + H <sub>2</sub> O, LLU=32,5 % (m/m) en (■)pH = 1,0; (○)pH = 6,0; (▲) pH = 12,0. ....	54
<b>Figura 2.12.</b> Efecto del electrolito formador del SAB en el comportamiento de extracción de indio en el SAB constituido por L64 + tiocianato + H <sub>2</sub> O. (a) NaSCN; (b) KSCN; (c) NH <sub>4</sub> SCN, LLU ≈ 33,8 % (m/m) en (■)pH = 1,0; (○)pH = 6,0; (▲) pH = 12,0.....	55

# LISTA DE TABLAS

## CAPÍTULO 1

<b>Tabla 1.1.</b> Principales extractantes utilizados para recuperación de indio .....	7
--	---

## CAPÍTULO 2

<b>Tabla 2.1.</b> Concentración de metales en agua regia después de lixiviación de vidrios LCD, S/L 0,1 g/mL. (Yang et al., 2013). .....	24
--	----

<b>Tabla 2.2.</b> Condiciones operacionales del FAAS para la determinación de los metales en el SAB.....	32
--	----

<b>Tabla 2.3.</b> Condiciones operacionales del MP- AES para la determinación de los metales en el SAB.....	32
---	----

<b>Tabla 2.4.</b> Concentración de los componentes en los SAB y longitudes de líneas de unión (LLU) para la extracción de indio . .....	33
---	----

<b>Tabla 2.5.</b> Composiciones de las fases en los SAB L64 +MSCN+ H <sub>2</sub> O (M= Na <sup>+</sup> ,K <sup>+</sup> ,NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ).....	53
--	----

<b>Tabla 2.6.</b> Concentración de los metales mayoritarios presentes en el lixiviado de las placas LCD usando FAAS y MP-AES. ....	56
--	----

<b>Tabla 2.7.(a).</b> Resultados de recuperación de indio a partir del lixiviado de placas LCD usando SAB en forma secuencial, basado en análisis por MP-AES.primera etapa.....	58
---	----

<b>Tabla 2.7.(b).</b> Resultados de recuperación de indio a partir del lixiviado de placas LCD usando SAB en forma secuencial, basado en análisis por MP-AES segunda etapa.....	58
---	----

## RESUMEN

RODRIGUEZ VARGAS, Silvia Juliana, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, febrero de 2015. **Recuperación de indio de desechos electrónicos utilizando sistema acuoso bifásico**. Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva y Luis Antonio Minim.

Debido al rápido desarrollo de las comunicaciones, la industria informática y electrónica, se ha aumentado la demanda de indio a nivel mundial ya que el indio es uno de los componentes clave en la fabricación de las placas de LCD presentes en las pantallas de computador, televisores, teléfonos celulares, paneles solares y soldaduras entre otros. Por esto, es de fundamental importancia el desarrollo de procesos de extracción de indio que sean eficientes y sustentables económicamente y ambientalmente. En este trabajo se ha desarrollado un método de extracción, utilizando sistema acuoso bifásico (SAB) constituido por copolímero tribloque, sal y agua, para la recuperación de indio de residuos electrónicos. El SAB que presentó las mejores condiciones para la extracción de indio fue el L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  en cualquier pH y longitud de línea de unión (LLU). En el proceso de extracción desarrollado, inicialmente se hizo la preparación de la muestra de las pantallas de computadores portátiles (LCD) usando ácido clorhídrico  $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Para cada  $0,300 \text{ g}$  de LCD, limpio y seco fue utilizado  $1,00 \text{ mL}$  de solución de HCl, obteniéndose  $1068 \text{ mg kg}^{-1}$  de indio en la solución final (lixiviado) resultante del tratamiento de la muestra. Para separar indio de los demás metales concomitantes presentes en el lixiviado fue realizada una primera extracción, con el SAB L64 +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , en la LLU =  $36,58 \%$  (m/m) y con  $326,6 \text{ mmol kg}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , esta etapa permitió la separación de Cu y Zn de In, Fe y Al. Una segunda extracción fue realizada con el SAB L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , en la LLU =  $32,51 \%$  (m/m), separándose el In de Fe y Al. El proceso de extracción permitió la recuperación de  $336,96 \text{ mg}$  de indio por  $1,00 \text{ kg}$  de LCD. Este nuevo proceso de extracción de indio sigue los principios de la química verde, siendo sustentable tanto desde el

punto de vista ambiental como económico, pues el indio fue eficientemente separado de residuos electrónicos, usando SAB, cuyos componentes son ambientalmente amigables.

## RESUMO

RODRIGUEZ VARGAS, Silvia Juliana, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Recuperação de índio de lixo eletrônico utilizando sistema aquoso bifásico**. Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Luis Antonio Minim.

Devido ao rápido desenvolvimento das comunicações, a indústria de computação e eletrônica, tem aumentado a demanda por índio no mundo todo, pois o índio é um dos componentes-chave na fabricação de placas de LCD presentes nas telas dos computadores, TVs, telefones celulares, painéis solares e soldagem entre outros. Portanto, é de fundamental importância o desenvolvimento de processos de extração de índio que sejam economicamente e ambientalmente eficientes e sustentáveis. Este trabalho desenvolveu um método de extração utilizando o sistema aquoso bifásico (SAB) constituído por copolímeros tribloco, sal e água para a recuperação de índio de lixo. O SAB que apresentou as melhores condições para a extração de índio foi L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em qualquer pH e comprimento de linha de amarração (CLA). No processo de extração desenvolvido, inicialmente foi feita a preparação da amostra das telas de computadores portáteis (LCD), utilizando ácido clorídrico  $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Para cada  $0,300 \text{ g}$  de LCD, limpo e seco, foi utilizado  $1,00 \text{ mL}$  de uma solução de HCl obtendo-se  $1068 \text{ mg kg}^{-1}$  de índio na solução final (lixiviado) resultante do tratamento da amostra. Para a separação do índio dos outros metais concomitantes no lixiviado foi realizada uma primeira extração, com o SAB L64 +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em CLA =  $36,58 \%$  (m/m), usando  $326,6 \text{ mmol kg}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{SCN}$ , esta etapa permitiu a separação de Cu e Zn do In, Fe e Al. Uma segunda extração foi realizada com SAB L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , no CLA =  $32,51 \%$  (m/m), separando o In, do Fe e Al. O procedimento de extração permitiu a recuperação de  $336,96 \text{ mg}$  de índio por  $1,00 \text{ kg}$  LCD. Este novo processo de extração de índio segue os princípios da química verde, sendo sustentável ambiental e

economicamente, pois o índio foi eficientemente separado do lixo eletrônico, utilizando SAB, cujos componentes são amigáveis com o meio ambiente.

## ABSTRACT

RODRIGUEZ VARGAS, Silvia Juliana, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february of 2014. ***Indium recovery of electronic wastes using aqueous byphase system.*** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Co-advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Luis Antonio Minim.

Because of the rapid development of communications, computing and electronics industry, the indium worldwide demand has increased since the indium is one of the key components in the manufacture of LCD plates present on computer screens, televisions, cell phones, solar panels and welding among others. Therefore, it is of fundamental importance the development of indium extraction processes that are efficient, economically and environmentally sustainable. In the present work, it was developed an extraction method using aqueous two-phase system (ATPS) consisting of triblock copolymers, salt and water for the recovery of indium from electronic waste. The ATPS that presented the best conditions for the extraction of indium was the L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  at any pH and any tie line length (TLL). In the developed extraction process, initially, it was performed the preparation of sample laptop displays (LCD) using hydrochloric acid  $1.50 \text{ mol L}^{-1}$ . For each 0.300 g of LCD clean and dry it was used 1.00 mL of HCl to give  $1068 \text{ mg kg}^{-1}$  of indium in the final solution (leached) resulting from the treatment of the sample. To separate indium from the other concomitant metals in the leachate it was conducted a first extraction and the ATPS formed by L64 +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  +  $\text{H}_2\text{O}$  in TLL = 36.58 % (m/m) and  $326.6 \text{ mmol kg}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{SCN}$  allowed the separation of Cu and Zn from In, Fe and Al. The second extraction was performed with L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  in TLL = 32.51 % (m/m), separating In from Fe and Al. The extraction procedure allowed the recovery of 336,69 mg of indium per 1.00 kg of LCD. This new indium extraction process follows the principles of green chemistry, being environmentally and economically sustainable since indium was efficiently separated from electronic waste, using ATPS, whose components are environmentally friendly.

# **Capítulo 1**

## **Revisión bibliográfica**

### **1.1. INTRODUCCIÓN**

El consumo de productos tecnológicos se ha visto aumentado en los últimos años debido a los avances y a la popularidad de los mismos en la era moderna, debido a que estos son considerados como indispensables para la mayoría de la población. Por otro lado, la mayor producción de productos tecnológicos, lleva inherentemente a una mayor degradación del medio ambiente y a una mayor producción de residuos, bien sea en el proceso de producción o en el descarte al final de su vida útil, que es cada vez menor (Wijaya and Tezuka, 2013; Zhang et al., 2012). Estos residuos por lo general, representan problemas ambientales (Ni et al., 2014) y a la salud; como aumento de la morbilidad de enfermedades genitales masculinas (Xu et al., 2014) y riesgo de daño oxidativo y disminución de la función pulmonar (Zheng et al., 2013) entre otras. Para que esta demanda sea atendida sin estos problemas, es necesario el desarrollo de procesos eficientes y sustentables para la obtención de materias primas para las industrias que abastecen este mercado.

Entre las materias primas con mayores exigencias, se encuentran los metales de alta pureza como el cobalto, manganeso, aluminio, zinc, platino, indio, neodimio entre otros (Flick, 2013; Nansai et al., 2014). El indio es uno de los metales que ha despertado mayor interés en los últimos tiempos, con

el desarrollo e innovación de las nuevas tecnologías (Dell'Olio et al., 2014; Wang et al., 2014).

El indio es un elemento metálico que hace parte del grupo 13 de la tabla periódica, número atómico 49 y peso atómico de 114,82; es normalmente trivalente en sus compuestos, ya que estos son los más estables (David R. ed. Lide, Internet Version 2005). El indio es considerado un metal raro y valioso, pues no tiene minerales propios, él es recuperado como subproducto de la refinera de zinc, puesto que el indio comúnmente se encuentra asociado con minerales zinc, plomo, cobre, y estaño (Bailar, 1973; Cornelis Klein, 1997).

Las industrias electrónicas que más han contribuido para que exista un aumento en el consumo de indio, son aquellas responsables por la producción de semiconductores, soldaduras, aleaciones, componentes eléctricos y principalmente, películas delgadas de óxido de estaño-indio, OTI, (90 % de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10 % de  $\text{SnO}_2$  (Li et al., 2009)). El OTI es utilizado en las pantallas de cristal líquido (LCD) (Horsthuis, 1986; Pei et al., 2001; Thanh and Liu, 2014; Tolcin, 2015) debido, a que presenta las mejores características de transparencia a la luz visible, conducción eléctrica y reflexión térmica (Phipps et al., 2008), comparada a otros óxidos conductores transparentes. De tal forma, que esta última aplicación consume aproximadamente 70 % de la producción mundial total de indio (Tolcin, 2012).

Como el indio es producido mayoritariamente a partir los residuos generados de la explotación minera de zinc, donde es encontrado en

concentraciones muy pequeñas, entre 1 a 100 partes por millón (Tolcin, 2012). Su producción es insuficiente para cubrir la demanda mundial que se ha visto incrementada en las últimas décadas debido a sus múltiples aplicaciones en las industrias electrónicas (Kato et al., 2013; Kishimoto and Koyanagi, 2008). Así, la producción insuficiente de indio, sumada a la alta popularidad de los LCD; ha motivado el desarrollo de métodos que permitan la recuperación de indio a partir de fuentes alternativas que presentan bajas concentraciones (Chancerel et al., 2013).

La principal fuente secundaria de recuperación de indio son los desechos de la propia industria productora de LCD, debido a que el proceso de producción es ineficiente. Solo el 30 % del OTI es depositado como una película delgada y el 70 % es convertido en residuos en las diferentes etapas del proceso (Kato et al., 2013).

Recientemente las mismas pantallas LCD han sido consideradas como fuentes secundarias adecuadas para la recuperación de indio a pesar de las bajas concentraciones en que allí se encuentra (Hasegawa et al., 2013a; Park et al., 2009; Virolainen et al., 2011). Debido a que su valor de comercialización es alto; en 2014, su precio oscilo entre \$645 y \$750 dólares por kilogramo de indio (Li et al., 2011; Tolcin, 2015). De igual forma, tanto los métodos de extracción como de detección, han avanzado y mejorado haciendo viable la recuperación de metales, inclusive cuando se encuentran en pequeñas cantidades.

Diferentes procesos han sido investigados para la recuperación de indio a partir de las fuentes de desecho de las industrias productoras de

LCD; utilizando diferentes procedimientos de separación de indio. Entre estos procedimientos se encuentran; filtración por membranas (Guerriero et al., 1988; Liu et al.), intercambio iónico (Marinho et al., 2011), precipitación química (Jiang et al., 2011), extracción en fase sólida (Cortina et al., 1998; Liu et al., 2006), extracción por solventes (ES) (Alguacil, 1999; Kang et al., 2011; Spietelun et al., 2013).

Que presentan diferentes desventajas relacionadas con el uso de solventes orgánicos, los cuales son altamente impactantes al medio ambiente debido a que generalmente presentan alta toxicidad, inflamabilidad y muchos de ellos son cancerígenos. Disminución de la capacidad de extracción o retención, reduciendo así, el número de ciclos de utilización con buena eficiencia, o obtención del metal con alto contenido de impurezas que reduce las aplicaciones del material recuperado.

## 1.2. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE INDIO

Como fue descrito anteriormente, el indio es recuperado casi que exclusivamente como un subproducto de la refinación de zinc (Tolcin, 2013). Recientemente ha sido recuperado a partir de fuentes secundarias como los productos de desecho de la industria productora de OTI y los desechos de las pantallas LCD provenientes de computadores, televisores y celulares (Osibanjo and Nnorom, 2008; Schmidt, 2005).

La refinación de zinc es llevada a cabo en un proceso en etapas que envuelve: El secado del mineral (por ejemplo la esfalerita ( $ZnS$ )) conteniendo los metales, con aire seco caliente para producir óxido de zinc; posteriormente el óxido de zinc y todos los metales presentes en el material calcinado, son disueltos en ácido sulfúrico, excepto aquellos metales insolubles como: Calcio, plomo y silicio. Posteriormente se realiza electrolisis a través de la disolución de sulfato de zinc, originándose zinc metálico puro (Leidinger, 1997). El residuo de este tratamiento metalúrgico es la fuente primaria para la obtención de indio (Tolcin, 2013).

La recuperación de indio a partir de las fuentes secundarias se da, principalmente, a partir de la hidrometalurgia (Kato et al., 2013; Yang et al., 2013). Esta a su vez, consiste básicamente en tres etapas principales: Lixiviación, purificación/pre-concentración y electrodeposición. En la etapa de purificación/pre-concentración el indio es separado de los interferentes a través de procesos de extracción. Los más usados son la extracción en fase sólida (Adhikari et al., 2012; Hasegawa et al., 2013) y la extracción por

solventes (Yang et al., 2013; Yin et al., 2014); debido a que estas presentan las mejores recuperaciones de indio, hasta 99 % (Ju et al., 2014; Kang et al., 2011; Virolainen et al., 2011; Yang et al., 2013) cuando fuentes secundarias, con bajas concentraciones de indio, son utilizadas.

