Posgrado en Ingeniería de Procesos
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Recuperación de indio a partir de paneles LCD de desecho usando ácido acético como agente lixiviante

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería de Procesos

Presenta:

Guadalupe Yunnuen Becerra Sánchez

Director:
Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez

Codirector:
Dr. Jorge Ramírez Muñoz

Ciudad de México, Agosto de 2020.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en primera instancia a la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, por brindar la oportunidad a jóvenes como yo de continuar con su trayectoria académica. Agradezco también a los profesores que forman parte de esta casa de estudios y a mis compañeros de clase que sin duda influyeron en mi formación. Un agradecimiento especial a mi compañera Liz por su invaluable tiempo.

Sin duda alguna agradezco a mis asesores de tesis Dr. Jorge y el Dr. Alonso, que siempre estuvieron dispuestos a apoyarme, a transmitirme sus conocimientos y dedicación que los caracteriza.

A mi familia, infinitas gracias. Juan y Soraya, gracias por su ejemplo de perseverancia y superación, por su apoyo incondicional y por siempre buscar lo mejor para mis hermanitas y para mí.

Y por último pero igual de importante, te agradezco Víctor, por tu amor y confianza, sin duda esto no lo hubiera podido concluir sin tu apoyo. Gracias por creer en mí y por traer más alegría a mi vida.

RESUMEN

El avance tecnológico ha traído consigo una alta demanda y el constante reemplazo de los aparatos electrónicos. Muchos de estos aparatos tecnológicos (e.g., celulares, tablets y televisores, computadoras) emplean indio en forma de óxido de indio y estaño (ITO) para la fabricación de las pantallas de cristal líquido (LCD, por sus siglas en inglés).

El indio es un elemento que no abunda en la naturaleza, este se obtiene principalmente mediante un proceso secundario en la extracción de óxido de zinc. En el 2019 se produjeron alrededor de 760 toneladas métricas de indio en todo el mundo (Garside, 2020). Por todo lo anterior se ha vuelto necesario proponer nuevos métodos de recuperación del indio a partir de desechos electrónicos.

En este trabajo se evalúa un proceso de recuperación de indio, el cual resulta viable tanto desde el punto de vista económico como ambiental. Se desarrolla un proceso de lixiviación de indio usando ácido acético como agente lixivante. Las pantallas, principalmente de computadora, fueron desmontadas y reducidas hasta un tamaño <200 mesh, esto mediante el uso de un molino de perlas de circonio. De acuerdo con los diagramas obtenidos mediante el programa MEDUSA la lixiviación se produce a un pH de 4, por lo se ajustó con una solución de acetato de sodio. Para cada 5 g de muestra sólida se empleó una solución de 250 ml de ácido acético 0.5 M, mientras que como agente reductor se empleó tiosulfato de sodio al 0.1 M. Las pruebas se realizaron a tres temperaturas diferentes: 25 °C, 60 °C y 80 °C, bajo las mismas condiciones de operación. A 80 °C se obtuvo la mayor extracción de la especie de interés después de 24 h, que fue de 320 mg por cada kg de muestra sólida. En este proceso de recuperación de indio se obtuvo un porcentaje de extracción de aproximadamente 70%.

Para explicar la cinética del proceso de lixiviación se empleó el modelo cinético de núcleo decreciente sin formación de ceniza. Se encontró que la etapa que controla el proceso es la difusión a través de la capa de fluido, en donde según el número de Damköler el proceso está controlado por la reacción en la superficie del sólido.

ABSTRACT

Technological advance has brought with it a high demand and the constant replacement of electronic devices. Many of these technological devices (e.g., cell phones, tablets, televisions, computers) use indium in the form of indium oxide and tin (ITO) for the manufacture of the liquid crystal display (LCD).

Indium is an element that is not abundant in nature, it is obtained mainly through a secondary process in the extraction of zinc oxide. In 2019, about 760 metric tons of indium were produced worldwide (Garside, 2020). For all of the above, it has become necessary to propose novel methods for recovering indium from electronic waste.

In this work, an indium recovery process is evaluated, which is viable both, from an economic and an environmental point of view. An indium leaching process is developed by using acetic acid as leaching agent. The LCD screens, mainly computer, were disassembled and reduced to a size <200 mesh, this through the use of a zircon pearl mill. According to the diagrams obtained from the MEDUSA program, leaching occurs at pH of 4, so it was adjusted with a sodium acetate solution. For each 5 g of solid sample, a solution of 250 ml of 0.5 M acetic acid was used, while 0.1 M sodium thiosulfate was used as a reducing agent. Tests were carried out at three different temperatures: 25 °C, 60 °C and 80 °C, under the same operating conditions. At 80 °C, the highest extraction of the species of interest was obtained after 24 h, which was 320 mg for each kg of solid sample. In this process of recovery of indium, an extraction percentage of approximately 70% was obtained.

In order to explain the kinetics of the leaching process, the decreasing core kinetic model without ash formation was used. From this it was found that the stage that controls the process is the diffusion through the fluid layer, where according to the Damköhler number the process is controlled by the reaction on the solid surface.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1 INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 MOTIVACIÓN	8
1.1.1 RECICLAJE DE EQUIPOS ELECTRÓNICOS.....	8
1.1.2 PANTALLAS DE CRISTAL LÍQUIDO	9
1.1.3 MATERIA PRIMA (ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO)	10
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	11
2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	12
2.1 ANTECEDENTES	12
2.2 JUSTIFICACIÓN.....	14
3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	15
3.1 HIPÓTESIS	15
3.2 OBJETIVO GENERAL	15
3.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES	15
4 MARCO TEÓRICO	16
4.1 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS.....	16
4.2 AGENTE COMPLEJANTE.....	16
4.3 CINÉTICA QUÍMICA EN LA HIDROMETALURGÍA	18
4.3.1 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	18
4.4 MODELAMIENTO MATEMÁTICO	19
4.4.1 MODELO PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMAÑO DECRECIENTE SIN FORMACIÓN DE CENIZA	20
4.4.2 REACCIÓN QUÍMICA COMO ETAPA CONTROLANTE.....	21
4.4.3 CONTROL POR DIFUSIÓN A TRAVÉS DE LA CAPA DE FLUIDO ESTANCADA.....	23
5 MATERIALES Y MÉTODOS	27

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
5.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	28
5.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO EN PRODUCTOS DE MOLIENDA DE LAS PANTALLAS LCD	29
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
6.1 DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO	30
6.2 RESULTADOS DE LA DIGESTIÓN	33
6.3 EFECTO DEL USO DE UN AGENTE REDUCTOR	33
6.3.1 AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE REDUCTOR	35
6.4 EFECTO DEL AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE	36
LIXIVIANTE	36
6.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA	37
6.6 CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE INDIO	40
6.6.1 ETAPA CONTROLANTE	43
6.6.2 NÚMERO DE DAMKÖHLER	46
6.6.3 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	48
7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	50
REFERENCIAS	51
APENDICE A. Cálculos para determinar la cantidad empleada de reactivos en los experimentos.	55
APENDICE B. Tabla de datos empleados para el cálculo del vumen molar	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Equilibrios de formación globales para el indio, estaño y hierro, y sus constantes de equilibrio.	17
Tabla 2 Condiciones de operación para cada prueba de lixiviación.	29
Tabla 3 Resultados obtenidos de la caracterización del material virgen.	33
Tabla 4 Resultados de la lixiviación a 80 °C después de 24 h.	40
Tabla 5 Coeficientes de correlación y constantes de reacción obtenidos para control por reacción y por difusión.	45
Tabla 6 Parámetros empleados para el cálculo de la difusividad del soluto A en el solvente B para cada temperatura.	47
Tabla 7 Parámetros usados en el cálculo del número de Damköhler para cada temperatura establecida.	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura interna y componentes de una pantalla LCD. (Yang, 2012). ²⁴ ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 2 Representación de las concentraciones de los reactivos y productos entre una partícula sólida y un fluido. (Levenspiel, 2004). ⁷	21
Figura 3 Representación de las concentraciones de los reactivos y productos entre una partícula sólida cuando disminuye su tamaño y la película líquida. (Levenspiel, 2004). ⁷	23
Figura 4 Procedimiento experimental para el tratamiento primario de las pantallas.	27
Figura 5 Esquema de la experimentación.	28

