

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA CLORACIÓN DE InAs

Fernando M. Túnez, María del Carmen Ruiz y Jorge A. González

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química INTEQUI - UNSL
Universidad Nacional de San Luis
Chacabuco y Pedermera CC: 290 –5700– San Luis, Argentina.
E-mail: fmtunez@unsl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El indio fue descubierto por Reich y Richter, quienes lograron aislar este metal; se lo encuentra frecuentemente asociado con los minerales de zinc, y es a partir de este que se obtiene la mayoría del indio comercial. Se lo ha encontrado también en minerales de hierro, plomo y cobre (1). El indio se ha convertido en uno de los importantes metales estratégicos para la industria electrónica, siendo ampliamente utilizado en la fabricación de dispositivos semiconductores. Debido a ello, la demanda de este metal, se espera que aumente en un futuro cercano. Se están haciendo numerosos esfuerzos para recuperar el indio a partir de fuentes como los minerales y los desechos electrónicos (2). Cada año, el número de productos electrónicos descartados va en aumento, por este motivo, el reciclaje es necesario tanto, para no agotar los recursos naturales no renovables como, para disminuir el impacto ambiental (3). Además del uso en electrónica, el indio se lo utiliza en la protección de superficies, en aleaciones especiales como son las aleaciones dentarias y debido a su “mojabilidad” es ideal para azogar espejos. También se aprovecha su resistencia a la corrosión en la fabricación de pantallas cinematográficas, osciloscopios de rayos catódicos etc. Aleado con antimonio y germanio, tiene un amplio uso en la fabricación de transistores y otros componentes electrónicos. Los radioisótopos del indio en compuestos como el tricloruro de indio y el hidróxido de indio coloidal se utilizan en la exploración orgánica y el tratamiento de tumores. Además del metal, los compuestos de indio más utilizados en la industria son: el tricloruro, en el galvanizado; el sesquióxido, en la fabricación de vidrio; el sulfato; y el antimonio y el arseniuro, como material para semiconductores (4), etc.

El uso de la cloración en los procesos de extracción de metales, ha ganado atención, esto se debe a altas velocidades de los procesos de cloración, temperaturas moderadas de trabajo, bajo costo, variedad y disponibilidad de agentes clorantes, propiedades físicas y químicas favorables para los procesos de cloración de ciertos metales, alta solubilidad de muchos cloruros, variedad de estados de oxidación disponibles que hacen fácil la separación. El avance en el desarrollo de nuevos materiales resistentes a la corrosión, destinados a la fabricación de los reactores, es de vital importancia (5).

En el presente trabajo presenta un estudio del comportamiento de la reacción entre el arseniuro de indio y el gas cloro con vistas a ser aplicados en la recuperación de indio a partir de los desechos electrónicos

ESTUDIO TERMODINÁMICO

El estudio de predominancia de reactivos y productos de la cloración de arseniuro de indio con gas cloro se realizó mediante el software HSC Chemistry for windows version 5.1 (6) Los resultados son graficados en las Figuras 1 y 2. El diagrama de la Figura 1 considera una cantidad mayor a la estequiométrica para el gas Cl_2 , debido a que estas son las condiciones en las cuales se trabajó

experimentalmente. El rango de temperaturas analizado fue de 0 a 1000°C. En él puede observarse que en todo el rango de temperaturas el sistema reacciona favorablemente dando como productos de reacción InCl_3 y AsCl_3 . El estado de agregación depende de la temperatura de trabajo. También se puede observar que el InCl_3 por encima de los 300°C genera un dímero mediante un proceso de sublimación. Este dímero descompone a mayor temperatura formando el InCl_3 gaseoso. A temperaturas superiores a 800°C comienza la descomposición del InCl_3 formando InCl_2 .