La ES ha sido ampliamente utilizadas en la separación de metales de interés en la hidrometalurgia, pues ella permite el uso de diferentes solventes orgánicos y extractantes, recuperación de metales a partir de matrices con bajas concentraciones del metal de interés, además de la posibilidad de automatización. Estas características lo tornan eficiente en relación a la separación y viable económicamente. Siendo por lo tanto, más atrayente para la industria metalúrgica (Hasegawa et al., 2013b; Koshimoto et al., 2011). Dentro de los solventes y extractantes mas utilizados pueden ser destacados; los solventes: n-decanol (Yang et al., 2013), tolueno (Roqai et al., 1998) queroseno (Kang et al., 2011; Virolainen et al., 2011), isoparafina (Fortes and Benedetto, 1998) y los extractantes: Ácidos carboxílicos (Adhikari et al., 2011; Mandal and Roy, 2001; Zhang et al., 2003; Zhang and Yin, 2002), derivados de ácido fosfórico (Jiang et al., 2011) (por ejemplo, ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (Gupta et al., 2004)), aminas de alta masa molar (Aher and Kuchekar, 2008; Mahamuni et al., 2009; Shilmkar et al., 2008) y oximas (Hoshino et al., 2003). La tabla 1.1 muestra algunas aplicaciones de los extractantes empleados para la separación de indio.

**Tabla 1.1.** Principales extractantes utilizados para recuperación de indio.

Extractante	Clasificación	Referencia
fosfato de terbutilo (TBP), organofosforados: ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) y (Cyanex 923), ácido diisooctilfosfinico (HDiOP)	orgánicos	(Gupta et al., 2004; Virolainen et al., 2011; Yang et al., 2013)
2-octilaminopiridina (2-OAP), n-octilanilina	aminas	(Mahamuni et al., 2009; Shilmkar et al., 2008)
cloruro (Cl <sup>-</sup> ), ioduro (I <sup>-</sup> ), Bromuro (Br <sup>-</sup> )	halógenos	(Kondo et al., 2014)
verde brillante, verde malaquita, naranja de xilenol	colorantes	(Kondo et al., 2014; Madeira et al., 2008; Martins et al., 2009)
tiocianato de amonio (NH <sub>4</sub> SCN), tricaprilmetil cloruro de amonio (Aliquat 336)	sales	(M.D. Hespanhol da Silva, 2006; Shete and Shinde, 1982; Teixeira, 2009)

A pesar de los buenos resultados obtenidos mediante la técnica de ES, el uso de este tipo de reactivos presenta algunos inconvenientes como por ejemplo: Las oximas generalmente requieren la adición de modificadores, los ácidos carboxílicos y las aminas de alta masa molar sufren formación de la emulsión y limitaciones relacionadas con la pérdida de extracción (Kondo et al., 2014). Adicionalmente en la ES generalmente se requieren grandes cantidades de disolventes que en muchos casos suelen ser cancerígenos, tóxicos y/o inflamables (M.D. Hespanhol da Silva, 2006), lo que hace que a ES no se les considere como parte de la química verde (Spietelun et al., 2013).

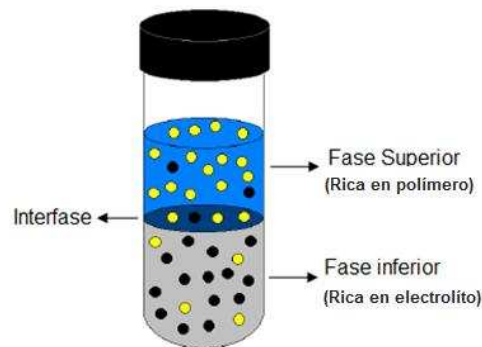
Conociendo la necesidad de procesos más limpios de separación, menos agresivos con el medio ambiente y perjudiciales para la salud; deben ser desarrollados procesos de separación sustentables tanto ambientalmente como económicamente. En este sentido el sistema acuoso bifásico (SAB) es atractivo, pues los SAB son constituidos mayoritariamente por agua, macromoléculas biodegradables y electrolitos, siendo que estos componentes son de bajo costo y además de esto, pueden ser reaprovechados para un nuevo proceso de extracción.

### **1.3. SISTEMA ACUOSO BIFÁSICO**

El SAB pueden ser formado espontáneamente cuando se mezclan dos soluciones acuosas de polímeros químicamente diferentes (Madeira et al., 2013), dos soluciones acuosas de electrolitos diferentes (Freire et al., 2012) o por la mixtura de una solución acuosa de un polímero y un electrolito (de Lemos et al., 2011), en determinadas condiciones termodinámicas de temperatura, presión y concentración de los componentes (Madeira et al., 2008). Puesto que son justamente estas variables las que definirán si el sistema resultante se encontrará homogéneo o bifásico (Martins et al., 2009).

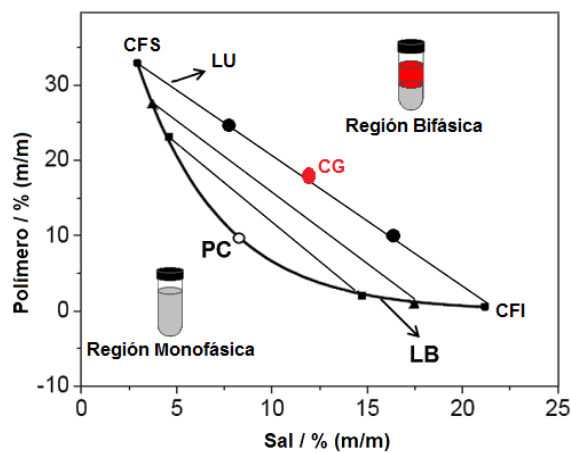
Cuando un SAB es formado por la mezcla de polímero, electrolito y agua en condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición específicas; típicamente se observa, que aunque las dos fases contienen los tres constituyentes, una de las fases formadas es rica en polímero y pobre en electrolito, en cuanto que la otra es rica en electrolito y pobre en polímero;

siendo que en las dos, el componente mayoritario es el agua. Normalmente estas composiciones son expresadas en términos de porcentaje masa/masa, % (m/m) (Silva et al., 2006) y los sistemas presentan una clara frontera interfacial que separa las dos fases inmiscibles. La Figura 1.1 es un esquema representativo de un sistema acuoso bifásico.



**Figura 1.1.** Representación de un Sistema Acuoso Bifásico formado por un polímero, electrolito y agua (Teixeiras, 2009).

Generalmente, las composiciones químicas de las dos fases que se encuentran en equilibrio termodinámico son representadas en un diagrama de fases como el mostrado en la Figura 1.2 En estos, los datos de equilibrio presentados están relacionados con la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, siendo una herramienta indispensable para estudiar y comprender los factores que dirigen la partición de cualquier tipo de analito en un SAB (Silva et al., 2006).



**Figura 1.2.** Diagrama de fase de un SAB formado por la mezcla de un polímero y una sal, expresado en coordenadas rectangulares (Teixeiras, 2009); *composición de la fase superior (CFS), composición de la fase inferior (CFI), composición global (CG), Línea binodal (LB), Línea de unión (LU), punto crítico (PC).*

En el diagrama mostrado en la Figura 1.2, los ejes indican las concentraciones tanto del electrolito (abscisas) como del polímero (ordenadas), que se encuentran presentes en el sistema; también es posible obtener del mismo gráfico, las composiciones globales (CG) en las cuales el sistema se encuentra monofásico (homogéneo) o bifásico (heterogéneo), siendo que estas dos regiones están separadas por la línea binodal (LB). La posición de la LB depende tanto de la naturaleza química del electrolito y el polímero así como de su masa molar, también de la temperatura del sistema y el pH del medio (Martins et al., 2009).

Otra información suministrada por los diagramas de fases, son las líneas de unión (LU). Con ellas es posible determinar para cualquier CG, las composiciones de las dos fases en equilibrio mostradas en la Figura 1.2, como los puntos composición de la fase superior (CFS) y composición de la fase Inferior (CFI) (Silva et al., 2006).

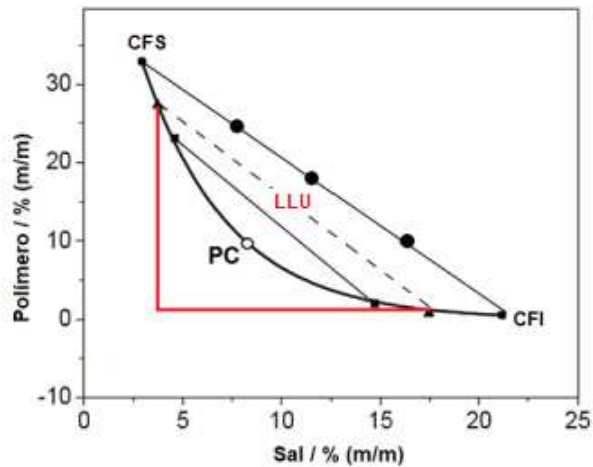
Por otro lado, obtener estas líneas de unión es de gran importancia puesto que la mezcla de cualquier CG, representada por puntos en el diagrama de fases sobre la misma LU, lleva a la obtención de fases inferiores con propiedades termodinámicas intensivas idénticas como ejemplo composición, densidad, viscosidad, etc. Y como consecuencia de ello, propiedades termodinámicas extensivas diferentes como volumen, masa, etc. De igual forma ocurre con las fases superiores (Silva and Loh, 2006).

Un parámetro termodinámico que frecuentemente es empleado para cuantificar las diferencias de las propiedades intensivas entre las fases en equilibrio, es la longitud de la línea de unión (LLU). Este parámetro es calculado en función de las diferencias de concentraciones de los componentes en cada fase, de acuerdo a la ecuación 1.

$$LLU = \left[ (C_P^{FS} - C_P^{FI})^2 + (C_S^{FS} - C_S^{FI})^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

En qué  $C_P^{FS}$  y  $C_P^{FI}$  son las concentraciones de polímero en la fase superior e inferior respectivamente y  $C_S^{FS}$  e  $C_S^{FI}$  son las concentraciones de electrolito en la fase superior e inferior respectivamente, todas las concentraciones son expresadas convencionalmente en % (m/m).

Gráficamente, esta LLU no es más que el cálculo de la hipotenusa de un triángulo rectángulo formado por las concentración de polímero y electrolito tanto en la fase superior e inferior, como puede verse claramente en la Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Longitud de la línea de unión (LLU) en un diagrama de fases, expresado en coordenadas rectangular (Teixeiras, 2009); *composición de la fase superior(CFS), composición de la fase inferior(CFI), punto crítico(PC).*

A medida que aumenta el valor de la LLU, mayor es la diferencia entre las propiedades termodinámicas intensivas de la fase superior e inferior, este parámetro es una de las herramientas claves para el desarrollo de procesos de extracción (Silva et al., 2006).

Por otra parte, la disminución sucesiva de LLU conduce al punto crítico (PC). Cuando las concentraciones de las fases del sistema se aproximan a este punto, las diferencias entre las propiedades termodinámicas disminuyen hasta ser teóricamente iguales, existiendo simultáneamente el estado homogéneo y heterogéneo del sistema (Silva and Loh, 2006).

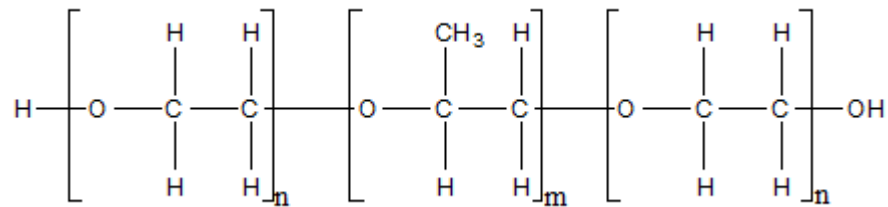
#### **1.4. APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS ACUOSOS BIFÁSICOS EN LA EXTRACCIÓN DE METALES**

A pesar que los sistemas acuosos bifásicos fueron aplicados para la extracción de diferentes analitos desde finales de la década de los 50's (Albertsson, 1956; de Lemos et al., 2011; Everberg, 2006; Santesson, 2004; Shahriari, 2010) solo hasta mediados de los años 80's fueron aplicados para la extracción de iones metálicos por Zvarova y colaboradores (Zvarova, 1984), donde los autores descubrieron que era necesaria la presencia de un extractante para lograr la extracción del metal. En este trabajo pionero no fueron estudiados los parámetros que influenciaron la partición de los analitos, como por ejemplo: temperatura, composición del sistema, masa molar del polímero, naturaleza del electrolito, entre otras. Estos estudios fueron realizados posteriormente en los trabajos desarrollados por Rogers y colaboradores (Rogers, 1993; Rogers, 1996).

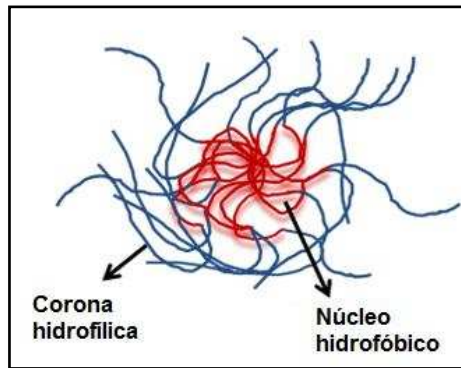
En los trabajos relatados hasta entonces, eran utilizados apenas extractantes hidrofílicos, una vez que los SAB utilizados eran constituidos por macromoléculas de carácter más hidrofílico como por ejemplo el poli (óxido de etileno) (PEO). Esto caracterizaba que el SAB tenía limitaciones para extraer metales. Esta limitación fue superada cuando Rodrigues y colaboradores en 2008 (Rodrigues et al., 2008b) mostraron que la utilización de copolímeros tribloque como formadores de SAB permitía el uso de extractantes escasamente solubles en agua (de Lemos et al., 2011).

El uso de SAB constituidos por copolímeros tribloque torna posible el uso de extractantes hidrofóbicos y al mismo tiempo la extracción de

compuesto hidrofóbicos, pues los copolímeros tribloque son formados por tres bloques de polímero poli(óxido de etileno)<sub>n</sub>-poli(óxido de propileno)<sub>m</sub>-poli(óxido de etileno)<sub>n</sub>, (EO)<sub>n</sub>-(PO)<sub>m</sub>-(EO)<sub>n</sub>, que le confiere entonces un carácter anfifílico como es mostrado en la siguiente formula estructural.



Así, los copolímeros tribloque tienen la capacidad de agregarse formando micelas en solución acuosa cuando se encuentran en condiciones específicas de presión, temperatura y concentración. En estos agregados, se crea un núcleo predominantemente hidrofóbico formado por las unidades de PO, rodeado por una corona hidrofílica constituida por unidades EO.



**Figura 1.4.** Esquema representativo de una micela de PEO-PPO-PEO

Siendo que este núcleo, es capaz de solubilizar compuestos hidrofóbicos, como por ejemplo extractantes poco solubles en agua y sus

complejos metálicos hidrofóbicos; ampliando entonces las aplicaciones de los sistemas acuosos bifásicos (Rodrigues et al., 2008a).

## REFERENCIAS

- Adhikari, B.B.; Gurung, M.; Kawakita, H.; Ohto, K. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 71(3-4), **2011**, 479-487.
- Adhikari, B.B.; Gurung, M.; Kawakita, H.; Ohto, K. *Chem. Eng. Sci.* 78, **2012**, 144-154.
- Aher, H.R.; Kuchekar, S.R., *J. Chem. Technol.* 15(4), **2008**, 403-408.
- Albertsson, P.A. *Nature* 177(4513), **1956**, 771-774.
- Alguacil, F.J. *Hydrometallurgy* 51(1), **1999**, 97-102.
- Bailar, J.C.; Emeleus, H.J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A.F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Oxford, **1973**.
- Cornelis K C.S.H. *Manual de mineralogía* J.D. Dana, New York, **1997**.
- Cortina, J.L.; Meinhardt, E.; Roijals, O.; Marti, V. *React. and Funct. Polym.* 36(2), **1998**, 149-165
- Chancerel, P.; Rotter, V.S.; Ueberschaar, M.; Marwede, M.; Nissen, N.F.; Lang, K.D. *Waste Manage. Res.* 31(10), **2013**, 3-16.
- David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, National Institute of Standards and Technology Boca Raton, FL, **2005**.
- de Lemos, L.R.; Patricio, P. D.; Rodrigues, G.D.; de Carvalho, R.M.M.; da Silva, M.C.H.; da Silva, L.H.M.; *Fluid Phase Equilib.* 305(1), **2011**, 19-24.
- Dell'Olio, F.; Tatoli, T.; Ciminelli, C.; Armenise, M.N. *J. Eur. Opt. Soc.* 9, **2014**, 14.
- Everberg, H.C.J.; Henderson, P.; Jergil, B.; Tjerneld F.; Ramírez, I. B. R. *J. Chromatogr. A* 1118, **2006**, 244-252.
- Flick, A.; *Stahl Eisen.* (133)11, **2013**, s89.
- Fortes, M.C.B.; Benedetto, J.S. *Miner. Eng.* 11(5), **1998**, 447-451.
- Freire, M.G.; Cláudio, A.F.; Araújo, J.M.; Coutinho, J.A.; Marrucho, I.M.; Canongia, L.J.N.; Rebelo, L.P. *Chem. Soc. Rev.* 41(14), **2012**, 4966-4995.
- Guerriero, R.; Meregalli, L.; Zhang, X. *Hydrometallurgy* 20(1), **1988**, 109-120.
- Gupta, B.; Deep, A.; Malik, P. *Anal. Chim. Acta* 513(2), **2004**, 463-471.