Figura 6 a) Diagrama de zona de predominio: In(III)-CH ₃ COO- b) Diagramas de zona de predominio: Sn (II)- CH ₃ COO- c) Diagramas de zona de predominio: Fe(III)- CH ₃ COO-.	
MEDUSA (Puigdomenech, 2010).	32
Figura 7 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mmHg, 0.05 M de N ₂ H ₆ SO ₄ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, NaOH (pH=4).	34
Figura 8 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mmHg, 0.05 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, NaOH (pH=4).	35
Figura 9 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mm Hg, 0.1 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, NaOH (pH=4).	36
Figura 10 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 1 M de CH ₃ COOH, NaOH (pH=4).	37
Figura 11 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, CH ₃ COONa (pH=4).	38
Figura 12 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 60°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, CH ₃ COONa (pH=4).	39
Figura 13 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 80°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, CH ₃ COONa (pH=4).	39
Figura 14 Recuperación de In a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: T= 25, 60 y 80 °C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na ₂ S ₂ O ₃ como agente reductor, 0.5 M de CH ₃ COOH, CH ₃ COONa (pH=4).	41

1 INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

1.1.1 RECICLAJE DE EQUIPOS ELECTRÓNICOS

La mayoría de los componentes de los equipos electrónicos pueden ser reciclados. El reciclado consiste en separar los componentes de un producto, esto con el fin de recuperar materiales primarios y reutilizarlos en la producción de nuevos bienes. El reciclado permite, luego de tratar los componentes peligrosos, reutilizar materias primas (vidrio, plásticos, hierro, cobre, aluminio, zinc, metales preciosos, etc.), permitiendo la preservación de los recursos naturales no renovables y reduciendo considerablemente el consumo de energía en extracción de los mismos. Con la utilización de materiales reciclados se pueden obtener ahorros de al menos 60% de la energía necesaria para producir materiales nuevos equivalentes a los reciclados (Vélez A., 2010)²⁰.

Algunos residuos peligrosos son susceptibles de reciclar y de comercializar. Hasta un 90% de los componentes de los aparatos eléctricos y electrónicos son reciclables y comercializables (Unesco, 2010)¹⁹. La Organización Mundial de la Salud, en su declaración de Ginebra de 2013 (World Health Organization, 2013)²³, expresó que las “razones comerciales o políticas –o temores infundados– no deben imponerse sobre las acciones que debemos desplegar para defendernos de los desechos electrónicos. Además, hay que agregar que la basura electrónica reciclada debidamente, puede convertirse en una fuente de recursos económicos, dejando de ser el problema global que hoy representa”.

De esta forma, los dispositivos electrónicos constituyen otra fuente de metales base como el indio. El indio posee el número atómico 49 y se encuentra en el grupo 13 de la Tabla periódica, es un metal muy blando de un color blanco-plateado, altamente dúctil (Royal Society of Chemistry: Periodic Table, 2014)¹⁶. Por debajo de su temperatura crítica, el indio se transforma en un material superconductor.

1.1.2 PANTALLAS DE CRISTAL LÍQUIDO

Una pantalla de cristal líquido o LCD por sus siglas en inglés (Liquid Cristal Display), es una pantalla plana basada en el uso de una sustancia liquida atrapada entre dos placas de vidrio las cuales se vuelven opacas al hacer pasar por la sustancia liquida una corriente eléctrica.

El óxido de indio y estaño también llamado ITO (indium tin oxide) está precisamente contenido en la pantalla LCD. En la Figura 1 se observan las capas que componen a una pantalla de este tipo, donde básicamente el cristal líquido se encuentra atrapado entre dos paneles de vidrio, de un lado y del otro se observa una estructura idéntica.

Figura 1 Estructura interna y componentes de una pantalla LCD. (Yang, 2012).²⁴

Se puede ver que en el exterior de los sustratos de vidrio hay películas poliméricas llamadas filtros polarizadores o simplemente polarizadores. La función del filtro polarizador es permitir que sólo pasen ondas de luz de cierta orientación mientras absorben o reflejan el resto. En el diseño más común de una pantalla LCD, la orientación del polarizador frontal y posterior está configurada para ser perpendicular entre sí.

1.1.3 MATERIA PRIMA (ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO)

En su forma oxidada, el indio junto con el estaño se emplea para la fabricación de electrodos transparentes en paneles táctiles (como los existentes en los teléfonos móviles y tabletas), así como en los paneles LCD; los cuales están compuestos por 90% de In_2O_3 y 10% de SnO_2 (Virolainen et al., 2011)²¹.

En el año 2012 se estimó que el consumo de indio fue de aproximadamente 1550 toneladas (Lokanc et al., 2015)¹⁰, impulsado principalmente por la industria de las pantallas de cristal líquido (LCD). Se estima que la producción de pantallas LCD representa el 56% del consumo total de ITO (óxido de indio y estaño). SMG Indium Resources (SMG) considera que es probable que la demanda persista porque actualmente no existe un material sustituto a gran escala para el indio en las pantallas LCD (Denina, 2012)³.

En un estudio realizado en 2010 por “Raw Materials Supplier Group” en el que se estudiaron 41 minerales y metales susceptibles de ser considerados críticos, se obtuvo un listado de 14 materiales con un mayor riesgo de suministro e impacto económico, entre los cuales se encuentra el indio. El elevado riesgo de abastecimiento se debe principalmente a que su producción procede mayoritariamente de un solo país, China. Con base en la demanda actual, se estima que existen como máximo 20 años de reservas de indio.

En la recuperación del indio a partir de paneles LCD de desecho, se han desarrollado tratamientos físicos y químicos, principalmente a través de ácidos minerales, de los que muchas veces su disposición final resulta compleja.

En consecuencia, en el presente trabajo se pretende recuperar el indio contenido en los paneles LCD de desecho mediante un proceso de lixiviación usando ácido acético (que es un ácido carboxílico) como agente lixivante. Existen diversas ventajas de emplear un ácido orgánico en lugar de uno inorgánico. Por ejemplo, un ácido orgánico es más selectivo, incluso en algunos casos permite separar específicamente iones traza en presencia de otros, y su uso es más amigable con el ambiente.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El continuo progreso en el desarrollo de nuevas tecnologías dirigidas a mejorar el confort humano ha propiciado el aumento de la diversidad y complejidad de los desechos que contaminan al ambiente. La producción a gran escala de aparatos eléctricos y electrónicos que, gracias a la innovación tecnológica y la globalización del mercado, acelera su sustitución y por lo tanto su desecho, produce diariamente una gran cantidad de basura electrónica. Basura electrónica es todo desecho de un dispositivo diseñado para funcionar con energía eléctrica de redes públicas, baterías u otros campos electromagnéticos (Joiro, 2015)⁶.

Se estima que 25 millones de televisores se desechan cada año, y que en el caso de los teléfonos celulares la cifra es aún mayor. En el año 2005 se eliminaron 98 millones de aparatos en Estados Unidos, y si se suman todos los desechos electrónicos, se calcula que 45 millones de toneladas métricas anuales se producen en todo el mundo, según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.

En las grandes ciudades, se estima que sólo el 11% del material electrónico generado se recicla, frente a 28% de otros tipos o clases de basura, el resto termina en basureros (Benítez et al., 2010)².

En el presente trabajo se pretende encontrar un método para la recuperación de indio proveniente de los desechos electrónicos, sin olvidar la compatibilidad con el cuidado al ambiente.

2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

2.1 ANTECEDENTES

Dentro de la metalurgia extractiva las operaciones se dividen en dos: vía seca y vía húmeda, de manera general a la primera se le conoce como operaciones pirometalúrgicas que se realizan a temperaturas altas y medios secos, y la segunda son las llamadas operaciones hidrometalúrgicas que se llevan a cabo a bajas temperaturas y en medios acuosos.

Park et al. (2009)¹⁴ diseñaron un proceso pirometalúrgico de volatilización del cloruro utilizando cloruro de polivinilo (PVC) como agente de cloración para recuperar indio del óxido de indio puro con una recuperación del 96.6%, sin embargo a partir de polvo de pantalla de cristal líquido (LCD) sólo se recuperó el 54% de indio.

Los procesos que se realizan a altas temperaturas son ampliamente usados sin embargo conllevan a la producción de partículas suspendidas en la atmósfera y vapores nocivos, implicando problemas ambientales y por lo tanto altos costos de post tratamiento.