La Figura 2 muestra un diagrama de equilibrio isotérmico a 400°C. Se observa el efecto de cantidades crecientes de Cl_2 sobre una misma cantidad inicial de InAs . Se puede observar que en defecto de Cl_2 se forman productos de estequiometrías InCl , InCl_2 y As en diversas fases los cuales con el incremento de cloro siguen reaccionando para dar InCl_3 en una primera etapa y posteriormente el As también reacciona con el Cl_2 para dar AsCl_3

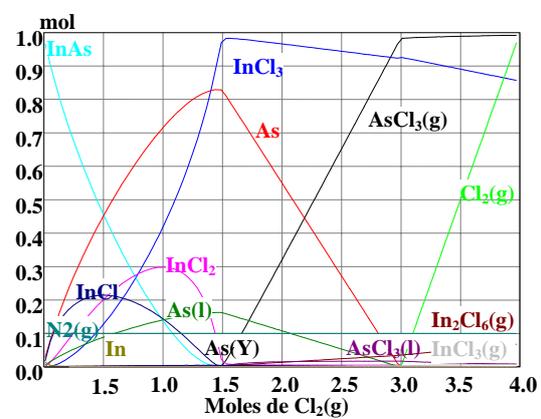
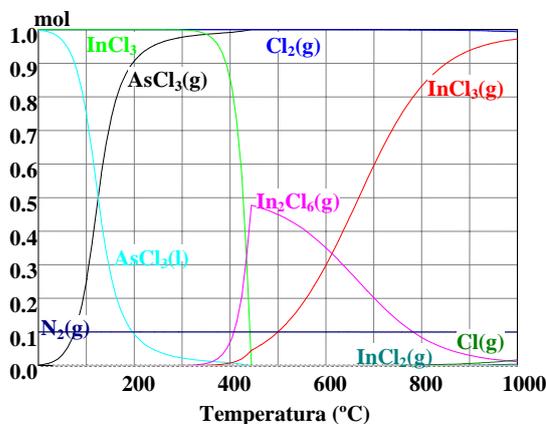


Figura 1. Diagrama de equilibrio del sistema InAs-Cl_2 en función de la temperatura.
 Figura 2. Diagrama de equilibrio en función de la cantidad de Cl_2 a 400°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El seguimiento de la reacción de cloración del InAs se realizó mediante termogravimetría de lectura continua, para ello se utilizó un equipo experimental apto para trabajar en atmósferas corrosivas, el cual fue desarrollado en nuestro laboratorio (7). Los resultados de la termogravimetría se muestran en las Figuras 3 y 4. Se encontró experimentalmente, que por debajo de 300°C existe una escasa reacción entre el InAs(s) y el $\text{Cl}_2(\text{g})$. A partir de 300°C el cambio de masa producido es concordante con la formación de $\text{InCl}_3(\text{s})$ y As(s) . Cuando la reacción se lleva a cabo a 350°C y 400°C, el cambio de masa concuerda con la formación de $\text{InCl}_3(\text{s})$ y $\text{AsCl}_3(\text{g})$. A temperaturas superiores a 400°C se observó que parte del $\text{InCl}_3(\text{s})$ sublima(8). A 450°C se observa un cambio en el mecanismo por el cual transcurre la reacción, distinguiéndose 3 etapas, primero una ganancia de masa que coincide con la formación rápida de $\text{InCl}(\text{l})$, $\text{InCl}_2(\text{l})$ y As(s) , luego estas especies, en forma simultánea, son atacadas por el $\text{Cl}_2(\text{g})$ siendo mas rápido sobre el As(s) formándose $\text{AsCl}_3(\text{g})$ y el $\text{InCl}(\text{l})$ formando $\text{InCl}_2(\text{l})$; en la última etapa ocurre solamente la formación de $\text{InCl}_3(\text{g})$ a partir del $\text{InCl}_2(\text{l})$. En el experimento llevado a cabo a 500°C se observa un efecto similar al anterior pero parte del $\text{InCl}_2(\text{l})$ ya volatiliza por estar cercano a su punto de ebullición(6). En el experimento realizado a 550°C suceden procesos similares con la diferencia que el InCl_2 se volatiliza. Cuando exponemos el sistema a 600°C

si bien las reacciones son las mismas, tanto el InCl como el As volatilizan por estar cercano a sus puntos de ebullición (6,8).