Hasegawa, H.; Rahman, I.M.M.; Egawa, W.; Sawai, H.; Begum, Z.A.; Maki, T.; Mizutani, S. *Microchem J.* 106(0), **2013**, 289-294.

Hasegawa, H.; Rahman, I.M.M.; Umehara, Y.; Sawai, H.; Maki, T.; Furusho, Y.; Mizutani, S. *Microchem J.* 110, **2013**, 133-139.

Horsthuis, W.H.G. *Thin Solid Films* 137(2), **1986**, 185-192

Hoshino, H.; Ohashi, A.; Ohashi, K., *Bunseki Kagaku* 52(9);, **2003**, 775-780.

Jiang, J.; Liang, D.; Zhong, Q. *Hydrometallurgy* 106(3-4), **2011**, 165-169.

Ju, S.H.; Peng, P.; Wei, Y.Q.; Xu, L.; Guo, S.H.; Zhan, L.B.; Zhang, L.B.; Dai, L.Q. *Green Process. Synth.* 3(1), **2014**, 63-68.

Kang, H.N.; Lee, J.; Kim, J.Y. *Hydrometallurgy* 110(1-4), **2011**, 120-127.

Kato, T.; Igarashi, S.; Ishiwatari, Y.; Furukawa, M.; Yamaguchi, H. *Hydrometallurgy* 137, **2013**, 148-155.

Kishimoto, K.; Koyanagi, T. *J. Alloy. Compd.* 463(1-2), **2008**, 89-91.

Kondo, K.; Matsuoka, A.; Matsumoto, M. *Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn.* 21, **2014**, 163-171.

Koshimoto, A.; Oshima, T.; Ohto, K.; Baba, Y. *Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn.* 18, **2011**, 137-147.

Leidinger, M.O. *Procesos industriales*, Lima, **1997**.

Li, J.H.; Gao, S.; Duan, H.B.; Liu, L.L. *Waste Manage.* 29(7), **2009**, 2033-2039.

Li, Y.; Liu, Z.; Li, Q.; Liu, Z.; Zeng, L. *Hydrometallurgy*, 105(3-4), **2011**. 207-212.

Liu, J.S.; Chen, H.; Guo, Z.L.; Hu, Y.C.; Liu, C.P.; Sun, Y.Z. *Hydrometallurgy*, 82(3-4), **2006**, 137-143.

Liu, Y.; Wang, D.; Lai, J.; Ho, W.S.W.; Lee, C.; Ho, W.W. US2012224030-A1; TW201032881-A.

Hespanhol da Silva, M.D.; da Silva, L.H.M.; Paggioli, F.J.; Reis Coimbra J.S., Minim, L.A. *Quim. Nova* 26 (6), **2006**, 1332-1339

Madeira, P.P.; Bessa, A.; Teixeira, M.A.; Alves-Ribeiro, L. Aires-Barros, M.R. Rodrigues, A.E., Zaslavsky, B.Y. *J. Chromatogr. A*, 1322(0), **2013**, 97-104.

Madeira, P.P.; Teixeira, J.A.; Macedo, E.A.; Mikheeva, L.M.; Zaslavsky, B.Y. *Fluid Phase Equilib.*, 267(2), **2008**, 150-157

Mahamuni, S.V.; Kolekar, S.S.; Wadgaonkar, P.P.; Anuse, M.A. *J. Iran Chem. Soc.*, 6(1), **2009**, 200-212.

Mandal, B.; Roy, U.S. *J. Indian Chem. Soc.*, 78(4), **2001**, 208-210.

Marinho, R.S.; Silva, C.N.d.; Afonso, J.C.; Cunha, J.W.S.D.d. *J. Hazard. Mater.* 192(3), **2011**, 1155-1160.

Martins, J.P.; Mageste, A.B.; da Silva, M.D.H.; da Silva, L.H.M.; Patricio, P.D.; Coimbra, J.S.D.; Minim, L.A., *J. Chem. Eng. Data*, 54(10), **2009**, 2891-2894.

Nansai, K.; Nakajima, K.; Kagawa, S.; Kondo, Y.; Suh, S.; Shigetomi, Y.; Oshita, Y. *Environ., Sci. Technol.*, 48(3), **2014**, 1391-1400.

Ni, W.Q.; Huang, Y.; Wang, X.L.; Zhang, J.W.; Wu, K.S. *Sci. Total Environ.*, 472, **2014**, 354-362.

Osibanjo, O.; Nnorom, I.C. *Environ. Impact Assess. Rev.*, 28(2-3), **2008**, 198-213.

Park, K.-S.; Sato, W.; Grause, G.; Kameda, T.; Yoshioka, T. *Thermochim. Acta* 493(1-2), **2009**, 105-108.

Pei, Z.L.; Sun, C.; Tan, M.H.; Xiao, J.Q.; Guan, D.H.; Huang, R.F.; Wen, L.S. *J. Appl. Phys.*, 90(7), **2001**, 3432-3436.

Phipps, G.; Mikolajczak, C.; Guckes, T. *Renewable Energy Focus*, 9(4), **2008**, 56-59.

Rodrigues, G.D.; da Silva, M.D.H.; da Silva, L.H.M.; Paggioli, F.J.; Minim, L.A.; Coimbra, J.S.D. *Sep. Purif. Technol.* 62(3), **2008**, 687-693.

Rogers, R.D.B.; A. H.; Bauer, C. B. *Sep. Sci. Technol.* 28, **1993**, 1091-1126.

Rogers, R.D.Z., *J. Chromatogr. B* 680, **1996**, 231-236.

Roqai, M.C.; Goetz-Grandmont, G.J.; Brunette, J.P. *Analisis* 26(2), **1998**, 74-82.

Santesson, S.R.; I.B.R.; Viberg, P.; Jergil, B.; Nilsson, S. *Anal. Chem.* 76, **2004**, 303-308.

Schmidt, M., *Impact Assess. Rev.*, 25(5), **2005**, 505-524.

- Shahriari, S.T., V.; Vossoughi, M.; Kordi, A. A. S.; Alemzadeh, M.; Azuki, G. R. P, *Fluid Phase Equilib.*, 292, **2010**, 80-86.
- Shete, S.D.; Shinde, V.M. *Analyst*, 107(1271),**1982**, 225-230.
- Shilmar, T.N.; Kolekar, S.S.; Wadgaonkar, P.P.; Anuse, M.A., *J. Chem. Technol.* 15(3),**2008**, 291-297.
- Silva, L.H.M.d.; Loh, W. *Química Nova*, 29, 2006, 1345-1351.
- Spietelun, A.; Marcinkowski, L.; de la Guardia, M.; Namiesnik, J. *J. chromatogr. A*, 1321, **2013**, 1-13.
- Teixeiras, L.S., Equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos constituídos por copolímeros tribloco e sal em diferentes temperaturas, universidade federal de vicosá, 83, **2009**.
- Thanh, L.H.V.; Liu, J.-C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(3), **2014**, 1242-1248.
- Tolcin, A.C., Indium, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey. Reston, **2012**.
- Tolcin, A.C., Indium, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey. Reston, **2013**.
- Tolcin, A.C., Indium, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey. Reston, **2015**.
- Virolainen, S.; Ibaná, D.; Paatero, E. *Hydrometallurgy*, 107(1-2), **2011**, 56-61.
- Wang, X.; Tian, W.; Liao, M.Y.; Bando, Y.; Golberg, D. *Chem. Soc. Reviews*, 43(5), **2014**, 1400-1422.
- Wijaya, M.E.; Tezuka, T. *Appl. Energy*, 112, 2013, 981-987.
- Xu, X. J.; Zhang, Y. L.; Yekeen, T. A.; Li, Y.; Zhuang, B. R.; Huo, X. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(5), **2014**, 3540-3545.
- Yang, J.; Retegan, T.; Ekberg, C. *Hydrometallurgy*, 137, **2013**, 68-77.
- Yin, Z.; Ruan, J. L.; Guo, Y. W.; Qiao, Q.; Zhang, J. Q.; She, L. L.; Li, X. *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltda, Stafa-Zurich, pp. 37-43, **2014**.
- Zhang, L.; Yuan, Z.W.; Bi, J.; Huang, L. *Waste Manage. Res.*, 30(11), **2012**, 1160-1168.
- Zhang, X.; Yin, G.; Hu, Z. *Talanta*, 59(5), **2003**, 905-912.

- Zhang, X.Y.; Yin, G.Y. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 20(1), 2002,115-125.
- Zheng, G.N.; Xu, X. J.; Li, B.; Wu, K. S.; Yekeen, T. A.; Huo, X. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 23(1), **2013**, 67-72.
- Zvarova, T.I.S.; V. M.;Vorob´eva, G. A.; Spivakov, B. Y.; Zolotov, Y. A., *Mikrochimica Acta*, 84, **1984**, 449-458.

## **Capítulo 2**

### **2.1. ABSTRACT**

The recovery of indium from secondary sources such as e-waste: plates liquid crystal display (LCD), has been of great interest in recent years because of the high demand and insufficient metal production from natural sources. The present work was performed to recovery Indium taking as starting material LCD laptop plates. The used methodology included an acid leaching and indium extraction using for the first time aqueous two-phase system (ATPS). The used leaching process allowed to obtain a leached indium concentration of  $1086.6 \text{ mg kg}^{-1}$ . To separate indium form the other concomitant metals in the leached, sequential extractions were performed using two different ATPS. In the first extraction, L64 +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  +  $\text{H}_2\text{O}$  ATPS in tie line length (TLL) of 36.58 % (m/m), with  $326.6 \text{ mmol kg}^{-1}$  of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  as extractant, allowed the separation of Cu and Zn from In, Fe and Al. A second extraction was performed with the ATPS L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  in TLL = 32.51% (m/m) separating the In from Fe and Al. The extraction process allowed the recovery of 336.96 mg of indium per 1.00 kg of LCD. This new indium extraction process follows the principles of green chemistry, being environmentally and economically sustainable, since indium was efficiently separated from electronic waste (LCD) using ATPS, whose components are environmentally friendly.

## 2.2. RESUMEN

La recuperación de indio a partir de fuentes secundarias como desechos electrónicos: Placas de cristal líquido (LCD), ha sido de gran interés en los últimos años debido la alta demanda del metal y a la producción insuficiente a partir de fuentes naturales. El presente trabajo fue dirigido para la recuperación de indio teniendo como material de partida placas de computadores portátiles LCD. La metodología utilizada incluyó la lixiviación acida y la extracción de indio utilizando por primera vez el sistema acuoso bifásico (SAB). El proceso de lixiviación utilizado permitió obtener una concentración de indio en el lixiviado de  $1086,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Para separar indio de los demás metales concomitantes en el lixiviado, fue realizada extracción secuencial utilizando dos SAB diferentes. En la primera extracción el SAB,  $\text{L64} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , en la LLU = 36,58 % (m/m), con  $326,6 \text{ mmol kg}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  como extractante, permitió la separación de Cu y Zn de In, Fe y Al. Una segunda extracción fue realizada con el SAB,  $\text{L64} + \text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{O}$ , en la LLU = 32,51 % (m/m), separándose el In de Fe y Al. El proceso de extracción permitió la recuperación de  $336,96 \text{ mg}$  de indio por  $1,00 \text{ kg}$  de LCD. Este nuevo proceso de extracción de indio sigue los principios de la química verde, siendo sustentable tanto desde el punto de vista ambiental como económico, pues el indio fue eficientemente separado de residuos electrónicos (LCD), usando SAB, cuyos componentes son ambientalmente amigables.

## 2.3. INTRODUCCIÓN

El indio es un elemento metálico, maleable y fácilmente fundible en sus compuestos, normalmente se encuentra en estado trivalente, ya que estos son los más estables (David R. ed. Lide, 2005). El indio no presenta minerales propios, por esta razón es típicamente recuperado como un subproducto de las operaciones de procesamiento de otros metales como zinc, obtenido a partir de la blenda (ZnS) (Fortes and Benedetto, 1998).

En los últimos años la demanda por indio y sus compuestos ha sido cada vez mayor debido a las múltiples aplicaciones de este metal en el campo electrónico (Dell'Olio et al., 2014; Goyal et al., 2006). La aplicación más importante en la actualidad, es como película de óxido de indio y estaño (ITO) en las pantallas de cristal líquido (LCD) (Tolcin, 2013); estas películas se componen de 90% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10% de  $\text{SnO}_2$  (Li et al., 2009).

Yang y colaboradores publicaron en 2013 la concentración de los diferentes metales obtenidos de las placas LCD por lixiviación con agua regia, utilizando una proporción sólido/líquido (S/L) de 0,1 g/ml; (Tabla 2.1). Adicionalmente estos autores describen las posibles causas en las variaciones de estos valores, por ejemplo: Falta de homogeneidad de las muestras inherentes a cada fabricante o pérdidas/ contaminación de la muestra durante la preparación de la misma (Yang et al., 2013).

**Tabla 2.1.** Concentración de metales en agua regia después de lixiviación de vidrios LCD, relación Sólido/líquido (S/L) 0,1 g mL<sup>-1</sup> (Yang et al., 2013)

Elemento	Concentración / mg L <sup>-1</sup>
Ag	0,4 ± 0,3
Al	42 ± 35
Co	0,4 ± 0,1
Cr	0,4 ± 0,1
Cu	10 ± 7
Fe	27 ± 0,22
In	20 ± 5
Mg	0,6 ± 0,1
Mn	0,2 ± 0,1
Ni	1,7 ± 0,4
Sn	2,0 ± 0,3
Zn	14 ± 10

El aumento en la demanda de indio, ha llevado al desarrollo de métodos de extracción más eficientes para separar indio de otros metales, a partir de fuentes primarias, como minerales de zinc (ZnS). Fuentes secundaria son consideradas como fuentes alternativas estratégicas, evitando así la degradación del medio ambiente y generando valor agregado a los residuos de indio.

Las fuentes secundarias de indio son los propios desechos de la industria productora de LCD (Virolainen *et al.*, 2011), así como el reciclaje de las pantallas LCD al final de su vida útil (Kato *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013). A pesar de que las fuentes secundarias tienen bajas concentraciones de indio, su recuperación es viable ambientalmente y económicamente debido a su alto valor de comercialización (Li et al., 2011), además de la ganancia ambiental que esto genera.

El desarrollo de métodos de separación, que permiten buenas recuperaciones (principalmente cuando el metal de interés se encuentra en pequeñas cantidades), que sean económicamente viables y sustentables, desde el punto de vista ambiental; son de suma importancia para suplir la demanda actual de indio.

Entre los métodos reportados para la recuperación de indio se encuentra el uso de resinas funcionalizadas (Fortes et al., 2003; Liu et al., 2006), resinas de intercambio iónico (Marinho et al., 2011), membrana de soporte líquido (Kondo and Matsumoto, 1998; Teramoto et al., 1993), y cromatografía (Aher and Kuchekar, 2008; Mandal and Roy, 2001). Que presentan como desventajas, la rápida disminución de la capacidad de extracción o retención; reduciendo así, el número de ciclos de utilización de los sistemas de recuperación con buena eficiencia. Otro método utilizado para esta finalidad es la extracción por solvente (ES) (Virolainen et al., 2011).