La extracción con disolventes es un método comúnmente utilizado para la purificación de indio en los procesos metalúrgicos, particularmente en refinerías de zinc, donde el indio generalmente se recupera de las soluciones de sulfato (Alfantazi y Moskalyk, 2003)¹. Se han utilizado varios tipos de extractantes en la recuperación de indio, incluidos los ácidos carboxílicos, los derivados del ácido fosfórico, los compuestos quelantes, como las hidroxioximas y los azoles, y los solvatantes, como el tributilfosfato (TBP), el óxido de trioctilfosfina (TOPO) y la metilisobutilcetona (MIBK).

Wen et al. (2009)²² propusieron un método para recuperar indio puro a partir de restos de ITO utilizando procesos hidrometalúrgicos y de inmersión en caliente para hidrolizar el estaño. Aunque este método de recuperación es simple, tiene el problema de que el subproducto contiene altas concentraciones de indio, por lo que no resulta viable desde el punto de vista económico.

En otro trabajo desarrollado por Li et al. (2010)⁸ evaluaron un proceso hidrometalúrgico basado en la lixiviación ácida, la precipitación con sulfuro de estaño y la cementación con zinc. Reportaron un tiempo de recuperación de alrededor de 40 h.

En los trabajos mencionados anteriormente, la baja recuperación de indio, el tiempo de proceso y las desventajas medioambientales han limitado la aplicación de los procesos mencionados. Por lo tanto, resulta importante y necesario desarrollar procesos de reciclaje simples, rentables y respetuosos con el medio ambiente para separar y posteriormente recuperar metales valiosos.

Algunos autores han demostrado que es posible recuperar metales de las baterías de ion litio de desecho utilizando ácidos orgánicos, en lugar de ácidos minerales. Por ejemplo, Sun et al. (2012), recuperaron Li y Co contenidos en baterías de ion litio empleando oxalato y peróxido de hidrógeno como reactivos de lixiviación. Sus resultados muestran una recuperación altamente eficiente de estos metales.

Zhua et al. (2013)¹⁸ desarrollaron un método sostenible, con contaminación mínima y bajo costo de energía en comparación con los métodos convencionales de fundición, para tratar los componentes de pastas de baterías de plomo gastadas. Para ello propusieron el uso de ácidos orgánicos acuosos. En este estudio, los óxidos PbO, PbO₂ y el sulfato PbSO₄, que son los tres componentes principales en una pasta de plomo gastada, se hicieron reaccionar individualmente con una mezcla de citrato de sodio acuoso con una solución de ácido acético. El ácido acético no solo es más barato que el ácido cítrico, sino que también es más eficaz para promover la disolución de los compuestos de plomo, lo que acelera el proceso de lixiviación en comparación con el ácido cítrico.

Siguiendo esta misma línea de investigación, el objetivo del presente trabajo consiste en estudiar el uso de un ácido orgánico (ácido acético) para recuperar el indio de los residuos de las pantallas de LCD. El uso de un ácido orgánico, representa ventajas significativas con respecto al uso de un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico usado de una manera generalizada, y no requiere el uso de materiales de construcción especiales con un mayor nivel de resistencia a la corrosión (e.g., acero inoxidable).

2.2 JUSTIFICACIÓN

Los procesos de reciclaje se han vuelto importantes, deseables y urgentes con el fin de prevenir la contaminación ambiental y poder aprovechar de una manera eficiente los recursos naturales no renovables. Los paneles de LCD tienen una gran demanda actual debido a su bajo consumo de energía, menor peso y volumen (Zhuang et al., 2012)²⁶. Se estima que la vida útil de los paneles LCD es de 3 a 8 años (Ma, E., Xu, Z., 2013)¹¹, lo cual requiere el desarrollo de métodos alternativos para la gestión de estos residuos, esto con el propósito de que metales valiosos y escasos como el indio puedan recuperarse y reutilizarse.

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS

En esta propuesta de investigación se parte de la siguiente hipótesis:

Es posible recuperar el indio contenido en los desechos de paneles LCD mediante un proceso de lixiviación, usando como agente lixivante ácido acético en condiciones ambientales de presión y a temperaturas moderadas.

3.2 OBJETIVO GENERAL

Determinar las condiciones termodinámicas adecuadas para la lixiviación de indio a partir de pantallas LCD de desecho, usando soluciones lixiviantes de ácido acético.

3.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Definir las condiciones termodinámicas favorables en las cuales el ácido acético es capaz de lixiviar al indio presente en los paneles LCD de desecho.
- 2.- Determinar experimentalmente la concentración de ácido acético y el pH de la solución en la que se obtiene la mayor recuperación de indio.
- 3.- Establecer la influencia de la temperatura en la cinética de lixiviación del indio.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

La hidrometalurgia es básicamente la solubilización de metales en soluciones acuosas. Los procesos hidrometalúrgicos han sido empleados durante mucho tiempo de manera satisfactoria tanto en la industria minera como en el tratamiento de desechos electrónicos.

Entre las etapas empleadas en la hidrometalurgia, el punto central de todo el proceso es la lixiviación, cuyo objetivo es la remoción o extracción de un componente soluble (solute) contenido en un sólido mediante un solvente apropiado (complejante).

Los factores más importantes a controlar en la lixiviación son el tipo de solvente a emplear, la temperatura del proceso y el tamaño de partícula.

4.2 AGENTE COMPLEJANTE

La selección del agente complejante a emplear, depende de su disponibilidad, costo, selectividad y toxicidad. De acuerdo a la información compilada, se ha propuesto el ácido acético como complejante para las lixivitaciones; este ácido pertenece a los ácidos carboxílicos (caracterizados por la presencia de un grupo químico funcional carboxilo: COOH), su selección se basó en los valores de las constantes de equilibrio, las cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Equilibrios de formación globales para el indio, estaño y hierro, y sus constantes de equilibrio.¹

<i>Sistema</i>	Equilibrio	log K
<i>In(III) - CH₃COO⁻</i>	$In^{3+} + CH_3COO^- \rightarrow InCH_3COO^{2+}$	3.5
	$In^{3+} + 2CH_3COO^- \rightarrow In(CH_3COO)^+_{+2}$	5.95
	$In^{3+} + 3CH_3COO^- \rightarrow In(CH_3COO)_3$	7.9
	$In^{3+} + 4CH_3COO^- \rightarrow In(CH_3COO)^{-}_4$	9.08
<i>Sn(II) - CH₃COO⁻</i>	$Sn^{2+} + CH_3COO^- \rightarrow SnCH_3COO^+$	3.47
	$Sn^{2+} + 2CH_3COO^- \rightarrow Sn(CH_3COO)_2$	6.04
	$Sn^{2+} + 3CH_3COO^- \rightarrow Sn(CH_3COO)^{-}_3$	7.27
<i>Fe(III) - CH₃COO⁻</i>	$Fe^{3+} + CH_3COO^- \rightarrow FeCH_3COO^{2+}$	3.6
	$Fe^{3+} + 2CH_3COO^- \rightarrow Fe(CH_3COO)^+_{+2}$	6.5
FASES CONDENSADAS		
<i>Sistema</i>	Equilibrio	Ks
<i>In(III) - CH₃COO⁻</i>	$In(OH)_3 \rightarrow In^{3+} + 3OH^-$	10 ^{-12.4}
	$In(OH)_4^- \rightarrow In^{3+} + 4OH^-$	10 ^{-22.07}
<i>Sn(II) - CH₃COO⁻</i>	$SnO \rightarrow Sn^{2+} + O^{2-}$	10 ^{-16.61}
	$Sn(OH)_3^- \rightarrow Sn^{2+} + 3OH^-$	10 ^{-1.76}
<i>Fe(III) - CH₃COO⁻</i>	$Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3O^{2-}$	10 ^{-0.408}

¹ Basado en NIST- National Institute of Standard and Technology.¹²

4.3 CINÉTICA QUÍMICA EN LA HIDROMETALURGÍA

La cinética química se usará para determinar la velocidad con la que la reacción ocurre, con la cual se podrá en un futuro optimizar las condiciones del proceso.

Las reacciones que se producen en el seno de una fase gaseosa, líquida o sólida se denominan homogéneas. Se tiene también, las reacciones heterogéneas que se desarrollan en la interfaz de dos medios diferentes. Estas son las reacciones de mayor relevancia en hidrometalurgia.