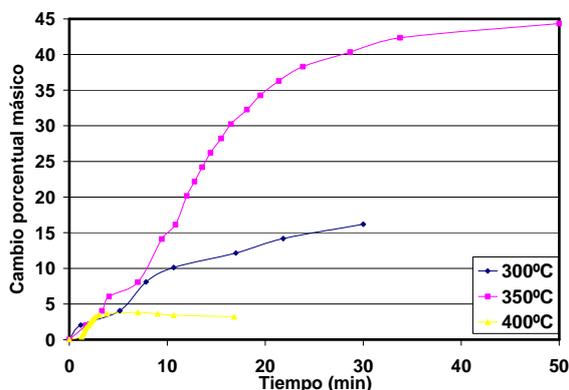


Figura 3. Isotermas 300, 350 y 400°C de cloración de InAs.

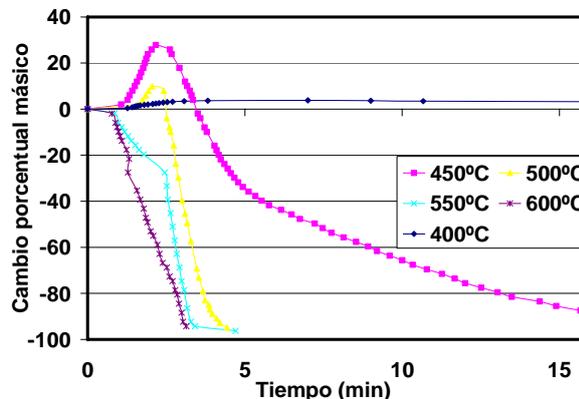


Figura 4. Isotermas a 400, 450, 500, 550 y 600°C de cloración de InAs.

CONCLUSIONES

La cloración del InAs con gas cloro mostró que la reacción es favorable termodinámicamente en una amplio rango temperaturas, pero cinéticamente a partir de los 300°C. La reacción transcurre con alta velocidad a partir de los 400°C, siendo la temperatura determinante tanto de la velocidad como de los productos obtenidos. Los resultados hasta aquí logrados, permiten establecer que la cloración de InAs es una metodología viable para la recuperación y separación de In y As a partir de InAs, importante constituyente de los residuos electrónicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis, al CONICET y al FONCYT por el soporte financiero brindado.

REFERENCIAS

1. CRC. "Handbook of Chemistry and Physics", Editor in Chief David R. Lide; 87th Edition. CRC Press Inc., Florida, (2006-2007).
2. Gupta, B., Mundhar, N., y Singh, I., "Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272)". *Separation and Purification Technology*. Vol. 57. PP. 294-303. (2007).
3. Pinheiro Bezerra de Araújo, M. C., Pinto Chaves, A., Romano Espinosa, D. C. and Soares Tenório, J. A., "Electronic scraps – Recovering of valuable materials from parallel wire cables". *Waste Management*. Article in press (2007)
4. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, OIT (*Organización Internacional Del Trabajo*), Vol. II, Cap. 63 (<http://www.mtas.es/insht/EncOIT/Index.htm>)
5. Jena, P. K. and Brocchi, E. A., "Metal Extraction Through Chlorine Metallurgy" *Mineral Process Extractive Metallurgy Review*. Vol. 16, PP. 211, (1997).
6. HSC Chemistry for Windows, version 5.1, Outokumpu Research, Finland 2002.
7. Tunez, F. Gonzalez, J., and Ruiz, M., "Equipo Experimental de Laboratorio para Realizar Termogravimetrías en Atmosferas Corrosivas y no Corrosivas", *Patente Internacional: P 06 01 00450*, (2006)
8. CRC. "Handbook of Chemistry and Physics", Editor R. C. Weast and M. J. Astle; 50th Edition. CRC Press Inc., Florida, (1979-1980).