A pesar de los diversos métodos desarrollados para la recuperación de indio, es la ES, el método más ampliamente utilizado para esta finalidad. Este permite el uso de diversos solventes y extractantes ampliando la posibilidad de modular el sistema, para conseguir una extracción relativamente selectiva del metal.

Las primeras investigaciones realizadas aplicando extracción por solvente para recuperación de indio se realizaron en los años 60's (Golinski, 1967; Paiva, 2001). Desde entonces se han publicado diversos artículos sobre el uso de la extracción por solvente para la recuperación de indio (Alguacil, 1999; Brunette et al., 1979; Fortes and Benedetto, 1998; Virolainen

et al., 2011; Yang et al., 2013). Varios tipos de extractante se han utilizado en la extracción de indio incluyendo ácidos carboxílicos (Zhang et al., 2003), derivados de ácido fosfórico (Virolainen et al., 2011), fosfato de tributilo (Virolainen et al., 2011), óxido de trioctilfosfina (Roqai et al., 1998), metilisobutil cetona (Terashima, 2001) y compuestos quelantes como hidroxioximas (Hanusch and Krajewski) entre otros.

Sin embargo, el extractante más usado es el bis(2-etilhexil)fosfato conocido también como ácido bis(2-etilhexil)orto fosfórico(D2EHPA) (Fortes and Benedetto, 1998; Lee et al., 2002; Naik and Dhadke, 1999; Nishihama et al., 1999; Virolainen et al., 2011). Este extractante tiene una alta capacidad de carga para el indio y buena selectividad para el indio sobre muchos otros iones metálicos tales como hierro (Nishihama et al., 1999), galio (Iyer and Dhadke, 2001) y zinc (Lee et al., 2002). Su efectividad como extractante es tan alta que algunos derivados del ácido fosfórico han sido patentados y son comercializados bajo la marca Cyanex. Diversos estudios han sido reportados haciendo uso de este tipo de extractante, por ejemplo Cyanex 925 (Iyer and Dhadke, 2001), Cyanex 923 (Gupta et al., 2004), Cyanex 301 (Avila-Rodriguez et al., 1998); estos extractantes funcionan ya sea por mecanismos de quelación o solvatación.

Fortes and Benedetto, 1998 describen en su trabajo la recuperación de indio usando extracción por solvente y D2EHPA, a partir de una solución artificial que tiene concentraciones similares a un licor de desecho del proceso de refinado de zinc ( $500 \text{ mg L}^{-1}$  de In y  $2500 \text{ mg L}^{-1}$  de hierro). En este método el hierro es inicialmente reducido y posteriormente se utiliza

D2EHPA, en isoparafina en la etapa de extracción, para obtener cerca de 90 % de extracción de indio con impurezas de hierro menores de 3 %. Tang *et al.*, en 2006 desarrollaron un método de recuperación de indio utilizando D2EHPA, omitiendo la etapa de eliminación de hierro, debido a la utilización de hierro y parte del zinc presentes en la solución, para la preparación directa de ferritas de Mn-Zn de alta calidad, consiguiendo una recuperación de indio del 95 %. Sin embargo, la información de estos métodos se encuentra limitada, ya que en su mayoría son registradas como patentes (Tang et al., 2006).

A pesar de los buenos resultados obtenidos en la recuperación de indio con estos extractantes, ellos son nocivos para la salud (Xu et al., 2003). Adicionalmente, la ES normalmente requiere grandes cantidades disolventes orgánicos que a su vez, pueden ser cancerígenos, tóxicos y/o inflamables (Silva et al., 2006). Por tanto, estos métodos de extracción no se encuadran dentro de los principios de la química verde (Machado, 2011; Spietelun et al., 2013).

Una alternativa para la recuperación de indio más limpia, menos agresiva con el medio ambiente y perjudicial para la salud; es el sistema acuoso bifásico (SAB). El SAB es constituido por polímeros biodegradables y electrolitos que pueden ser recuperados, adicionalmente el componente mayoritario es agua (M.D. Hespanhol da Silva, 2006).

El SAB se origina en condiciones termodinámicas específicas, cuando se combinan dos soluciones acuosas de macromoléculas químicamente

diferentes (Madeira et al., 2013), una macromolécula y un electrolito (Rodrigues et al., 2009) o dos electrolitos (Freire et al., 2012).

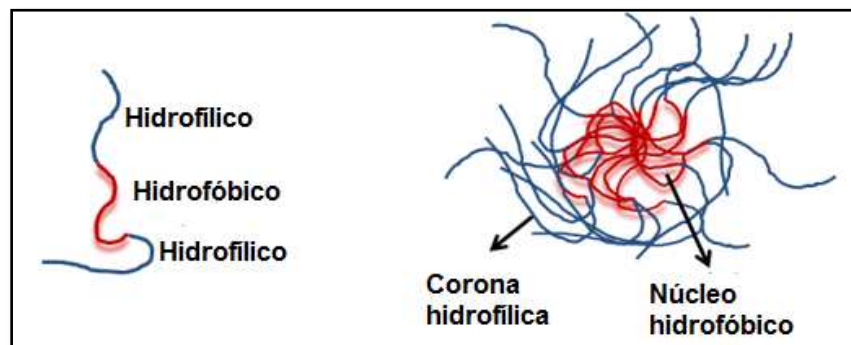
En el SAB formado por macromolécula y electrolito, la separación de fases da lugar a una fase rica en macromolécula y otra rica en electrolito, siendo que en las dos fases el componente mayoritario es agua. Haciendo del SAB, un sistema de separación sustentable económicamente y ambientalmente, pues además de ser constituido preponderantemente por agua, sus componentes pueden ser reciclados, y son de bajo costo, no forma emulsiones estables, son de fácil manipulación (no necesitando de mano de obra especializada para la extracción de metales a grande escala). Es fácilmente extrapolado a escala industrial, pues el proceso de separación en pequeña y gran escala se dará de la misma forma (Patrício et al., 2011a).

El SAB se han utilizado para la separación, purificación, pre-concentración y determinación de biomoléculas (Ferreira et al., 2007; Padilha et al., 2012), tintes (Mageste et al., 2009; Mageste et al., 2012) y fenoles (Rodrigues et al., 2011). Sin embargo, es todavía insipiente el uso de este sistema para la extracción de iones metálicos (Lacerda et al., 2009; Rodrigues et al., 2008).

Esto porque solamente en 1984 se publicó uno de los primeros trabajos particionado iones metálicos en SAB (Zvarova et al., 1984). Durante los años 90's Rogers *et al.*, expusieron en sus trabajos la influencia de algunos parámetros termodinámicos que influenciaban en la partición de los iones metálicos en los SAB, como por ejemplo; la temperatura, composición del sistema y naturaleza de la macromolécula y el electrolito (Rogers and

Griffin, 1998; Rogers, 1993). Sin embargo, solo hasta las investigaciones de Rodrigues *et al.* 2008, sobre la formación de SAB con copolímero tribloque, se descubrió la posibilidad del uso de extractantes hidrofóbicos para la extracción de metales, abriendo el campo de las aplicaciones del SAB para la recuperación de diferentes metales a partir de diversas matrices (Lacerda *et al.*, 2009; Patricio *et al.*, 2011b; Rodrigues *et al.*, 2013).

Los copolímeros tribloque son polímeros constituidos por tres bloques de monómeros, por ejemplo un segmento de oxido de propileno (PO) y dos segmentos de oxido de etileno (EO), distribuidos como  $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ . La ubicación de estos segmentos, permite que los copolímeros tribloque en solución y bajo ciertas condiciones específicas de temperatura y composición, se agreguen; formando una estructura micelar, que posee un interior hidrofóbico; formado por las unidades de PO, rodeado por una corona hidrofílica formada por las unidades de EO (J.H. Ma, 2007). De esta forma los núcleos hidrofóbicos de las micelas, son capaces de solubilizar compuestos hidrofóbicos y sus complejos metálicos.



**Figura 2.1.** Representación de un copolímero tribloque y su agregado micelar

Hasta el momento no ha habido informes sobre la aplicación de SAB para el reciclaje de indio a partir de placas LCD. Por lo tanto el objetivo de este trabajo fue investigar las condiciones experimentales apropiadas para la recuperación de indio utilizando SAB. Para ello se investigaron parámetros típicos del SAB como naturaleza y composición de las especies formadoras del SAB (macromoléculas L64 o PEO1500), electrolitos ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NaSCN}$  o  $\text{KSCN}$ ), longitud de la línea de unión, pH del medio, adición de diferentes extractantes (verde brillante, verde malaquita, halogenuros o tiocianato de amonio).

## **2.4. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.4.1. Reactivos y materiales**

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y usados sin purificación adicional. Las macromoléculas utilizadas fueron: poli(óxido de etileno)<sub>13</sub>-poli(óxido de propileno)<sub>30</sub>-poli(óxido de etileno)<sub>13</sub>, denominado (EO)<sub>13</sub>-(PO)<sub>30</sub>-(EO)<sub>13</sub> o L64, con una masa molar media de  $2900 \text{ g mol}^{-1}$  y 40 % de EO; poli(óxido de etileno) de masa molar media igual a  $1500 \text{ g mol}^{-1}$ , denominado PEO1500. El L64, PEO1500, acetato de indio,  $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  99.99 %, zinc granular, cobre en polvo, hierro en hojuelas y aluminio en alambre fueron adquiridos de Aldrich® Chemistry (USA). Los reactivos tiocianato de potasio ( $\text{KSCN}$ ), tiocianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), tiocianato de sodio ( $\text{NaSCN}$ ), sulfato de litio monohidratado ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), citrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido sulfúrico

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y hidróxido de sodio (NaOH) fueron obtenidos de Vetec Química Fina (Brasil).

### **2.4.2. Equipos**

Un desionizador Millipore, modelo Milli-Q fue utilizado para la obtención del agua desionizada utilizada para la preparación de las soluciones y diluciones necesarias. Las medidas de pH fueron realizadas utilizando un pH-metro (Metrohm, modelo 827) dotado con electrodo de vidrio. Los experimentos fueron realizados en una balanza analítica (Shimadzu, modelo AY 220) con incertidumbre de  $\pm 0,0001$  g. La temperatura del SAB fue controlada a través de un baño termostático (Microquímica, modelo MQBTC 99-20) a  $(25,0 \pm 0,1)$  °C. Asimismo fue utilizada una centrífuga (ThermoScientific, modelo Heraeus Megafuge 11R) para acelerar la separación de fases. La concentración de los metales fue determinada por medio de un espectrómetro de absorción atómica con llama (FAAS-VARIAN, modelo AA240) y un espectrómetro de emisión atómica con plasma generado por microondas (MP-AES - Agilent Technologies Inc., modelo 4100). Las condiciones instrumentales utilizadas en la cuantificación de los metales en el FAAS y MP-AES son descritas en las Tabla 2.2 y 2.3.

Durante la etapa de limpieza de los módulos LCD fueron utilizados un baño ultrasónico de 40 kHz (UNIQUE, modelo USC-1600) para la eliminación de material orgánico, se midieron los cambios de absorbancia para comprobar el efecto de la limpieza usando un espectrofotómetro de absorción molecular en la región del ultravioleta-visible, EAM-UV/vis,

(Shimadzu, modelo UV-2550).

**Tabla 2.2.** Condiciones operacionales del FAAS para la determinación de los metales en el SAB.

Elemento	Longitud de onda / nm	Corriente de la lámpara / mA	Resolución espectral / nm	Composición de la llama aire/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / L min <sup>-1</sup>
Cu	324,8	4,0	0,5	3,50/1,50
Fe	248,3	5,0	0,2	3,50/1,50
In	303,9	5,0	0,5	3,50/1,50
Zn	213,9	5,0	1,0	3,50/1,50

**Tabla 2.3.** Condiciones operacionales del MP- AES para la determinación de los metales en el SAB

Elemento	Longitud de onda / nm	Posición de la ventana	Presión del nebulizador
Al	396,2	-10	80
Cu	327,4	40	240
Fe	259,9	80	80
In	451,3	-30	80
Zn	213,9	70	240

### 2.4.3. Preparación y composición del SAB

El pH del agua utilizada para preparar los SAB fue ajustada para el valor deseado (1,0; 6,0 o 12,0) utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5,46 mol L<sup>-1</sup>), HCl (3,62 mol L<sup>-1</sup>) o NaOH (7,5 mol L<sup>-1</sup>). Inicialmente fueron preparadas soluciones stock de L64, o PEO1500 y de los electrolitos (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, KSCN, NaSCN o NH<sub>4</sub>SCN) en concentraciones específicas, de

tal forma que al mezclar una solución stock de una macromolécula con una solución stock de un electrolito, produjeran un SAB con las composiciones deseadas, descritas en la Tabla 2.4 (Andrade, 2011). Las soluciones stock de macromolécula y electrolito fueron utilizadas para preparar las soluciones de metal y extractante, como será mostrado en el siguiente apartado. Posterior a la mixtura de las soluciones stock de macromolécula y electrolito en un tubo de centrifuga de 50 mL, el tubo fue agitado manualmente, centrifugado a 6077 g por 30 min y mantenido en un baño termostático a  $(25,0 \pm 0,1)$  °C por 24 h. Después de periodo, las fases del SAB fueron recogidas y separadas, siendo una fase rica en macromolécula (FRM) y la otra fase rica en electrolito (FRE).

**Tabla 2.4.** Concentración de los componentes en los SAB y longitudes de líneas de unión (LLU) para la extracción de indio (Andrade, 2011).

SAB	LLU / %(m/m)	Composición del SAB					
		Global / % (m/m)		FS / % (m/m)		FI / % (m/m)	
		Polímero	Sal	Polímero	Sal	Polímero	Sal
PEO1500+Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	34,97	22,89	10,50	39,18	4,15	6,60	16,85
PEO1500+KSCN+H <sub>2</sub> O	44,39	21,89	41,72	43,38	36,17	0,40	47,27
L64+ Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	35,64	18,17	6,76	35,77	4,01	0,56	9,50
L64+NaSCN +H <sub>2</sub> O	34,93	17,85	27,02	33,80	22,76	0,05	34,93
L64+KSCN+H <sub>2</sub> O	34,17	17,61	25,58	33,35	21,97	0,05	34,17
L64+KSCN+H <sub>2</sub> O	43,64	21,04	29,58	42,03	23,62	0,05	35,54
L64+NH <sub>4</sub> SCN+H <sub>2</sub> O	32,51	18,14	28,48	1,27	31,54	33,26	32,51
L64+ Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> +H <sub>2</sub> O	36,58	19,22	7,07	37,15	3,47	1,28	10,66

#### 2.4.4. Extracción de metales

La FRM obtenida en el ítem 2.4.3, fue utilizada como solvente para preparar las soluciones de los metales estudiados, en las concentraciones necesarias de 0,110 a 0,650 mmol kg<sup>-1</sup> de indio. Por otro lado, la FRE también obtenida en el ítem 2.4.3., fue utilizada como solvente para preparar las soluciones de los extractantes estudiados. Los extractantes fueron Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, verde brillante o verde malaquita en concentraciones de 0,500 a 10,8 mmol kg<sup>-1</sup> o NH<sub>4</sub>SCN en concentraciones de 13,1 a 104 mmol kg<sup>-1</sup>.

En un tubo de centrifuga fueron mezclados 2,00 g de solución conteniendo el metal con 2,00 g de solución conteniendo el extractante, el tubo fue agitado manualmente por tres minutos, centrifugado 20257 g durante 10 minutos a 25 °C, posteriormente fue dejado en una baño termostático (25,0 ± 0,1) °C por 10 minutos. Finalmente alícuotas de la FRM fueron colectadas y diluidas adecuadamente para la determinación las concentraciones de metal por FAAS o por MP-AES. Todos los experimentos fueron hechos por triplicado y los cálculos de los porcentajes de extracción (%E) fueron realizados usando la ecuación 1.

$$\%E = \frac{(n_{M^{x+}})_{FRM}}{(n_{M^{x+}})_T} \times 100 \quad (1)$$

Donde  $(n_{M^{x+}})_{FRM}$  es la cantidad de sustancia el ion metálico en la FRM y  $(n_{M^{x+}})_T$  es la cantidad de sustancia del ion metálico en todo el sistema.