En una reacción heterogénea es importante entender los mecanismos controlantes de la cinética del proceso. Es decir, identificar cuáles son las etapas más lentas del proceso, lo anterior para que se pueda incidir directamente sobre la etapa controlante y de esta manera ayudar a intensificar el proceso.

En las reacciones de lixiviación la cinética a menudo es descrita por dos modelos, el modelo de conversión progresiva y el modelo del núcleo decreciente. Ambos modelos son simples e intentan representar el comportamiento del proceso real mediante una expresión matemática sin complicaciones excesivas (Levenspiel, 2004)⁷.

4.3.1 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La energía de activación es la mínima energía necesaria que deben tener las moléculas para que al interactuar entre ellas se produzca una reacción.

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante cinética de las reacciones químicas con la temperatura y su expresión es:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad 4.3.1.1$$

Donde k es la constante cinética de la reacción, A es una constante llamada factor de frecuencia (representa la frecuencia con que se producen las colisiones), Ea es la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta.

La energía de activación puede describirse mediante la forma lineal de la ecuación de Arrhenius, como se muestra:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 4.3.1.2$$

A partir de la ecuación de Arrhenius y con datos conocidos de la constante de velocidad, es posible calcular la energía de activación la cual proporcionará la pauta para describir el tipo de control que predomina en el proceso, ya sea un control por reacción o por difusión.

A un valor bajo de la energía de activación la etapa controlante es la difusión a través de la película de fluido, por otro lado si la reacción en la superficie de la partícula sólida es la que controla el proceso la energía de activación tendrá un valor elevado. Estos parámetros se definen en la sección 6.6.3.

4.4 MODELAMIENTO MATEMÁTICO

Establecer un modelo matemático permitirá estudiar y comprender a profundidad las relaciones entre los elementos del sistema con el cual se pretende trabajar.

Las reacciones heterogéneas son aquellas que involucran un sólido el cual puede ir desapareciendo al reaccionar o puede permanecer con igual volumen, el sólido al reaccionar con un fluido puede generar productos fluidos o sólidos. Para todos los fenómenos ocurridos en este tipo de reacciones se proponen distintos modelos.

4.4.1 MODELO PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMAÑO DECRECIENTE SIN FORMACIÓN DE CENIZA

Para poder resolver el tipo de control que afecta la recuperación de indio aplicando el modelo de núcleo decreciente sin formación de ceniza, se han asumido diversas condiciones entre las cuales destacan: que todas las partículas sólidas se consideran esféricas después de la molienda, y que esta forma permanece en el proceso de disolución, lo único que cambia durante el proceso es el tamaño promedio de las partículas.

Debido a que las partículas minerales son no porosas, el modelo matemático que se plantea es para partículas esféricas de tamaño decreciente en estado estacionario. En un principio este modelo se planteó para sistemas en el que el fluido circundante es un gas, sin embargo éste también puede aplicarse para líquidos.

El modelo básicamente describe la siguiente reacción:

En 1955, Yagi y Kunni desarrollaron este modelo (Levenspiel, 2004). El modelo se basa en las siguientes etapas:

- Difusión del reactivo fluido A a través de la película de fluido hasta la superficie de la partícula.
- Reacción de A en la superficie.
- Difusión de los productos a través de la película de fluido de regreso al cuerpo principal del fluido.

En el caso de este modelo sin formación de cenizas, existen dos etapas que pueden ser las controlantes de la velocidad de reacción, éstas son: el transporte de materia en la capa de productos sólidos, y la reacción química en la superficie.

4.4.2 REACCIÓN QUÍMICA COMO ETAPA CONTROLANTE

Para la reacción química como etapa controlante, el comportamiento es igual al de las partículas de tamaño constante. Como se ha mencionado, el análisis se centra en el supuesto de tener una partícula esférica, lo cual se ilustra en la Figura 2. En esta figura se muestran los gradientes de concentración en la película estancada y en el interior de la partícula en donde puede verse que existe un núcleo sin reaccionar.

Figura 2 Representación de las concentraciones de los reactivos y productos entre una partícula sólida y un fluido. (Levenspiel, 2004).⁷

Considerando que el desarrollo de la reacción no se ve afectado por la presencia del núcleo de ceniza, la velocidad de reacción es proporcional a la superficie disponible de la partícula, de acuerdo a la ecuación 4.4.1.2 se tiene que:

$$-\frac{dN_B}{dt} = -b \frac{dN_A}{dt} = bK_s C_{AL} (4\pi r_c^2) \quad 4.4.2.1$$

Donde:

N_A, N_B : Mol de reactivo.

b : Coeficiente estequiométrico del reactivo B.

K_s : Es la constante cinética de primer orden para la reacción superficial.

C_{AL} : Concentración de A en el seno del fluido.

r_c : Radio del núcleo de ceniza.

Poniendo a N_B en función del radio decreciente del núcleo:

$$-bdN_A = -dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad 4.4.2.2$$

Entonces la variación del tamaño del núcleo asociada al consumo del reactivo puede expresarse como:

$$-bdN_A = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad 4.4.2.3$$

Combinando las ecuaciones 4.4.2.1 y 4.4.2.3, e integrando:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bK_s C_{AL} \int_0^t dt \quad 4.4.2.4$$

Por lo tanto, se obtiene que:

$$t = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{AL}} (R - r_c) \quad 4.4.2.5$$

Sabemos que el tiempo para lixiviar toda la partícula esférica ($r_c=0$), es igual a:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{AL}} \quad 4.4.2.6$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se obtiene que:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad 4.4.2.7$$

Ahora, empleando la siguiente relación:

$$1 - x_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 (\text{Volumen del nucleo sin reaccionar})}{\frac{4}{3}\pi R^3 (\text{Volumen total})} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad 4.4.2.8$$

Permite obtener la siguiente ecuación para la reacción como etapa controlante:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{1/3} \quad 4.4.2.9$$

4.4.3 CONTROL POR DIFUSIÓN A TRAVÉS DE LA CAPA DE FLUIDO ESTANCADA

Figura 3 Representación de las concentraciones de los reactivos y productos entre una partícula sólida cuando disminuye su tamaño y la película líquida. (Levenspiel, 2004).⁷

En este punto se debe tomar en cuenta que la resistencia de la película en la superficie de una partícula depende de la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, del tamaño de la partícula y las propiedades del fluido. Las condiciones anteriores se han correlacionado para poner en contacto el sólido y el fluido, tal como lo hace la ecuación de Froessling:

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + 0.6(Sc)^{1/3} Re^{1/2} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad 4.4.3.1$$

Donde:

u : Velocidad relativa de la partícula con respecto al fluido.

d_p : Diámetro de partícula.

k_L : Coeficiente de transferencia de masa para la película líquida.

$\mathcal{D}$: Coeficiente de difusividad molecular.

ρ : Densidad.

μ : Viscosidad del fluido.

Sc : Número de Schmidt.

Re : Número de Reynolds de partícula basado en el diámetro de partícula.

Durante la reacción, la partícula cambia de tamaño, por lo tanto, k_L también varía, ésta aumenta si la velocidad del líquido se incrementa. Por lo tanto, se tiene que:

$$k_L \sim \frac{1}{d_p} \text{ para valores bajos de } d_p \text{ y } u \quad 4.4.3.2$$

Esta ecuación corresponde a partículas en el régimen de flujo de Stokes. En este régimen, la ecuación 4.4.3.1 se reduce a:

$$k_L = \frac{2\mathcal{D}}{d_p} = \frac{\mathcal{D}}{R} \quad 4.4.3.3$$

Cuando una partícula de tamaño original R_0 ha disminuido con el tiempo hasta el tamaño R , se tiene que:

$$-dN_B = -\rho_B dV = -4\pi\rho_B R^2 dR \quad 4.4.3.4$$

Para el análisis se usará la superficie exterior constante de una partícula S_{ex} , y teniendo en cuenta además que, por estequiometria $dN_B = b dN_A$, se tiene:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_L (C_{AL} - C_{AS}) = b k_L C_{AL} \quad 4.4.3.5$$

Si se hace que ρ_B sea la densidad molar de B en el sólido y V el volumen de una partícula, la cantidad de B presente en la partícula es:

$$N_B = \rho_B V \quad 4.4.3.6$$

La disminución del volumen, o del radio del núcleo sin reaccionar, el cual acompaña la desaparición de dN_B moles de reactivo sólido, estará dada entonces por la siguiente expresión:

$$-b dN_A = -dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = -4\pi\rho_B R^2 dR \quad 4.4.3.7$$

Combinando la ecuación 4.4.3.5 con la 4.4.3.7, se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B 4\pi R^2}{4\pi R^2} \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = b k_L C_{AL} \quad 4.4.3.8$$

Donde k_L es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula.