#### **2.4.5. Tratamiento de la muestra de LCD**

Los computadores portátiles con pantallas LCD fueron colectados de la división de patrimonio de la Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

El procedimiento de preparación de las muestras fue adaptado de los trabajos de Li et al., 2009; y Virolainen et al., 2011, como sigue: Las pantallas fueron desmontadas manualmente y las placas de LCD, que contenían ITO, fueron separadas. Las otras partes de las pantallas fueron descartadas (marco, cables, circuitos electrónicos etc.).

Las placas de LCD fueron quebradas en pedazos de 3 a 5 cm y lavadas con una solución de limpieza. En un beacker de 600 mL se mezclaron las placas de LCD quebradas con 400 mL de detergente-agua 1:49 % (v/v), en seguida se dejó en un baño ultrasónico por 10 minutos. La solución de limpieza fue cambiada 3 veces y cada una de ellas fue recogida y analizada en el EAM-UV/vis para asegurar que toda la materia orgánica impregnada habría sido removida.

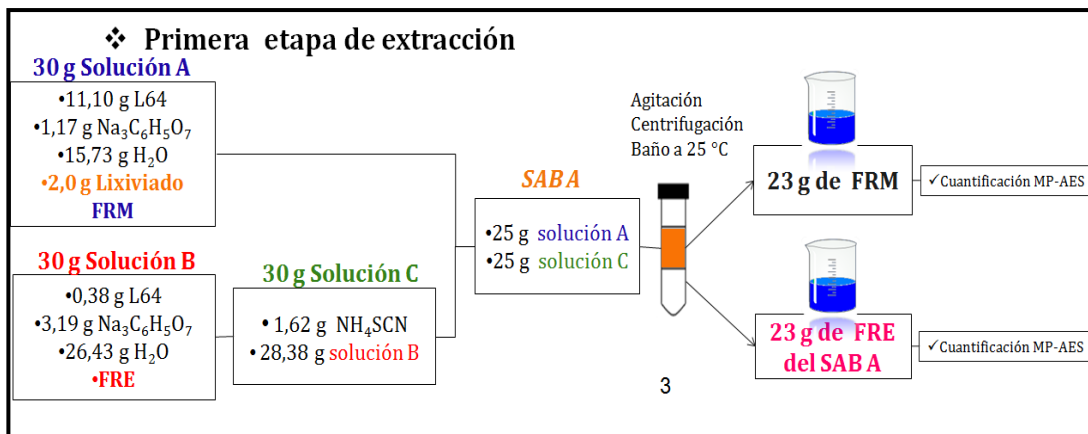
Posteriormente las placas fueron dejadas en una estufa a 70°C por 6 horas, después de este periodo las placas LCD fueron triturados manualmente en un mortero. Después del procedimiento de limpieza fueron obtenidos 350 g de material triturado y seco, que fue dividido en 10 porciones de 35 g. Para a lixiviación de indio se adicionó en un beacker de teflón de 600 mL; 35 g de LCD triturado y seco (primera porción de LCD) y 120 mL de

HCl 1,5 M. La muestra se dejó a 70°C en agitación por 2 horas, enseguida se filtró el material. Al filtrado obtenido se adicionó la segunda porción de 35 g de LCD triturado y seco. El procedimiento de lixiviación fue nuevamente repetido obteniéndose un segundo filtrado. A este fue adicionada la tercera porción de LCD y así sucesivamente la lixiviación fue siendo realizada hasta que la decima porción de LCD fue adicionada al noveno filtrado y una última lixiviación fue realizada, obteniendo finalmente el decimo y último filtrado que denominaremos "Lixiviado"; 117g en total. El lixiviado fue analizado por FAAS y por MP-AES para la cuantificación de zinc, cobre, aluminio, hierro e indio.

#### **2.4.6. Recuperación de indio de la muestra de LCD utilizando**

##### **SAB**

La recuperación de indio a partir del lixiviado obtenido en el ítem 2.4.5 fue realizada en dos etapas, utilizando dos SAB diferentes, que denominaremos "SAB A" y "SAB B". En la primera etapa de recuperación se utilizó el sistema  $L64 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O$  (SAB A) y en la segunda el sistema  $L64 + NH_4SCN + H_2O$  (SAB B).



**Figura 2.2.** Esquema de procedimientos de la primera etapa de extracción.

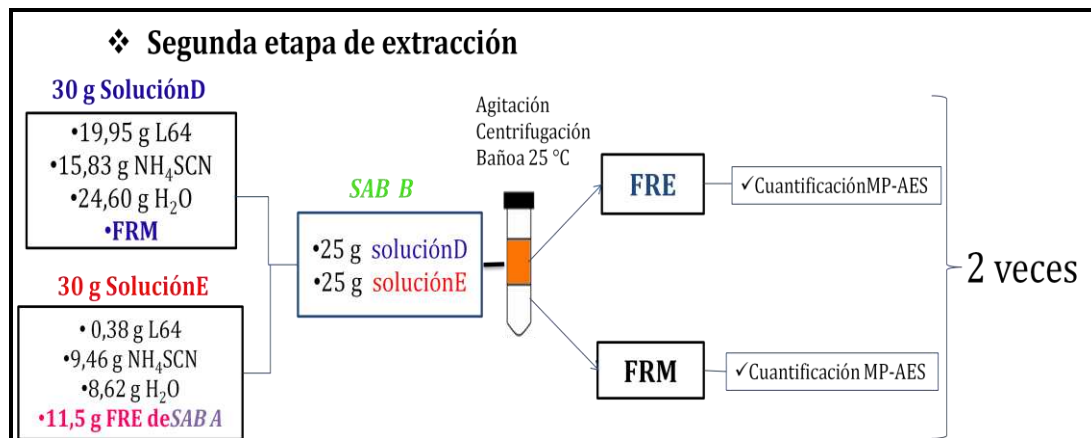
Para la primera etapa de la recuperación de indio, fueron preparadas separadamente 30,0 g de dos soluciones acuosas: Una con composición igual a FRM y la otra con composición igual FRE del SAB A en la LLU=36,58 % (m/m). Para la preparación de la solución con composición igual a la FRM fueron adicionados en un beacker de 50 mL 11,10 g de L64, 1,17 g  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 2,00 g de lixiviado y 15,73g de  $\text{H}_2\text{O}$  (*solución A*). Para la preparación de la solución con composición igual a la FRE fueron adicionados a otro beacker 0,38 g de L64, 3,19 g de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  y 26,43 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (*solución B*).

30,0 g de una solución 700 mmol  $\text{kg}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  fue preparada pesando 1,62 g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  y completando con la solución B (*solución C*).

Finalmente para la primera etapa de la recuperación se mezcló en un tubo de centrifuga de 50 mL, 25,0 g da *solución A* con 25,0 g da *solución C*. El tubo fue agitado manualmente por tres minutos, centrifugado a 6077 g durante 10 minutos a 25 °C, posteriormente fue dejado en una baño termostático a  $(25,0 \pm 0,1)$  °C por 10 minutos, obteniéndose dos fases claras.

23,0 g de cada fase, FRM y FRE del *SAB A* fueron recogidas y dejadas en recipientes separados en un baño termostático a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

Alícuotas apropiadas de la FRM y FRE del *SAB A* fueron diluidas adecuadamente para la determinación de las concentraciones de los metales presentes en las fases por MP-AES.



**Figura 2.3.** Esquema de procedimientos de la segunda etapa de extracción.

Para la segunda etapa de recuperación de indio, fueron preparadas 30,0 g de las dos soluciones acuosas: Una con composición igual a la FRM y la otra con composición igual a la FRE del *SAB B* en la LLU = 32,51 % (m/m). Para la preparación de la solución con composición igual a la FRM fueron adicionados en un beacker de 50 mL 19,95 g de L64, 15,83 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  y 24,60 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (*solución D*). Para la preparación de la solución con composición igual a la FRE fueron adicionados en otro beacker 0,38 g de L64, 9,46 g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 8,62 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada y 11,5 g de FRE del *SAB A* (*solución E*).

Finalmente para la segunda etapa de recuperación se tomaron dos

tubos de centrifuga de 50 mL, siendo el tubo 1, llamado *SAB B-1* y el tubo 2 llamado *SAB B-2*. En el primer tubo se adicionaron 25,0 g de la *solución D* con 25,0 g de la *solución E*. En el segundo también se adicionaron 25,0 g de *solución D* con 25,0g de la *solución E*. Los tubos fueron agitados manualmente por tres minutos, centrifugados a 6077 g durante 10 minutos a 25 °C, posteriormente fueron dejados en una baño termostático a  $(25,0 \pm 0,1)$  °C por 10 minutos, obteniéndose nuevamente dos fases claras en cada tubo.

Alícuotas apropiadas de la FRM y FRE del *SAB B-1* y del *SAB B-2* fueron recogidas separadamente y diluidas adecuadamente para la determinación de las concentraciones de los metales presentes en las fases por MP-AES.

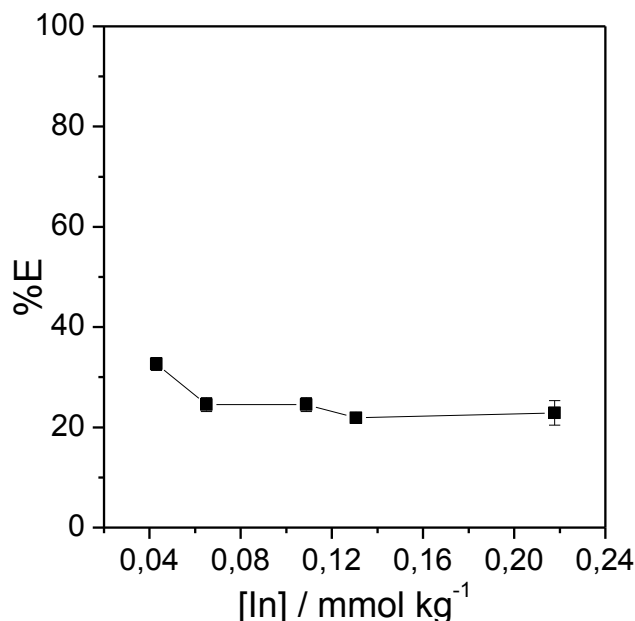
## **2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El sistema acuoso bifásico constituido por polímero (o copolímero) e electrolito, ha sido aplicado con éxito para la extracción de algunos iones metálicos, mostrándose eficiente en la transferencia preferencial del ion de interés para una de las fases del sistema. Esto ocurre porque las dos fases del SAB poseen propiedades termodinámicas intensivas convenientemente distintas, favoreciendo la separación del analíto (de Lemos et al., 2013; de Lemos et al., 2012; Lacerda et al., 2009; Patrício et al., 2011b; Rodrigues et al., 2008; Rodrigues et al., 2013).

En el presente estudio se eligió inicialmente el sistema L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, debido a que este sistema se ha mostrado eficiente en la extracción de otros iones metálicos como Mn(II) (Santos, 2009, Salvador), Cd(II) (Lacerda et al., 2009), Co(II) (Patrício et al., 2011b) y Ni(II) (Rodrigues et al., 2013); adicionalmente es un sistema más hidrofóbico que permite la extracción de compuestos poco solubles en agua. La LLU escogida fue  $\approx 35\%$  (m/m) de tal forma que fuese posible la comparación entre diferentes SAB que tuviesen una misma composición.

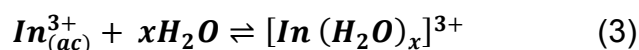
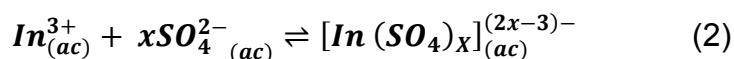
### **2.5.1. Extracción de indio sin uso de extractante**

La Figura 2.4 ilustra el porcentaje de extracción (%E) de indio en función de la concentración del metal en el SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O a pH = 1,0 (se optó por empelar inicialmente pH 1,0, pues el indio tiene una alta solubilidad en este pH). El %E obtenido fue de 25 % aproximadamente para cualquier concentración de metal; demostrando así, que el indio se encuentra preferencialmente concentrado en la fase rica en electrolito (FRE) del SAB. Este resultado es interesante, pues muestra la capacidad del SAB para extraer mayores cantidades de metal sin modificar sus propiedades termodinámicas.



**Figura 2.4.** Extracción de indio en SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, LLU=35,64 % (m/m), en pH = 1,0 en ausencia de extractante.

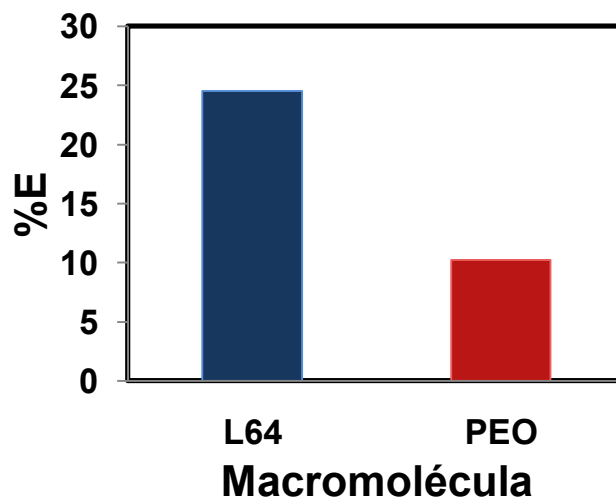
La extracción preferencial de indio para la FRE ocurre debido a la interacción específica de los iones de indio en forma libre (In<sup>3+</sup>) con los aniones sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y con las moléculas de agua que se encuentran mayoritariamente en esta fase, conforme es mostrado en la ecuación 2 y 3.



Los complejos formados  $[\text{In}(\text{SO}_4)_x]^{(2x-3)-}$  son estables ( $\log K_{\text{In(III)}-\text{SO}_4^{2-}} = 2,36$ ) (Patnaik, 2004) y permanecen en la FRE debido a las interacciones más favorables con los componentes de esta fase. Los complejos  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$  son cargados positivamente, por esto interactúan fuertemente con los componentes de la FRE. Por esta razón cerca del 75 % de indio se encuentra en la FRE. Entretanto cerca del 25 % de indio es

extraído para la FRM. Una posible explicación de la transferencia del indio para la FRM es que puede estar ocurriendo un intercambio iónico entre los iones litio, adsorbidos en la macromolécula presente en gran cantidad en la FRM, con los iones indio. Simultáneamente puede estar ocurriendo otro proceso de transferencia del indio para la FRM, el copolímero L64, por encima de una concentración micelar crítica, se agrega formando una estructura micelar que posee una corona hidrofílica y un núcleo hidrofóbico; esas micelas se encuentran en la FRM. El indio puede interactuar con sulfato formando sulfato de indio  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , que por ser hidrofóbico será solubilizado en el interior de la micela, siendo por tanto transferido para la FRM.

Para evaluar el peso relativo de los dos mecanismos de transferencia presentados del indio para la FRM, comparamos la extracción de indio en un SAB mas hidrofílico constituido por PEO con uno más hidrofóbico constituido por L64 (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Comparación en la %E de indio utilizando un SAB constituido por L64 o PEO1500.

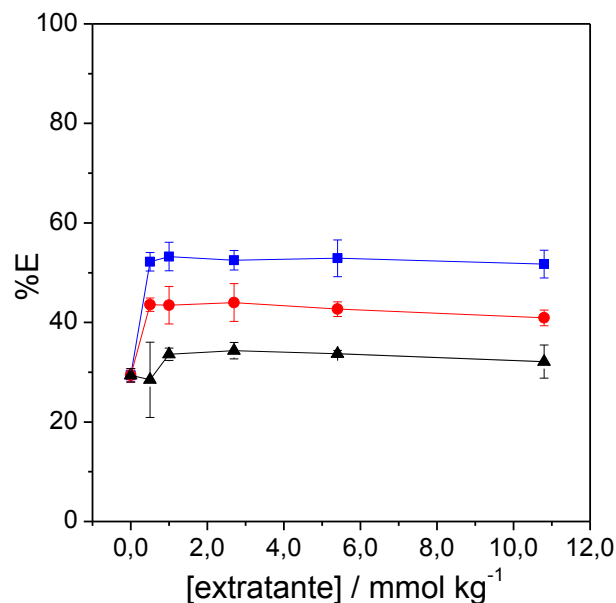
Observamos que el %E de indio en la presencia de PEO1500 fue cerca de 2 veces menor que en la presencia de L64, indicando que los dos mecanismos son responsables por la extracción de indio, ya que al utilizar PEO1500 que no forma micelas, se obtiene una extracción menor.

Este mismo comportamiento es observado en la extracción de otros metales como Cd(II) (Lacerda et al., 2009), Mn(II) (Santos, 2009, Salvador), Co(II) y Ni(II) (Patrício et al., 2011b), Cu(II) y Zn(II) (de Lemos et al., 2013), en SAB constituidos por sulfato y copolímero tribloque.

Como consecuencia de los bajos %E obtenidos y con la intención de mejorarlos, se hizo necesario la adición de algunos extractantes típicamente utilizados en la extracción por solvente clásica como son  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  (Visser et al., 2001) y que han sido utilizados como extractantes de otros iones metálicos en SAB (Bulgariu and Bulgariu, 2008).

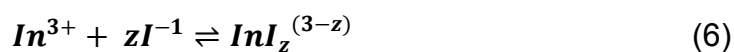
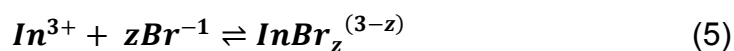
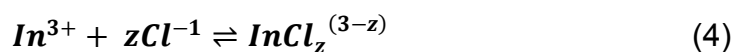
### **2.5.2. Extracción de indio con halogenuros como extractantes**

La Figura 2.6 ilustra el %E de indio en función de la concentración de extractante ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ) en el SAB L64 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  a pH = 1,0. Se observa %E  $\approx$  33, 42 y 53 % cuando fue usado como extractante yoduro, bromuro y cloruro, respectivamente. Estos %E fueron constantes en todas las concentraciones de extractantes estudiadas, indicando así que debe existir la formación de una especie preferencial y es esta especie quien es transferida a la fase rica en macromolécula (FRM).



**Figura 2.6.** Efecto de la cantidad de extractante adicionada sobre la extracción de indio en el SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, LLU= 35,64 % (m/m), pH =1,0.(▲) I<sup>-</sup>; (■)Cl<sup>-</sup>;(●)Br<sup>-</sup>.

La especie formada en el SAB dependerá de las interacciones entre el indio con los diferentes halógenos de acuerdo con las ecuaciones 4-6.



Existen dos posibles mecanismos que pueden explicar la extracción de indio para la FRM: Una de las opciones contempla la formación de una especie hidrofóbica,  $\text{InX}_z$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ) si  $z=3$ , esta especie es formada por la interacción entre los iones indio y halogenuros y será particionada para a la FRM debido a su solubilización en el interior hidrofóbico de las micelas formadas por el copolímero. Otra posibilidad, es considerar que las especies formadas por la interacción entre los iones indio y halogenuros, serán cargadas negativamente (se  $z > 3$ ) y por lo tanto, serán transferidas a la FRM

debido a las interacciones electrostáticas favorables de estas, con el pseudopolímero formado por los iones litio (formadores del SAB) y los grupos EO de la macromolécula (formadora del SAB) (da Silva, 2000; Florin, 1985; Moody, 1988).

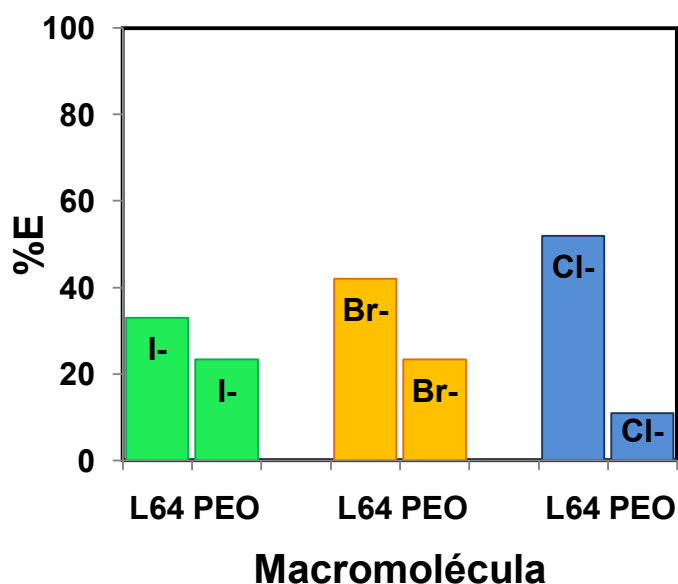
En el caso que  $z < 3$ , ocurrirá la formación de especies cargadas positivamente que serán retenidas en la FRE debido a las mayores interacciones entre las especies formadas y los componentes de esta fase.

Entonces, el %E obtenido depende tanto de las interacciones entre las especies formadas por indio y halógenos con los componentes de cada una de las fases, así como de las constantes termodinámicas de formación de cada especie (K); siendo este último, el parámetro que explica la tendencia observada en las %E de indio para la FRM: 33 % en la presencia de yoduro ( $\log K_{In(III)-I^{-1-4}} = 1,35; 1,40; 1,30; 0,50$ ) (Kondziela and Biernat, 1975) menor que, 42 % en la presencia de bromuro ( $\log K_{In(III)-Br^{-1-4}} = 2,10; 2,40; 2,50; 0,60$ ) (Kondziela and Biernat, 1975) menor que, 53 % en la presencia de cloruro ( $\log K_{In(III)-Cl^{-1-4}} = 2,70; 3,20; 4,20; 3,30$ ) (Kondziela and Biernat, 1975).

Para comprobar si realmente existe la formación de una especie hidrofóbica, fue comparada la extracción de indio en la presencia de todos los halógenos usando un SAB constituido por L64 que es más hidrofóbico, con un SAB constituido por PEO1500 que es más hidrofílico.

La Figura 2.7 ilustra el %E de indio en función de la concentración de extractante en el SAB (L64 o PEO1500) +  $Li_2SO_4$  +  $H_2O$  a pH = 1,0.

Nuevamente los %E fueron constantes en todas las concentraciones de extractantes estudiadas y en este caso los %E obtenidos fueron 23,4, 23,4 y 10,9% en la presencia de yoduro, bromuro y cloruro, respectivamente, cuando PEO1500 era la macromolécula constituyente del SAB.



**Figura 2.7.** Comparación en la extracción de indio en el SAB PEO1500 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  y L64 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ ; LLU  $\approx$  35 % (m/m); pH = 1,0; en la presencia de los extractantes  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ .

Para todos los halógenos, el %E obtenida fue mayor en el SAB L64 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  comparado con los %E en el SAB PEO1500 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . La disminución en el %E en este sistema menos hidrofóbico, comprueba que existe la formación tanto de una especie hidrofóbica, que es solubilizada en el interior de las micelas del L64; así como la formación de una especie cargada negativamente que es atraída hacia la FRM debido a su interacción con el pseudoplicación formado por los iones  $\text{Li}^+$  y las unidades EO de las macromoléculas. Entonces, es la combinación de estos dos mecanismos de transferencia lo que lleva a una mejor extracción en el SAB constituido por la

macromolécula L64.

Observando las tendencia en el %E en la presencia de cada uno de los halógenos, así como las constantes termodinámicas de formación de cada especie; queda claro, que las especies formadas predominantemente son las especies hidrofóbicas. Esta hipótesis se hace visible cuando se observan los %E de indio en los dos sistemas (L64 y PEO1500). Por ejemplo, en la presencia de cloruro; considerando que los complejos In-Cl presentan las mayores constantes de formación y consecuentemente se consiguen las mayores %E ( $\approx 53\%$ ) cuando se utiliza la macromolécula L64, a su vez es este el complejo menos extraído (10,9%) cuando se utiliza la macromolécula PEO1500 que no tiene la capacidad de formar micelas para solubilizar las especies hidrofóbicas formadas.

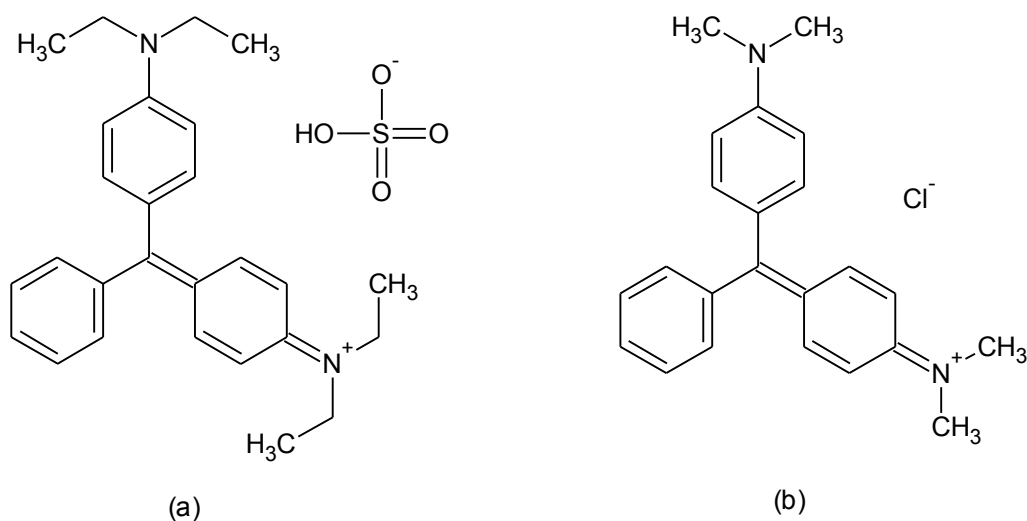
En la expectativa de que una especie hidrofóbica podría mejorar los porcentaje de extracción de indio; fue estudiada la adición de extractantes hidrofóbicos.

### **2.5.3. Extracción de indio usando extractantes hidrofóbicos**

Fueron elegidos como posibles extractantes de indio, los compuestos hidrofóbicos verde brillante y verde malaquita, pues estos son típicamente utilizados en la extracción de indio vía extracción por solvente (Fogg et al., 1973; Sharma et al., 1996).

La Figura 2.8 muestra las estructuras químicas del verde brillante y verde malaquita (Gopinathan et al., 2015; Kismir and Aroguz, 2011), así como los

contra-iones necesarios para su estabilización; siendo el anión hidrogenosulfato o cloruro, el encargado de la estabilización del verde brillante (Fig. 2.8a) y anión cloruro para la estabilización del verde malaquita (Fig. 2.8b).



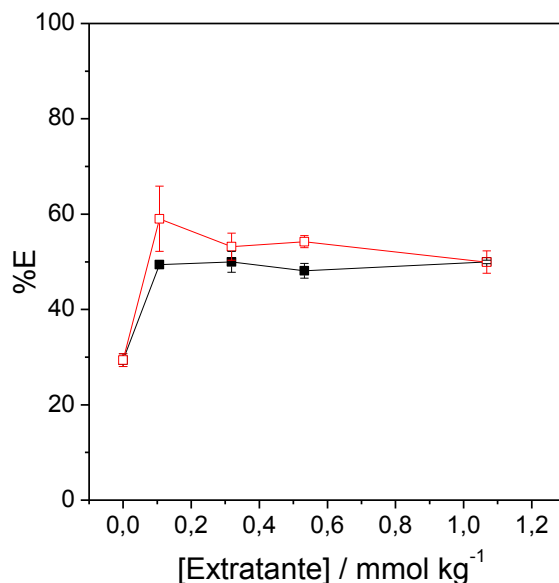
**Figura 2.8.** Estructura de los extractantes:(a) verde Brillante; (b) verde Malaquita.

Con la adición de estos nuevos extractantes, se esperaba la interacción entre los iones  $\text{In}^{3+}$  con el halógeno presente, llevando así a la formación de un nuevo par iónico; que a su vez interaccionaría con el extractante en cada caso (verde brillante o verde malaquita). Siendo esta la especie hidrofóbica particionada para la FRM, debido a la solubilización de esta especie hidrofóbica, en el interior hidrofóbico de las micelas.

La Figura 2.9 ilustra el %E de indio en función de la concentración de los extractantes verde brillante y verde malaquita en el SAB L64 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH} = 1,0$ . Diferente de lo esperado, fueron obtenidos %E cercanos al 50 % para los dos extractantes, en todas las concentraciones estudiadas.

Una posible justificación para esta baja extracción de indio; está relacionada con la mayor hidrofobicidad de esos extractantes, haciendo que

ellos interaccionen más fuerte con el interior hidrofóbico de las micelas. Resultando en una menor disponibilidad de ellos para interaccionar con indio y, por consecuencia no favoreciendo su extracción.



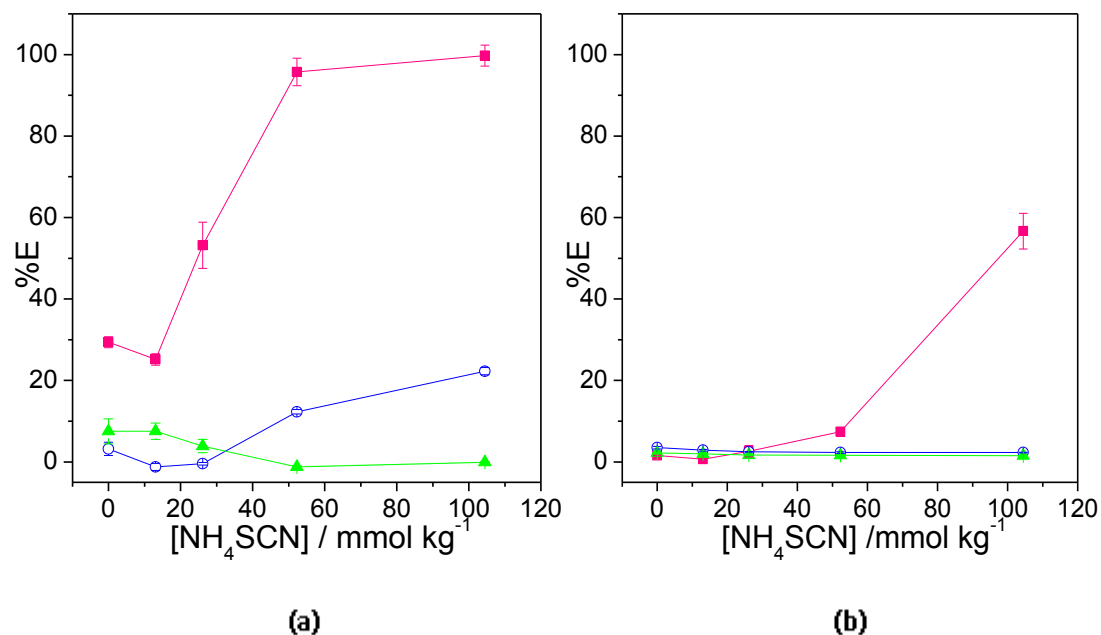
**Figura 2.9.** Efecto de cantidad de extractante sobre la extracción de indio en el SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O; LLU = 35,6 % (m/m); pH = 1,0; (□) verde brillante; (■) verde malaquita.

En vista de la necesidad de mejorar la recuperación de indio y tomando como base los posibles extractantes reportados en la literatura, el siguiente estudio se orientó hacia la adición de tiocianato de amonio (NH<sub>4</sub>SCN) al SAB.