Combinando el régimen de Stokes y la ecuación anterior, se establece:

$$-\int_{R_0}^R R dR = \frac{b C_{AL} \mathcal{D}}{\rho_B} \int_0^t dt \quad 4.4.3.9$$

Resolviendo, se tiene que:

$$t = \frac{\rho_B R_0^2}{2b C_{AL} \mathcal{D}} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad 4.4.3.10$$

Con la siguiente relación:

$$1 - x_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 (\text{Volumen del nucleo sin reaccionar})}{\frac{4}{3}\pi R^3 (\text{Volumen total})} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad 4.4.3.11$$

Por lo que el control de reacción por difusión en la superficie puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - (1 - x_B)^{2/3} \right] \quad 4.4.3.12$$

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este proyecto se desmantelaron manualmente tres paneles de cristal líquido de igual tamaño provenientes de computadoras portátiles, las placas de LCD, que contenían ITO, fueron separadas. Las otras partes de los paneles (cables, circuitos electrónicos, marcos etc.), fueron desechadas.

Las placas de LCD fueron fraccionadas en tamaños de 2 a 5 cm, en una primera etapa se llevó la muestra a un molino de acero inoxidable, posteriormente se llevó a un molino de perlas de zirconio por 5 h. Se realizó un análisis granulométrico utilizando las mallas Tyler de número 100, 150, 200. La fracción de la malla Tyler -200 se utilizó para las pruebas de lixiviación. Obteniéndose finalmente 300 g de muestra.

Figura 4 Procedimiento experimental para el tratamiento primario de las pantallas.

5.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

Los ensayos se realizaron en un vaso de precipitado de vidrio, al cual se le añadieron 0.1 L de solución de lixiviación la cual contiene ácido acético (Ver: Tabla 2) y un agente reductor, añadiéndole también 5 g de muestra sólida (LCD), la agitación se llevó a cabo con un agitador magnético a 400 rpm. Las pruebas realizadas a tiempos definidos de 4, 5 y 24 h.

Figura 5 Esquema de la experimentación.

Cada 15, 20 y 30 minutos (según sea el caso) se tomaron muestras de 1 ml, posteriormente se les hizo una dilución de 1:10 con agua desionizada. Los análisis de contenido metálico de iones en solución se realizaron en el laboratorio de hidrometalurgia de la unidad Iztapalapa, en un espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas MPAES 4210 de Agilent Technologies. Para exponer el efecto de la temperatura, concentración, uso de agentes reductores, respecto a la extracción de las especies de interés las pruebas de lixiviación se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Tabla 2 Condiciones de operación para cada prueba de lixiviación.

CONDICIÓN	VALOR
TEMPERATURA	25 °C, 60 °C, 80 °C
ÁCIDO ACÉTICO	0.5 M 1 M
SULFATO DE HIDRACINA	0.1 M 0.2M
TIOSULFATO DE SODIO	0.05 M, 0.1 M, 0.2 M
pH	4

Para ajustar el pH de la solución se emplearon hidróxido de sodio y acetato de sodio.

5.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO EN PRODUCTOS DE MOLIENDA DE LAS PANTALLAS LCD

El análisis químico cuantitativo se realizó mediante digestiones ácidas bajo las siguientes condiciones: en un vaso de precipitado se agregaron 0.5 g de sólido, 75 ml de ácido nítrico y 75 ml de ácido clorhídrico. Esta mezcla se llevó a una temperatura de 190 °C con agitación continua, la digestión se finalizó en el momento en el que el volumen se redujo hasta 50 ml. Posteriormente, la solución final se aforo a 100 ml, y se tomó un volumen de muestra de 10 ml para su análisis posterior.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO

Los diagramas de distribución de especies permiten conocer los complejos de la especie metálica que predomina según el pH del medio en el que se encuentra. De esta manera, además, se puede saber a partir de que pH se forman las especies sólidas del ion metálico como óxidos o hidróxidos.

Estos diagramas se construyeron a partir del software -que se basa en el algoritmo de Ericksson (Eriksson, 1979)- MEDUSA (Puigdomenech, 2010)¹⁵. En ellos puede observarse que existen condiciones termodinámicas en las cuales se favorece la estabilidad de complejos que forma cada uno de los metales estudiados.

Para poder construir los diagramas de zonas de predominio, previamente se investigaron las constantes de equilibrio de las especies involucradas. Estas constantes, mencionadas anteriormente en la Tabla 1, fueron encontradas en la base de datos de NIST, se puede observar en la Tabla 1, que las constantes de equilibrio son muy parecidas para el indio, estaño y hierro.

En la Figura 6 a), 6 b) y 6 c) se muestran los diagramas de zonas de predominio para los sistemas de acetato con indio, estaño y hierro, respectivamente.

De los diagramas obtenidos, se puede observar que, en un pH entre 2 y 5 se presenta la formación de complejos de indio. Algo muy similar sucede con el estaño, aunque en este caso se necesitaría una mayor cantidad de complejante.

En el diagrama del hierro, la zona de predominio de los complejos se encuentra en un pH menor a 2, por lo que se esperaría obtener una menor cantidad de este elemento en comparación con los otros dos, al ubicar al sistema en la ventana de pH de 2 a 5.

También se puede observar en los tres diagramas termodinámicos, que la zona de predominio de los óxidos e hidróxidos es amplia; ante esto se analizó la idea de emplear un agente reductor que favorezca la disolución de los metales.

$$[\text{In}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$$

a)

$$[\text{Sn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$$

b)

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$

c)

Figura 6 a) Diagrama de zona de predominio: In(III)-CH₃COO- b) Diagramas de zona de predominio: Sn (II)- CH₃COO- c) Diagramas de zona de predominio: Fe(III)- CH₃COO-. MEDUSA (Puigdomenech, 2010).

6.2 RESULTADOS DE LA DIGESTIÓN

Se determinó el contenido de la muestra sólida en el material virgen (sin lixiviar), bajo las condiciones mencionadas anteriormente, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.

Los resultados obtenidos se utilizarán como base para realizar el cálculo del porcentaje de recuperación en cada una de las pruebas experimentales del presente trabajo.

Ciertamente no se esperaba encontrar el estaño en mayor proporción respecto al indio, debido a que en la composición de las pantallas LCD la relación en la que se encuentran es de 90% indio-10% estaño. Respecto al hierro extraído probablemente se encuentre presente en alguna otra parte de la pantalla.

Tabla 3 Resultados obtenidos de la caracterización del material virgen.

Elemento	In	Fe	Sn
Concentración (mg/Kg)	473	457	764

6.3 EFECTO DEL USO DE UN AGENTE REDUCTOR

El In_2O_3 y SnO_2 son especies presentes en el ITO, el Sn^{4+} presente no se compleja con el agente lixivante por lo cual se propone el uso de un agente reductor para lograr un cambio en el estado de oxidación y volver soluble al Sn^{4+} . Por lo tanto las reacciones de complejación y reducción son las indicadas en las ecuaciones (6.3.1 y 6.3.2):

Se determinó emplear tiosulfato de sodio y sulfato de hidracina como agentes reductores. Las especies mencionadas fueron elegidas debido a que por su naturaleza son altamente inestables oxidándose con facilidad en solución acuosa como para que la reacción llegue a ser completa.

En las Figuras 7 y 8 se muestra el resultado de la lixiviación a condiciones ambientales, de acuerdo a los diagramas de zonas de predominio el pH fue ajustado a 4 usando hidróxido de sodio (debido a que el pH natural de la solución se encontraba en un intervalo de 3.0-3.2), una concentración de 0.5 M de ácido acético que es nuestro agente complejante y finalmente se utilizó sulfato de hidracina o tiosulfato de sodio como agente reductor (Figura 7 y Figura 8, respectivamente).