#### **2.5.4. Extracción de indio usando tiocianato como extractante**

Los SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O y PEO1500 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, LLU ≈35 % (m/m) fueron utilizados en el estudio de la influencia de la cantidad de NH<sub>4</sub>SCN y del pH sobre el %E de indio. La Figura 2.10 muestra los %E de

indio en función de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  adicionada a cada uno de los SAB en diferentes pH.



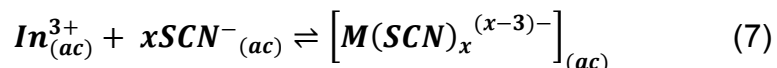
**Figura 2.10.** Estudio de la influencia del pH y de la cantidad de extractante sobre el %E de indio. (a) SAB L64 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) SAB PEO1500 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ ; LLU  $\approx$  35 % (m/m); (■) pH = 1,0; (○) pH = 6,0; (▲) pH = 12,0.

La Figura 2.10 muestra que en ausencia del extractante  $\text{SCN}^-$ , con pequeñas variaciones dependiendo del pH e independiente del SAB utilizado, el indio se encuentra concentrado principalmente en la FRE, debido a la formación de complejos estables con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  como ya fue explicado en el apartado 2.5.1.

En la Fig 2.10(a) se puede observar que en pH = 12,0 no hubo extracción; este resultado se presentó, debido la precipitación del indio en forma de hidróxido de indio. Por otra parte en pH 1,0 y 6,0 la adición de pequeñas cantidades de  $\text{SCN}^-$  promovió la transferencia del indio para la FRM y la eficiencia en la extracción fue aumentando en la medida que se aumentó la concentración de  $\text{SCN}^-$ ; consiguiendo %E de indio de 20 % en

pH=6,0 y de 99 % en pH = 1,0 cuando fueron adicionados 104 mmol kg<sup>-1</sup> de tiocianato de amonio al SAB L64 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

La diferencia en el comportamiento de extracción de indio debida a la presencia del extractante SCN<sup>-</sup> se debe a la formación de complejos indio-tiocianato de acuerdo con la ecuación 7.



Cuando se aumentan las cantidades de SCN<sup>-</sup> en el SAB, surge la competición entre los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ecuación 2) y los iones SCN<sup>-</sup> (ecuación 7) por el indio que llevará a la formación de los complejos correspondientes. Debido a que los complejos indio-tiocianato presenta una constante termodinámica de estabilidad ( $\log K_{In(III)-SCN^{-}} = 4,63$ ) (Patnaik, 2004) mayor que los complejos indio-sulfato ( $\log K_{In(III)-SO_4^{2-}} = 2,36$ ) (Patnaik, 2004) la formación de los complejos (In-SCN) se ve favorecida, siendo todavía más favorecidas con el aumento de la concentración de SCN<sup>-</sup> en el SAB, como se observa en la Fig. 2.10(a).

Los complejos formados (In-SCN) serán transferidos a la FRM debido a los dos fenómenos de transferencia discutidos en el numeral 2.5.2, es decir; interacción electrostática favorable entre los complejos formados cargados negativamente y el pseudopolicación, así como por la interacción de los complejos hidrofóbicos formados con el interior hidrofóbico de las micelas presentes en FRM.

Nuevamente para determinar cuáles eran las especies formadas preferencialmente (cargadas negativamente o hidrofóbicas), se repitió el

experimento en las mismas condiciones cambiando únicamente la macromolécula L64 por PEO1500.

La Fig. 2.10 (b) ilustra la disminución en el %E de indio cuando se tiene la macromolécula PEO1500 que no presenta segmentos hidrofóbicos y por ende, no consigue formar micelas que favorecerían la extracción de especies más hidrofóbicas. En pH = 6,0 y 12,0 ocurrió la precipitación de hidróxido de indio; en cuanto que en pH = 1,0 ocurrió una disminución notoria en el %E siendo 56 %. Sugiriendo entonces que las especies formadas prioritariamente son las especies cargadas negativamente y las especies neutras.

Considerando que con el aumento en la concentración de extractante  $\text{SCN}^-$  en el SAB L64 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  se favorece la eficiencia en la extracción de indio, fueron adicionadas al sistema, concentraciones de extractante mayores a  $104 \text{ mmol kg}^{-1}$ ; sin embargo, se observó variaciones en las propiedades termodinámicas del mismo, como distorsión de las fases del SAB. Sin embargo, este fenómeno ocurrido llevó a la idea de que la sal de tiocianato podría ser un electrolito que induciría la formación de SAB.

### **2.5.5. Extracción de indio usando tiocianato como sal formador de SAB**

Fue constatado por nuestro grupo de investigación, que realmente las sales de tiocianato inducen la formación de SAB. Los datos de composición de la fase superior (FS) y la fase inferior (FI) para los SAB constituidos por L64 + (NaSCN, KSCN o  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  se encuentran en la Tabla 2.5.

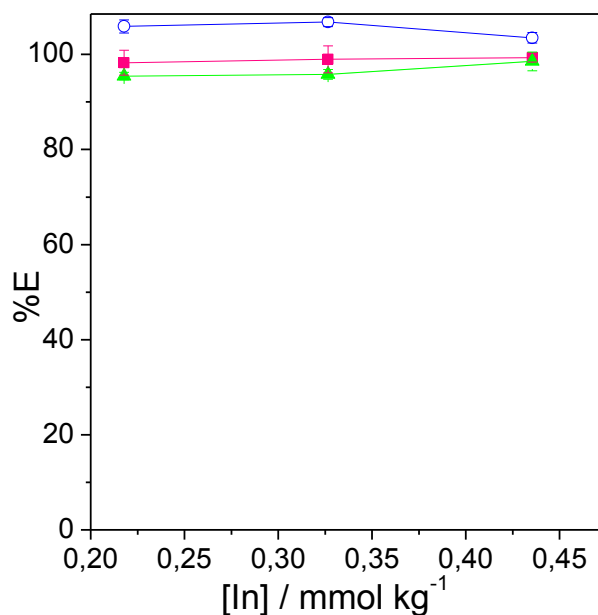
Es interesante observar que se tienen altas concentraciones de tiocianato en las dos fases (FS y FI) llegado inclusive a ser próximas. Otro hecho interesante es que el SAB formado por L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O; la FRM se encuentra abajo, en cuanto la FRE se encuentra encima en el SAB, estos fenómenos son diferentes de los observados para todos los SAB reportados hasta el momento.

**Tabla 2.5.** Composiciones de las fases en los SAB L64 +MSCN+ H<sub>2</sub>O (M= Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)(Andrade, 2011).

	FS		FI		LLU/ %(m/m)
	[L64]/	[Sal]/	[L64]/	[Sal]/	
	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	
L64+NaSCN+H <sub>2</sub> O	33,80	22,76	0,05	31,78	34,93
L64+KSCN+H <sub>2</sub> O	33,35	21,97	0,05	29,61	34,17
L64+NH <sub>4</sub> SCN+H <sub>2</sub> O	1,27	31,54	33,26	25,73	32,51

En los SAB formados por sales de tiocianato, el SCN<sup>-</sup> cumple dos funciones esencialmente; primero, inducir la separación de fases y segundo, podría actuar como extractante.

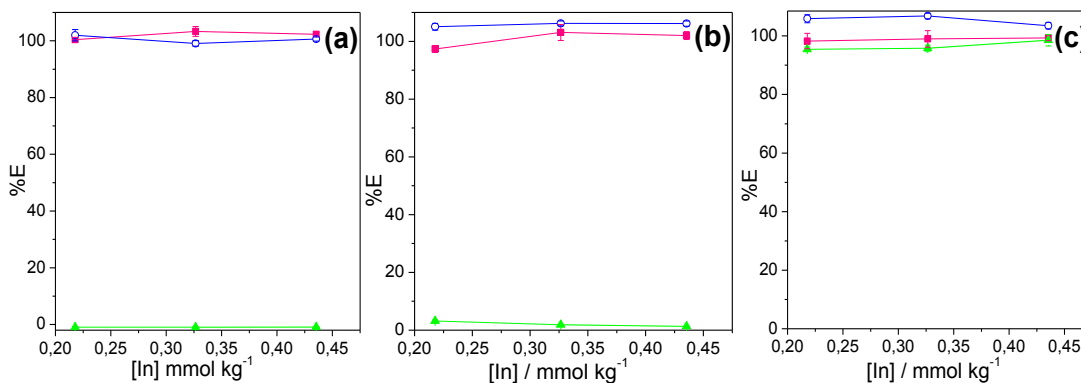
El primer SAB estudiado fue L64 + NH<sub>4</sub>SCN+H<sub>2</sub>O, LLU ≈ 33,8 % (m/m) en pH=1,0; 6,0; 12,0. La Figura 2.11 ilustra el %E de indio en función de la concentración del metal. Se observa claramente que independiente del pH del medio, de la concentración de indio y de la LLU, se consiguió ≈ 100 % de extracción de indio para a FRM.



**Figura 2.11.** %E de indio en SAB constituido por L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O, LLU=32,5 % (m/m) en (■)pH = 1,0; (○)pH = 6,0; (▲) pH = 12,0.

Este resultado se presenta puesto que en sistema L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O, el indio interactúa específicamente con los iones SCN<sup>-</sup> y las especies formadas, son especies estables que a su vez interactúan específicamente con la macromolécula, siendo entonces transferida completamente para FRM.

Fue estudiado entonces el efecto del electrolito formador del SAB, cambiando el catión amonio por los cationes sodio o potasio. La Figura 2.12 ilustra los %E de indio en función de la concentración del metal, en los SAB constituidos por L64 y las sales NaSCN, KSCN y NH<sub>4</sub>SCN en LLU próximas, es decir cercanas a 33,8 % (m/m) en pH = 1,0; 6,0 y 12,0.



**Figura 2.12.** Efecto del electrolito formador del SAB en el comportamiento de extracción de indio en el SAB constituido por L64 + tiocianato + H<sub>2</sub>O. (a) NaSCN; (b) KSCN; (c) NH<sub>4</sub>SCN, LLU ≈ 33,8 % (m/m) en (■)pH = 1,0; (○)pH = 6,0; (▲) pH = 12,0.

En pH = 1,0 y pH = 6,0 se obtuvieron %E = 100 % de indio para cualquiera de los cationes estudiados; ya en pH = 12,0 no se obtuvo extracción de indio en los sistemas constituidos por NaSCN y por KSCN (Fig. 2.12a y 2.12b) debido a la precipitación del metal en la forma de hidróxido de indio, obteniendo como resultado, %E cercano ≈ 0 %. Ya en el sistema formado por NH<sub>4</sub>SCN se consiguió extracción de ≈100 % inclusive en pH = 12,0; esto ocurre, gracias a que los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que se encuentran en grandes cantidades en el sistema, reaccionan con los OH<sup>-</sup> presentes en el medio, para formar NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O como es mostrado en la ecuación (8) (Society, 2007), dejando entonces disponible el In<sup>3+</sup> para interactuar con los iones SCN<sup>-</sup> (ecuación 7) y así ser transferidos completamente a la FRM.



### 2.5.6. Recuperación de indio de la muestra de placas LCD

La concentración de los metales mayoritarios presentes en el lixiviado de las placas LCD fueron determinadas usando dos técnicas analíticas, FAAS y MP-AES. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 2.6 donde se observa que las concentraciones obtenidas por las dos técnicas para los 5 metales mayoritarios en el lixiviado ácido de las placas LCD son semejantes, obteniéndose errores relativos menores que 5 % para los metales que se encuentran en altas concentraciones (hierro y aluminio) y menores que 20 % para metales que se encuentran en bajas concentraciones.

**Tabla 2.6.** Concentración de los metales mayoritarios presentes en el lixiviado de las placas LCD usando FAAS y MP-AES.

Metal	Concentración determinada por MP-AES / mg kg <sup>-1</sup>	Concentración determinada por FAAS / mg kg <sup>-1</sup>	Error relativo
Hierro	4488 ± 145,9	4286,18 ± 19,58	4,50%
Aluminio	934,9 ± 26,8	-x-	-x-
Indio	1068 ± 64,6	1105,29 ± 51,8	3,40%
Zinc	18 ± 0,9	20,78 ± 0,7	15,40%
Cobre	10 ± 0,6	11,96 ± 0,1	19,60%

-x- no cuantificada

El SAB L64 + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>O, LLU=36,58 % (m/m), con 326,6 mmol kg<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>SCN y el SAB L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O, LLU = 32,51 % (m/m), fueron utilizados para la recuperación de indio a partir de la muestra de placas de LCD; los resultados obtenidos de los análisis de los metales mayoritarios por MP-AES son mostrados en la Tabla 2.7.

En la tabla 2.7 (a) se observa que, en la primera etapa da

recuperación de indio usando SAB L64 + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>O, conteniendo el extratante NH<sub>4</sub>SCN, se consiguió la separación de los metales cobre y zinc de los tres metales mayoritarios en la muestras (hierro, indio y aluminio). Una explicación para este comportamiento, está relacionada con la estabilidad de los complejos formados con los componentes de cada fase. Así; la FRE contiene una alta concentración de citrato que favorece la formación preferencial de complejos estables con los iones Fe<sup>3+</sup> (**log K<sub>Fe(III)-Cit</sub> = 19,8**) (Seraghni et al., 2012), In<sup>3+</sup> (**log K<sub>In(III)-Cit</sub> = 4,46**) (Patnaik, 2004) y Al<sup>3+</sup> (**log K<sub>Al(III)-Cit</sub> = 8,0**) (Bahta, 1997) haciendo que permanezcan preferencialmente concentrados en la FRE.

Por otro lado, el cobre y el zinc interactúan fuertemente con el tiocianato adicionado al sistema, formando complejos estables neutros y cargados negativamente, que son transferidos a la FRM por los dos mecanismos de transferencia discutidos a largo del texto; es decir, debido a la interacción electrostática favorable entre los complejos formados cargados negativamente y el pseudopolicación, así como por la solubilización de los complejos hidrofóbicos formados con en el interior hidrofóbico de las micelas presentes en FRM, consiguiendo así un %E de 69,0 para cobre y 71,0 % para zinc.

**Tabla 2.7. (a)** Resultados de recuperación de indio a partir del lixiviado de placas LCD usando SAB en forma secuencial basado en análisis por MP-AES, primera etapa.

Metal	Concentración del metal en el lixiviado / mg kg <sup>-1</sup>	Primera extracción SAB L64 + Citrato + H <sub>2</sub> O con NH <sub>4</sub> SCN como extratante (350 / mmol kg <sup>-1</sup> )		
		Metal adicionado al sistema / mg	Metal en la FRM / mg	%E
Hierro	4488,0	7,440	0,400 ± 0,015	5,4
Indio	1068,0	1,770	0,098 ± 0,001	5,5
Aluminio	935,0	1,550	0,123 ± 0,001	7,9
Zinc	18,0	0,030	0,025 ± 0,002	86
Cobre	10,0	0,017	0,013 ± 0,001	79

**Tabla 2.8. (b)** Resultados de recuperación de indio a partir del lixiviado de placas LCD usando SAB en forma secuencial basado en análisis por MP-AES, segunda etapa.

Metal	Concentración del metal en el lixiviado / mg kg <sup>-1</sup>	Segunda extracción SAB L64 + tiocianato + H <sub>2</sub> O		
		Metal adicionado al sistema / mg	Metal en la FRM / mg	%E
Hierro	4488,0	7,040	0,104 ± 0,004	1,5
Indio	1068,0	1,672	1,811 ± 0,080	108
Aluminio	935,0	1,427	0,023 ± 0,001	1,6
Zinc	18,0	-x-	-x-	-x-
Cobre	10,0	-x-	-x-	-x-

-x- no cuantificados

En la segunda etapa de la recuperación de indio usando el SAB L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O, Tabla 2.7 (b), se logró la separación de indio de los otros metales presentes (aluminio y hierro); logrando transferir aproximadamente el 96 % del hierro y cerca del 98 % del aluminio adicionado al sistema hacia la FRE; en tanto que el 100 % del indio presente en el sistema fue transferido para la FRM. Como ya fue comentado anteriormente el SAB L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O presenta concentraciones elevadas de SCN<sup>-</sup> en las dos fases que componen el sistema, llegando a ser próximas, entonces la transferencia preferencial de hierro y aluminio para la FRE posiblemente se deba a la presencia de citrato (158 mmol kg<sup>-1</sup>) proveniente del sistema de extracción 1, que se encuentra concentrado preferencialmente en la FRE por afinidad con los componentes de esta fase, favoreciendo así la formación de complejos hierro-citrato ( $\log K_{Fe-Cit} = 8,3$ ) (Patnaik, 2004) y aluminio-citrato ( $\log K_{Al-Cit} = 8,0$ ) (Martin, 1986); por otro lado, como ya fue discutido en el ítem 2.5.4., las altas concentraciones de tiocianato del SAB L64 + NH<sub>4</sub>SCN + H<sub>2</sub>O favorecen la formación de complejos indio-tiocianato que son especies estables ( $\log K_{In(III)-SCN^-} = 4,63$ ) (Patnaik, 2004), que a su vez interactúan específicamente con la macromolécula, transfiriendo así completamente el indio presente para la FRM.

El SAB fue aplicado con éxito para la recuperación de indio de placas LCD. El indio fue lixiviado obteniéndose una concentración de indio igual a 1068 mg kg<sup>-1</sup> que fue determinado por MP-AES. La recuperación del indio se logró utilizando dos extracciones secuenciales utilizando el SAB A y enseguida el

SAB B obteniendo una recuperación de 94,5 % del indio presente en el lixiviado; en este porcentaje, es considerada la pérdida del 5,5 % del indio presente, en la primera etapa de extracción; entonces, fue posible recuperar 336,96 mg de indio por 1,00 kg de placas LCD.

Otros autores ya relataron en trabajos anteriores, métodos con porcentajes de recuperación mayores a 90 % sin embargo la cantidad en masa de indio recuperado es menor o próxima al valor obtenido en este trabajo.

Por ejemplo, Yang y colaboradores consiguieron recuperar 99,5 % del indio presente en un lixiviado ácido obtenido a partir de placas LCD, la concentración del indio en el lixiviado ( $95,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) fue determinada por espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-EOS), con esta metodología desarrollada por los autores es posible recuperar 189 mg de indio a partir de 1,00 kg de placas LCD; Sin embargo, los propios autores concluyen que es necesario el uso de razones de volumen entre las fases de extracción difíciles de lograra nivel práctico “*limitaciones físicas dentro de un extractor, tal como en un mezclador-sedimentador*” (Yang et al., 2013).

Por su parte Kato *et al.*, obtuvieron una recuperación aproximadamente del 97 % del indio presente en un lixiviado ácido que contenía  $16,9 \text{ mg kg}^{-1}$  de indio, con la metodología desarrollada por los autores es posible recuperar 260,8 mg de indio a partir de 1,00 kg de piezas de LCD provenientes de teléfonos celulares (Kato et al., 2013).

Entonces es posible afirmar que el método de recuperación desarrollado en este trabajo es un método con buenos resultados además de ser ambientalmente seguro e económicamente viable.

## CONCLUSIONES

Se estudió por primera vez, la extracción de indio usando sistema acuoso bifásico constituido por un copolímero en bloque. El indio fue completamente extraído para la FRM del SAB L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , independientemente del pH y de la longitud de línea de unión utilizados.

Las fuerzas motrices que promueven la extracción de indio para la FRM son las interacciones electrostáticas favorables entre los complejos formados entre indio-tiocianato con el pseudopolicación presente en la FRM así como a la solubilización de los complejos hidrofóbicos formados entre indio y tiocianato en el interior hidrofóbico de la micelas concentradas preferencialmente en la FRM.

Fue utilizado, también por primera vez, un proceso de extracción secuencial usando SAB para la recuperación de indio a partir de placas LCD. El SAB L64 +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , LLU = 36,58 % (m/m) con  $\text{NH}_4\text{SCN}$  como extractante, permitió la separación de zinc y cobre de los tres metales mayoritarios indio, hierro y aluminio. En la segunda extracción con el SAB L64 +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , LLU = 32,51 % (m/m) se logro la separación del indio de los metales concomitantes aluminio y hierro. Esta separación es lograda debido a la formación preferencial de complejos entre los metales presentes con los iones tiocianato o citrato que por afinidad con los componentes de cada una de las fases que componen los dos SAB, son distribuidos de tal forma que se permite finalmente la recuperación del 94,5 % del indio con una pureza próxima al 92,9 %. Así 336,96 mg de indio pueden ser recuperados de 1,00 kg de material de placa LCD limpio, seco y triturado.

El proceso de extracción de indio usando SAB, desarrollado en este trabajo es sustentable ambientalmente y económicamente, pues el SAB es constituido mayoritariamente por agua, los componentes del SAB son de bajo costo, pueden ser reciclados y son de menor toxicidad. Este proceso de extracción se mostró eficiente para recuperación de indio de fuentes secundarias, evitando la retirada de este metal valioso de fuentes primarias y posibilitando el reaprovechamiento de desechos, de esta forma se evita la degradación y la contaminación del medio ambiente, además de agregar valor a los residuos electrónicos.

## REFERENCIAS

- Aher, H.R.; Kuchekar, S.R.; *Indian J. Chem. Technol.*, 15(4), **2008**, 403-408.
- Alguacil, F.J., *Hydrometallurgy*, 51(1), **1999**, 97-102.
- Andrade, V.M.L.; Mageste, A. B; Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M. ; da Silva, M. C. H., 34a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Livro de Resumos da 34RASBQ, Florianópolis-SC, **2011**.
- Avila-Rodriguez, M.; Cote, G.; Mendoza, R.N.; Medina, T.I.S.; Bauer, D., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 16(2), **1998**, 471-485
- Bahta, A.; Parker, G.; Tuck, D., *Pure & Appl. Chem*, Vol. 69( No. 7), **1997**. 1489-1548.
- Bulgariu, L.; Bulgariu, D., *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(3), **2008**, 341-350.
- Brunette, J.P.; Araujobarreira, M.L.; Taheri, M.; Leroy, M.J.F.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41(1), **1979**, 73-75.
- da Silva, L.H.M.L., W.J., *J. Phys. Chem. B*, 102,**2000**, 10069.
- David R., CRC Handbook of Chemistry and Physics,. National Institute of Standards and Technology Boca Raton, FL, **2005**.
- Dell'Olio, F.; Tatoli, T.; Ciminelli, C.; Armenise, M.N.; *J. Eur. Opt. Soc.-Rapid Publ.*, 9, **2014**, 14.
- de Lemos, L.R.; Campos, R.A.; Rodrigues, G.D.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H.;*Sep. Purif. Technol.* 115(0), **2013**, 107-113.
- de Lemos, L.R.; Santos, I.J.B.; Rodrigues, G.D.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H., *J. Hazard. Mater.*,237–238(0), **2012**,209-214.
- Ferreira, G.B.; Evangelista, A.F.; Severo, J.B.; de Souza, R.R.; Santana, J.C.C.; Tambourgi, E.B.; Jordao,E.; *Braz. Arch. Biol. Technol.*50(3), **2007**, 557-564.
- Fogg, A.G.; Burgess, C.; Burns, D.T., *Analyst*, 98(1166), **1973**, 347-350.
- Fortes, M.C.B.; Benedetto, J.S., *Miner. Eng.*, 11(5), **1998**, 447-451.
- Fortes, M.C.B.; Martins, A.H.; Benedetto, J.S., *Miner. Eng.*, 16(7), **2003**, 659-663.

- Freire, M.G.; Cláudio, A.F.; Araújo, J.M.; Coutinho, J.A.; Marrucho, I.M.; Canongia, L.J.N.; Rebelo, L.P. *Chem. Soc. Rev.* 41(14), **2012**, 4966-4995.
- Florin, E., *Macromol.*, 18,**1985**, 360 - 368.
- Gopinathan, R.; Kanhere, J.; Banerjee, J., *Chemosphere*, 120(0), **2015**, 637-644.
- Golinski, M., *Przem. Chem.*, 46(12), **1967**, 730.
- Gopinathan, R.; Kanhere, J.; Banerjee, J., *Chemosphere*, 120(0), **2015**, 637-644.
- Goyal, R.N.; Gupta, V.K.; Oyama, M.; Bachheti, N., *Electrochem. Commun.*, 8(1), **2006**, 65-70.
- Gupta, B.; Deep, A.; Malik, P. *Anal. Chim. Acta* 513(2), **2004**, 463-471.
- Hanusch, K. ; Krajewski, W., Solvent extraction of gallium, germanium or indium - using mixt. of oxime extractants., Preussag Ag (Preu-C), 246149 [58], **1986**.
- Hespanhol da Silva, M.D.; da Silva, L.H.M.; Paggioli, F.J.; Reis Coimbra J.S., Minim, L.A. *Quim. Nova* 26 (6), **2006**, 1332–1339.
- Iyer, J.N.; Dhadke, P.M., *Sep. Sci. Technol.*, 36(12), **2001**, 2773-2784.
- Kato, T.; Igarashi, S.; Ishiwatari, Y.; Furukawa, M.; Yamaguchi, H., *Hydrometallurgy*, 137, **2013**, 148-155.
- Kismir, Y.; Aroguz, A.Z., *Chem. Eng. J.* 172(1), **2011**, 199-206.
- Kondziela, P.; Biernat, J., *J Electroanal Chem* 61(3), **1975**, 281-288.
- Kondo, K. and Matsumoto, M., *Sep. Purif. Technol.* 13(2), **1998**, 109-115.
- Lee, M.S.; Ahn, J.G.; Lee, E.C., *Hydrometallurgy*, 63(3), **2002**, 269-276.
- Lacerda, V.G.; Mageste, A.B.; Santos, I.J.B.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.d.C.H., *J. Power Source*, 193(2), **2009**, 908-913.
- Li, Y.; Liu, Z.; Li, Q.; Liu, Z.; Zeng, L., *Hydrometallurgy*, 105(3-4), **2011**, 207-212.
- Li, J.H.; Gao, S.; Duan, H.B.; and Liu, L.L.; *Waste Manage.* 29(7), **2009**, 2033-2039.
- Liu, J.S.; Chen, H.; Guo, Z.L.; Hu, Y.C.; Liu, C.P.; Sun, Y.Z. *Hydrometallurgy*, 82(3-4), **2006**, 137-143.

- Ma, J.H.; Tang, Y.L.; Wang, J.; Zheng, L.; Liang, X.F. Chen, S.; Liu, H.Z., *Langmuir* 23, **2007**, 3075-3083.
- Machado, A.A.S.C., *Química Nova*, 34(3), **2011**, 535-543.
- Madeira, P.P. et al., *J. Chromatogr. A* 1322(0), **2013**, 97-104.
- Mageste, A.B.; de Lemos, L.R.; Ferreira, G.M.D.; da Silva, M.D.H.; da Silva, L.M.H.; Bonomo, R.C.F.; Minim, L.A. *J. Chromatogr. A*, 1216(45), **2009**, 7623-7629.
- Mageste, A.B.; Serna, T.D.D.; da Silva, M.C.H.; Bonomo, R.C.F.; da Silva, L.M.H. *Sep. Purif. Technol.* 98(0), **2012**, 69-77.
- Mandal, B.; Roy, U.S., *J. Indian Chem. Soc.*, 78(4), **2001**, 208-210.
- Marinho, R.S.; Silva, C.N.d.; Afonso, J.C.; Cunha, J.W.S.D.d. *J. Hazard. Mater.* 192(3), **2011**, 1155-1160.
- Martin, R.B., *Clin. Chem.*, 32(10), **1986**, 1797-1806.
- Naik, M.T.; Dhadke, P.M., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 32(3), **1999**, 366-369.
- Moody, G.J.S.; B.B.; Tomas, J.D.R.; Kohnke, F.H.; Stodar, S.F.; *Analyst*, 113, **1988**, 1295.
- Nishihama, S., Hirai, T.; Komasa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(3), **1999**, 1032-1039.
- Padilha, G.d.S.; Santana, J.C.C.; Alegre, R.M.; Tambourgi, E.B., *Braz. Arch. Biol. Technol.* 55(1), **2012**, 7-19.
- Paiva, A.P., *Sep. Sci. Technol.*, 36(7), **2001**, 1395-1419.
- Patnaik, P., *Dean's analytical chemistry handbook*, New York, **2004**.
- Patrício, P.d.R.; Mageste, A.B.; de Lemos, L.R., de Carvalho, R.M.M.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H., *Fluid Phase Equilib.*, 305(1), **2011**, 1-8.
- Patrício, P.D.R.; Mesquita, M.C.; da Silva, L.H.M.; Da Silva, M.C.H.; *J. Hazard. Mater.* 193, **2011**, 311-318.
- Rodrigues, G.D.; da Silva, M.D.H.; da Silva L.H.M.; Paggioli, F.J.; Minim, L.A.; Coimbra, J.S.D., *Sep. Purif. Technol.* 62(3), **2008**, 687-693.
- Rodrigues, G.D.; de Lemos, L.R.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H., *J. Chromatogr. A* 1279(0), **2013**, 13-19.

- Rodrigues, G.D.; da Silva, M.d.C.H.; da Silva, L.H.M.; Teixeira, L.d.S.; de Andrade, V.M., *J. Chem. Eng. Data* 54(6), **2009**, 1894-1898.
- Rodrigues, G.D.; Lemos, L.R.d.; Patrício, P.d.R.; Silva, L.H.M.d.; Silva, M.d.C.H.d., *J. Hazard. Mater.* 192(1), **2011**, 292-298.
- Rogers, R.D.; Griffin, S.T., *J. Chromatogr. B* 711(1-2), **1998**, 277-283.
- Rogers, R.D.B.; Bauer, C. B.; *Sep. Sci. Technol.*, 28, **1993**, 1091-1126.
- Roqai, M.C.; Goetz-Grandmont, G.J.; Brunette, J.P., *Analisis*, 26(2), **1998**, 74-82.
- Santos, I.J.B.M.; De lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M.C.H., **2009**, Salvador., 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica.
- Seraghni, N.; Belattar, S.; Mameri, Y.; Debbache, N.; Sehili, T., *J. Photoenergy* 10, **2012**.
- Sharma, M.; Chandrawanshi, S.K.; Patel, K.S., *Environ. Monit. Assess.*, 41(3): **1996**, 247-253.
- Society, A.C., Chemistry. A project of the American Chemical Society, **2007**, 134.
- Spietelun, A.; Marcinkowski, L.; de la Guardia, M.; Namiesnik, J., *J. Chromatogr. A*, 1321, **2013**, 1-13.
- Tang, M.T., Minerals, Metals & Materials Soc, Warrendale, **2006**, 431-442.
- Teramoto, M.; Kariya, A.; Yonehara, T.; Tokunaga, M.; Oshnishi, N.; Matsuyama, H.; Miyake, Y., *Hydrometallurgy*, 33(1-2), **1993**, 1-15.
- Terashima, S., *Geostand. Newsl.*, 25(1), **2001**, 127-132.
- Tolcin, A.C., Indium, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey. Reston, **2013**.
- Virolainen, S.; Ibane, D.; Paatero, E., *Hydrometallurgy*, 107(1-2), **2011**, 56-61.
- Visser, A.E.; Swatloski, R.P.; Griffin, S.T.; Hartman, D.H.; Rogers, R.D. *Sep. Sci. Technol.*, 36(5-6), **2001**, 785-804.
- Xu, X.L.; Xu, Z.F.; Zhou, F.Y., *Rare Metals*, 22(2), **2003**, 91-94.
- Yang, J.; Retegan, T.; Ekberg, C.; *Hydrometallurgy*, 137, **2013**, 68-77.
- Zhang, X.; Yin, G.; Hu, Z. *Talanta*, 59(5), **2003**, 905-912.

Zvarova, T.I.S.; V. M.; Vorob'eva, G. A.; Spivakov, B. Y.; Zolotov, Y. A.,  
Mikrochimica Acta, 84, **1984**, 449-458.