Se observa una mejoría en el porcentaje de extracción de los metales de interés al emplear el tiosulfato de sodio como agente reductor en comparación con el sulfato de hidracina; donde se tiene como máximo porcentaje de extracción un 10% aproximadamente. Además, disminuye el porcentaje de extracción de hierro, la cual es una especie no esperada.

Figura 7 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mmHg, 0.05 M de $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ como agente reductor, 0.5 M de CH_3COOH , NaOH (pH=4).

Figura 8 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mmHg, 0.05 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agente reductor, 0.5 M de CH_3COOH , NaOH (pH=4).

En esta sección se determinó que el mejor agente reductor para el proceso de lixiviación es el tiosulfato de sodio, en los experimentos que se realizaron posteriormente se utilizó este agente reductor.

6.3.1 AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE REDUCTOR.

En esta segunda parte se decidió aumentar la concentración del agente reductor seleccionado de 0.05 M a 0.1 M, manteniendo el resto de las condiciones constantes.

En la Figura 9 se observa que no existe un aumento significativo en el porcentaje de recuperación del indio (especie de mayor interés), en comparación a los resultados obtenidos en la Figura 8, en donde la concentración del agente reductor es menor. Estos resultados sugieren que el aumento de la concentración del agente reductor no tiene efecto significativo sobre la cantidad de extracción del indio y estaño. Sin embargo, se puede observar en esta misma figura que la cantidad de hierro extraído disminuye en comparación a los datos mostrados en la Figura 8 donde también se emplea tiosulfato de sodio como agente reductor, pero a una menor concentración.

Figura 9 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mm Hg, 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agente reductor, 0.5 M de CH_3COOH , NaOH (pH=4).

6.4 EFECTO DEL AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE LIXIVIANTE

En esta sección se evaluó el efecto de la participación del ion acetato dentro de las pruebas experimentales. Como se puede observar en la Figura 10, el aumento de la concentración del ácido acético a 1 M, no representa cambios significativos en el porcentaje de extracción (11.42% para 0.5 M de ácido acético, mientras que para una concentración 1 M de ácido acético, el mayor porcentaje de extracción fue de 9.72%). Por lo tanto, el aumento de la concentración del ácido acético no favorece significativamente la solubilidad de las especies de indio, estaño y hierro.

Figura 10 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na₂S₂O₃ como agente reductor, 1 M de CH₃COOH, NaOH (pH=4).

6.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La mayoría de los procesos hidrometalúrgicos pueden ocurrir espontáneamente ya que son termodinámicamente factibles. Sin embargo, en la mayoría de los casos el comportamiento cinético de los mismos no es el deseable en un proceso de recuperación real (Sohn y Wadsworth 1979)¹⁷. Por lo anterior y con el propósito de acelerar la prontitud con la cual ocurren las reacciones químicas, en muchos procesos industriales se emplean condiciones de temperatura mayores a 20 °C. Con el propósito de analizar el efecto de la temperatura del sistema sobre la cinética del proceso de lixiviación, se desarrollaron ensayos a diferentes temperaturas, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes; esperando que estas variaciones de temperatura se reflejen en un aumento en el porcentaje de extracción de las especies de interés.

En las Figuras 11, 12 y 13 puede observarse que la temperatura afecta de manera significativa la recuperación de indio a partir del proceso de lixiviación. Es necesario mencionar que en este punto se ha decidido emplear acetato de sodio para el ajuste de pH en lugar de hidróxido de sodio, y corroborar si esto representa un cambio en el porcentaje de extracción de los elementos de interés.

La primera prueba que se muestra es a 25 °C, ésta se realizó a un pH= 4, con 0.5 M de ácido acético y 0.05 M de tiosulfato de sodio. Puede notarse que el solo hecho de haber empleado acetato de sodio para ajustar el pH de la solución representa un avance significativo en el porcentaje de extracción del indio, siendo éste del 14.38%, y representa el porcentaje más alto de recuperación alcanzado. Esto podría estar relacionado con un efecto de precipitación de los valores debido a la presencia en la solución de iones OH^- .

Figura 11 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 25°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agente reductor, 0.5 M de CH_3COOH , CH_3COONa (pH=4).

En las Figuras 12 y 13 se muestra el porcentaje de extracción de los metales de interés bajo las mismas condiciones que la prueba anterior, con la única excepción que la temperatura empleada es de 60 °C y 80 °C respectivamente. Se puede observar un aumento significativo en el porcentaje de recuperación del indio, sobre todo en la prueba realizada a 80 °C.

En dicha prueba, por primera vez el indio tiene un porcentaje de recuperación mayor respecto al resto de las especies analizadas.

Figura 12 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 60°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agente reductor, 0.5 M de CH_3COOH , CH_3COONa (pH=4).

Figura 13 Recuperación de In, Sn y Fe. Condiciones de reacción: T= 80°C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agente reductor, 0.5 M de CH_3COOH , CH_3COONa (pH=4).

El notable incremento que se tiene en la recuperación de indio discutido previamente indica que el proceso está influenciado significativamente por la temperatura.

Para la última prueba de variación de temperatura que corresponde a 80 °C, ésta se dejó reaccionar por 24 h. Terminada la prueba, se tomó una muestra para su posterior análisis y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Resultados de la lixiviación a 80 °C después de 24 h.

Metal	Estaño	Indio	Hierro
Concentración (mg/L)	4.7	17.8	5.3
Concentración (mg/Kg)	84.6	320.4	95.4
Fracción de recuperación	0.1107	0.6773	0.2087

La Tabla 4 indica que al transcurrir las 24 h es posible obtener un porcentaje de recuperación de indio significativo; es decir, de hasta el 70%. Por el contrario, se aprecia que existe una competencia entre la recuperación de hierro y estaño, en donde el hierro se ve favorecido ligeramente en su extracción.

6.6 CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE INDIO

Para determinar la relación entre la lixiviación de los metales de interés y los parámetros de lixiviación, se realizaron análisis cinéticos del proceso, que para este caso se trata de un sistema heterogéneo sólido-líquido.

En la Figura 14 se muestran los resultados de la extracción de indio frente al tiempo a tres diferentes temperaturas evaluadas (25, 60 y 80 °C). La cinética de extracción de indio aumenta con la temperatura. La mayor disolución se da a los 80 °C, alcanzando un porcentaje de extracción de aproximadamente 45% en un tiempo de 6 h.

Figura 14 Recuperación de In a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: T= 25, 60 y 80 °C, P = 585 mm Hg, 0.05 M de Na₂S₂O₃ como agente reductor, 0.5 M de CH₃COOH, CH₃COONa (pH=4).

En la Figura 14, se observa que a 25 °C y 60 °C el aumento de la tasa de extracción de indio se da de manera paulatina, mientras que para 80 °C, el aumento se presenta de manera rápida. Debe recordarse que estas pruebas se realizaron usando tiosulfato de sodio 0.05 M como agente reductor, con una solución de ácido acético 0.5 M, y pH igual a 4, ajustándolo con acetato de sodio. Como ya se ha mencionado anteriormente, el ácido acético y el tiosulfato de sodio se emplearon como agente lixivante y reductor respectivamente en el proceso de lixiviación.

De acuerdo a la estructura cristalina del ITO, tal como se muestra en la Figura 15, el indio no puede extraerse de manera eficiente hasta que el estaño que se encuentra como Sn⁴⁺ se solubilice. Esto se logra empleando un agente reductor, en este caso el tiosulfato de sodio. Se puede pensar que al solubilizarse el estaño la configuración cristalina se vuelve inestable haciendo que el indio que se supone ocluido en la estructura pueda liberarse y así complejarse con el ácido acético.

La primera parte de la reacción se da con la reducción del Sn⁴⁺ en conjunto con el agente reductor:

Después de esta primera parte, el Sn^{2+} puede lixivarse en contacto con el agente lixiviante que en este caso es el ácido acético. De acuerdo al pH de trabajo igual a 4 y los diagramas obtenidos con el programa MEDUSA:

Con el indio, que en primera instancia se encuentra ocluido, se libera después de que el estaño se reduce y puede complejarse. La reacción de complejación de indio es:

Figura 15 Representación esquemática de la interfase solido-líquido.

6.6.1 ETAPA CONTROLANTE

Para poder aplicar el modelo que se plantea en la sección 4.4.2, se tomaron en cuenta algunas suposiciones las cuales se mencionan a continuación:

- El sistema con el que se trabaja se considera isotérmico.
- La reacción se considera irreversible y con una cinética de primer orden con respecto al ácido acético debido a que este se encuentra en exceso con respecto al indio, estaño y hierro que pudiera extraer.
- La partícula sólida se considera esférica y no porosa, i.e., la difusividad del líquido al interior del sólido es despreciable.
- No existe formación de ceniza. Lo anterior debido a que se supone en el proceso no se tiene la presencia de impurezas o la formación de algún producto sólido que pudiera adherirse a la partícula esférica.

De acuerdo al modelo para partículas esféricas de tamaño decreciente sin formación de ceniza descrito en la Sección 4.4.2, el proceso puede estar controlado por la difusión externa o por la reacción superficial. Por lo cual, el modelo propuesto de núcleo decreciente sin formación de ceniza resulta útil para determinar el paso controlante del proceso.

En primera instancia se aplicó el modelo de núcleo decreciente sin formación de ceniza para un control por reacción, los resultados obtenidos pueden apreciarse en la Figura 16.

Figura 16 Ajuste de los datos experimentales al modelo de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente. Control por reacción.

En la Figura 17 se presenta el comportamiento obtenido de los resultados experimentales bajo el esquema del control por difusión, en donde puede observarse que los valores del coeficiente de correlación son muy similares a los obtenidos bajo la suposición de control por reacción. Por lo tanto, estos resultados no son concluyentes para poder determinar si existe control por reacción o por difusión.

Figura 17 Ajuste de los datos experimentales al modelo de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente. Control por difusión.

En la Tabla 5 se presenta el resumen de los coeficientes de correlación obtenidos para cada tipo de control (i.e., reacción y difusión) estudiado y las constantes de reacción. Puede observarse que los coeficientes de correlación son muy similares, por lo que con estos resultados no resulta posible concluir la etapa controlante en la cinética de reacción. Considerando estos resultados se plantea evaluar la energía de activación con el fin determinar la etapa controlante en la reacción.

Tabla 5 Coeficientes de correlación y constantes de reacción obtenidos para control por reacción y por difusión

	25 °C		60 °C		80 °C	
<i>Modelo</i>	R ²	<i>k</i> (s ⁻¹)	R ²	<i>k</i> (s ⁻¹)	R ²	<i>k</i> (s ⁻¹)
<i>Control por reacción</i>	0.9038	0.00008	0.9697	0.0002	0.9799	0.0008
<i>Control por difusión</i>	0.9026	0.0002	0.971	0.0003	0.9835	0.0009

6.6.2 NÚMERO DE DAMKÖHLER

El número de Damköhler II, es un parametro adimensional que relaciona la velocidad de reacción y la velocidad de transferencia de masa. Con el número de Damköhler II característico para reacciones de primer orden, se puede determinar si los procesos son controlados por difusión o por reacción.

Lobo (2007)⁹, presenta la siguiente ecuación para el cálculo de el número de Damköhler II:

$$Da_{II} = \frac{k C_A^{n-1} L^2}{\mathcal{D}_{AB}}$$

Donde:

k = Constante de velocidad.

C_A = Concentración molar de A.

n = Orden de reacción.

L = Longitud característica (cm).

$\mathcal{D}_{AB}$ = Difusividad del soluto A en el solvente B (cm²/s).

Si Da_{II} es grande quiere decir que la reacción consumirá rapidamente al reactivo que es suministrado por la difusión, si por el contrario Da_{II} es pequeño significa que la reacción es lenta comparada con la difusión (Lobo, 2007)⁹.

Para el cálculo de $\mathcal{D}_{AB}$, se empleará la siguiente ecuación:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} T (\phi_B M_B)^{1/2}}{\mu_B V_{Ab}^{0.6}}$$

Donde:

$\mathcal{D}_{AB}$ = Difusividad del soluto A en el solvente B (cm²/s).

T = Temperatura absoluta (K).

M_B = Peso molecular del solvente B.

μ_B = Viscosidad del solvente B a la temperatura T (cP).

$V_{Ab}^{0.6}$ = Volumen molar del soluto A a su temperatura normal de ebullición (cm³/mol).

ϕ_B = Parametro de asociación del solvente B (adimensional).

A continuación se muestran los resultados obtenidos del número de Damköhler II para cada temperatura.

Tabla 6 Parámetros empleados para el cálculo de la difusividad del soluto A en el solvente B para cada temperatura.

Sistema Ácido acético (A) – Agua (B)			
<i>Temperatura</i> <i>Parámetro</i>	25 °C	60 °C	80 °C
T (K)	298.15	333.15	353.15
M_B	18	18	18
ϕ_B ²	2.26	2.26	2.26
μ_B (cP)	0.89	0.466	0.354
V_{Ab} (cm ³ /mol) ³	63.8	63.8	63.8
$\mathcal{D}_{AB}$ (cm ² /s)	0.00001306	0.00002788	0.00003890

Tabla 7 Parámetros usados en el cálculo del número de Damköhler para cada temperatura establecida.

<i>Temperatura</i> <i>Parámetro</i>	25 °C	60 °C	80 °C
k	0.00008	0.0002	0.0008
L	0.0075	0.0075	0.0075
Da_{II}	0.000344459	0.000403524	0.001156716

A partir de los resultados obtenidos del número de Damköhler para cada temperatura estudiada, se puede afirmar que el control del proceso esta dado por la reacción, que se supone como la etapa más lenta.

² Para la molécula de agua el parametro de asociación establecido es de 2.26.

³ En el anexo B se puede consultar los valores empleados para el calculo del volumen molar del ácido acético

Esto se puede apreciar en la parte experimental (figura 13) en donde al aumentar la temperatura a 80 °C el porcentaje de extracción del indio aumentó de manera significativa. Lo anterior quiere decir que el proceso está fuertemente influenciado por este parámetro, por lo tanto se esperaría una energía de activación elevada.

6.6.3 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

El cálculo de la energía de activación es otro parámetro que resulta útil para conocer el tipo de control llevado a cabo durante el proceso. El resultado de la energía de activación es dependiente del control que domina el sistema, valores de energía de activación pequeños (21 KJ/mol) indican procesos difusivos, mientras que valores altos de esta (59 KJ/mol) representan procesos con control por reacción (Palacios Elia, 1988).¹³

Sin duda existen casos donde el proceso puede estar controlado tanto por difusión como por reacción, donde la energía de activación puede ir desde los 42 KJ/mol hasta 59 KJ/mol.

Al hacer el cálculo de la energía de activación se obtiene una correlación deficiente con los datos experimentales.

La Figura 18 tiene como objetivo corroborar el tipo de control que predomina en el proceso de lixiviación de indio.

Con los datos obtenidos de las constantes de velocidad bajo el esquema anterior, se procede ahora a calcular la energía de activación de la siguiente manera: se emplea la ecuación linealizada de Arrhenius (Ecuación 6.2) y las constantes de reacción reportadas en la Tabla 5, estas constantes se grafican contra la temperatura a la que se llevó cada lixiviación reportada en este trabajo.

Figura 18 Ecuación de Arrhenius linealizada usada para el cálculo de la energía de activación.

Con el valor obtenido para $-\frac{Ea}{R} = -4.1353$ K a partir de la Figura 17, la energía de activación para el proceso es de 34.3808 KJ/mol. Sin embargo esto no corresponde a un control por reacción ($Ea > 59$ KJ/mol), se sugiere reliaizar más pruebas experimentales con variación de temperatura para poder establecer de mejor manera el tipo de control.

7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

En el presente trabajo se determinó que es posible la extracción de indio contenido en pantallas LCD de desecho usando ácido acético como agente lixivante. El estudio de variabilidad de los factores arrojaron los siguientes resultados:

- El uso de un agente reductor tal como el tiosulfato de sodio, representó una mejoría en el proceso de lixiviación.
- Al emplear acetato de sodio en lugar de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la solución la extracción de indio mejoró.
- La mayor cantidad de extracción de indio fue de 70% después de 24 horas, a 80 °C.
- Al aumentar la concentración del agente lixivante el aumento del porcentaje de extracción de los metales de interés fue insignificante, por lo que estos resultados sugieren que el proceso no está limitado por la solubilidad del indio.

Para la cinética de lixiviación del indio, se empleó el modelo de núcleo decreciente sin formación de ceniza. Con base en este modelo se determinó que el proceso de lixiviación de indio está controlado por la reacción en la superficie de la partícula, de acuerdo al número de Damköhler II.

Se logró un proceso que es amigable con el ambiente debido a que el principal agente usado para complejar el indio es el ácido acético (ácido orgánico), cuyo nivel de toxicidad es relativamente bajo, esto si se compara con ácidos inorgánicos comúnmente usados en este tipo de procesos.

Para trabajos posteriores, se recomienda hacer énfasis en aumentar el porcentaje de extracción, esto mediante algún tratamiento a la muestra que en primer lugar busque favorecer el proceso difusivo de los reactantes y en segundo lugar se busque eliminar los posibles aglomerados en la muestra. Igualmente se recomienda realizar estudios de caracterización de los residuos sólidos de la lixiviación con el fin de determinar si las fases en las que se encuentra el indio son refractarias.

REFERENCIAS

1. Alfantazi, A.M., Moskalyk, R.R.,2003. Processing of indium: a review. Minerals Engineering. 687-694.
[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7)
2. Benítez, G., Rísquez A., Lara, M., 2010. La basura electrónica: computadoras, teléfonos celulares, televisores. Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana.
3. Denina, C., 2012. MB MINOR METALS CONFERENCE - Indium to compete with gold on investment qualities - SMG Indium Resources. Fast Markets Ltd.
<http://minormetals.com/scoop/?id=36382&v=0&lang=en&cid=152925&type=1>.
4. Garside, M., 2020. Global indium production 2014-2019.
<https://www.statista.com/statistics/1060401/global-refinery-production-of-indium-by-country/>
5. Hsieha, S., Chenb, C., Wen C. S., 2009. Process for recovery of indium from ITO scraps and metallurgic microstructures. Materials Science and Engineering: B. 82-87.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.01.019>
6. Joiro, H. U., 2015. Basura electrónica:Cuando el progreso enferma al futuro. Medicina, 37(1), 39-49.
<https://revistamedicina.net/ojsanm/index.php/Medicina/article/view/108-5>
7. Levenspiel, Q., 2004.Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera edición, Limusa Wiley. Ciudad de México.

8. Li Y., Liu Z., Li Q., Liu Z., Zeng L., 2010. Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy*. 105, 207–212.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.006>
9. Lobo, R., 2007. Principios de transferencia de masa. Segunda Edición, UAM – IZT. México.
10. Lokanc, M., Eggert, R., Redlinger, M., 2015. The availability of indium: The present, medium term, and long term. Colorado School of Mines. Golden, CO, USA.
11. Ma, E., Xu, Z., 2013. Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels. *Journal of Hazardous Materials*. 610-617.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.020>
12. NIST (National Institute of Standards and Technology, Instituto Nacional de Estándares y Tecnología). <http://www.nist.gov/>
13. Palacios, E., 1988. Cinética de lixiviación de esfalerita con cloruro férrico. Tesis de maestría. UAM - IZT. Ciudad de México.
14. Park, K., Sato, W., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T., 2009. Recovery of indium from In_2O_3 and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta*. 105-108.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.003>

15. Puigdomenech, I., MEDUSA (Making equilibrium diagrams/using sophisticated algorithms). Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004.
<http://www.kemi.kth.se/medusa/>
16. Royal Society of Chemistry: Periodic Table, 2014. [<http://www.rsc.org/periodic-table/element/49/indium>].
17. Sohn, H., Wadsworth, M.E., 1979. Rate Process of Extractive Metallurgy. Plenum, New York, pp. 141–143.
18. Sun, L., Qiu, K., 2012. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. Waste Management. 1575-1582.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.027>
19. Unesco, 2010. Los residuos electrónicos: un desafío para la sociedad del conocimiento en América Latina y el Caribe. Montevideo.
20. Vélez A., P. A., 2010. E-WASTE: La basura del siglo XXI, ¿Qué hacer con ella?.
<http://dx.doi.org/10.22517/23447214.211>
21. Virolainen, S., Ibana, D., Patero, E., 2011. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. Hydrometallurgy. 56-57.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.005>
22. Wen, C., Chien-Chon, C., Sheng-Jen, H., 2009. Process for recovery of indium from ITO scraps and metallurgic microstructures. Materials Science and Engineering: B. 82 - 87.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.01.019>

23. World Health Organization, 2013. The Geneva Declaration on E-waste and Children's Health.
24. Yang, J., 2012. Recovery of Indium from End-of-Life Liquid Crystal Displays. Thesis for the degree of licentiate of engineering. Chalmers University of Technology. Sweden.
25. Zhua, X., Jiakuan, X., Gao, L., Liu, J., Yang, D., Sun X., Zhang, W., Wang, Q., Vasant R. K., 2013. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid. Journal of Hazardous Materials. 387-396.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.018>
26. Zhuang, X., He, W., Li, G., Huang, K., Ye, Y. 2012. Material separation from waste liquid crystal displays using combined physical methods. Polish Journal of Environmental Studies. 1921-1927.

APENDICE A. Cálculos para determinar la cantidad empleada de reactivos en los experimentos.

1.- Cálculo de volumen de ácido acético para una solución 0.5 M.

1.1 Datos del reactivo CH₃COOH:

M.M. CH ₃ COOH	60.05 g/gmol
Volumen	0.1 L
Densidad	1.042 g/ml
%Pureza	99.7%

1.2 Cálculo del volumen de CH₃COOH empleado.

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.1 \text{ L} \times \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{60.05 \text{ g}}{1 \text{ gmol}} \times \frac{100 \text{ g}}{99.7} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.042 \text{ g}}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2.89 \text{ mL}$$

2.- Cálculo de la cantidad de tiosulfato de sodio empleado.

2.1 Datos del reactivo Na₂S₂O₃·5H₂O:

M.M. Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	158.11 g/gmol
Volumen	0.1 L

2.- Cálculo:

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0.1 \text{ L} \times \frac{0.05 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{158.11 \text{ g}}{1 \text{ gmol}}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0.7905 \text{ g}$$

3.- Cálculo de la cantidad de sulfato de hidracina a emplear.

3.1 Datos del reactivo $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$:

M.M. $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	130.12 g/gmol
Volumen	0.1 L

3.2 Cálculo:

$$m_{\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4} = 0.1 \text{ L} \times \frac{0.1 \text{ gmol}}{1 \text{ L}} \times \frac{130.12 \text{ g}}{1 \text{ gmol}}$$

$$m_{\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4} = 1.3012 \text{ g}$$

APENDICE B. Tabla de datos empleados para el cálculo del volumen molar.

Tabla 1 Valores de volúmenes atómicos y molares a la temperatura normal de ebullición. (Lobo, 2007).

Átomo	Volumen atómico cm ³ /mol	Átomo	Volumen atómico cm ³ /mol
Carbón	14.8	Fluor	8.7
Hidrógeno	3.7	Yodo	37.0
Oxígeno(excepto los casos abajo)	7.4	Azufre	25.6
con doble enlace en carbonilo	7.4	Fósforo	27.0
en aldehidos y cetonas	7.4	Mercurio	19.0
en ésteres metílicos	9.1	Silicio	32.0
en éteres metílicos	9.9	Cromo	27.4
en ésteres y éteres etílicos	9.9	Estaño	42.3
en ésteres y éteres superiores	11.0	Titanio	35.7
en ácidos (-OH)	12.0	Plomo	46.5 - 50.1
enlazado con N, P, S	8.3	Cinc	20.4
Nitrógeno		Anillos	
en doble enlace	15.6	de tres miembros	-6
en aminas primarias	10.5	de cuatro miembros	-8.5
en aminas secundarias	12.0	de cinco miembros	-11.5
Bromo	27.0	de seis miembros	-15
Cloro en RCHCIR'	24.6	de naftaleno	-30
Cloro terminal como en RCl	21.6	de antraceno	47.5
Molécula	Volumen molecular cm ³ /mol	Molécula	Volumen molecular cm ³ /mol
Aire	29.9	H ₂	14.3
O ₂	25.6	H ₂ O	18.8
N ₂	31.2	H ₂ S	32.9
Br ₂	53.2	I ₂	71.5
Cl ₂	48.2	NH ₃	25.8
CO	30.7	NO	23.6
CO ₂	34.0	N ₂ O	36.4
COS	51.5	SO ₂	44.8