



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**Estudio de la Reducción Electroquímica de Telurio en
Soluciones Alcalinas de Escorias Generadas
en la Refinación de Plata**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

Erika Denisse Nevarez Llamas

HERMOSILLO, SONORA

Diciembre 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Erika Denisse Nevarez Llamas

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

Nov 30, 2010
30 Nov 2010



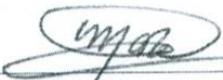
Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales
Presidente

Nov 30, 2010
30 Nov 2010



Dr. Ronaldo Herrera Urbina
Secretario

Nov 30, 2010
30 Nov 2010



Dr. Martín Encinas Romero
Vocal

Nov 30, 2010
30 Nov 2010



Dr. Roel Cruz Gaona
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Noviembre 30, de 2010.

Por la presente se hace constar que el estudiante **ERIKA DENISSE NEVAREZ LLAMAS**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.


DR. JOSE RONALDO HERRERAURBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la reacción de reducción electroquímica del telurio contenido en soluciones alcalinas de escorias generadas en la refinación pirometalúrgica de la plata. También se realizaron pruebas con soluciones sintéticas preparadas con dióxido de telurio grado reactivo.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron: voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal, electrodo de disco rotatorio, cronoamperometría y electrodeposición masiva a nivel laboratorio. Los depósitos obtenidos se caracterizaron utilizando la técnica de difracción de rayos X y el análisis elemental de los mismos se realizó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Los resultados de voltamperometría cíclica indican la presencia del pico catódico correspondiente a la reducción electroquímica del telurio en un potencial de -1.05V vs ECS. Las pruebas de voltamperometría lineal permiten clasificar la reacción estudiada como una reacción electroquímica irreversible. Los resultados de la técnica de disco rotatorio confirman el efecto de la transferencia de masa por difusión y sugieren la posible participación de un proceso de adsorción en el mecanismo de reacción. Un coeficiente de de difusión de $1.75 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ se determinó para el ion telurito.

Utilizando la técnica de cronoamperometría fue posible confirmar que un fenómeno de adsorción participa en el mecanismo de reducción electroquímica del telurio. Por último, los resultados de electrodeposición masiva indican que se puede obtener un depósito de telurio con un contenido de 98.4% de telurio, trabajando con una densidad de corriente de $200\text{A}/\text{m}^2$ y una eficiencia de corriente de 90-99%.

En conclusión los resultados de este trabajo indican la viabilidad técnica de la electrodeposición masiva como método alternativo para obtener telurio con un aceptable grado de pureza, a partir de soluciones alcalinas de telurio relativamente contaminadas.

ABSTRACT

In this work, the electrochemical reduction of tellurium in alkaline solutions was investigated. Tellurium solutions were obtained from slags generated in the pyrometallurgical refining of silver. Experiments were also conducted using synthetic solutions of tellurium dioxide (99.9%).

Cyclic voltammetry, lineal sweep voltammetry, rotating disk electrode, chronoamperometry and laboratory scale electrowinning were the electrochemical techniques used. Tellurium deposits were characterized using X ray diffraction and elemental analysis was determined with ICP-AES.

Cyclic voltammetry results showed a cathodic peak at approximately -1.05V vs ECS corresponding to the reduction of tellurite ion to elemental Te. Results from lineal sweep voltammetry indicated an irreversible electrochemical reaction. A process controlled by diffusion was confirmed by the rotating disk electrode. The calculated diffusion coefficient for the electroactive species was $1.75 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ and the possible participation of an adsorption step was also detected.

By using chronoamperometry it was possible to confirm the presence of an adsorption process in the overall reaction for the electrochemical reduction of Te. Finally, results from laboratory scale electrowinning indicated that Te deposits with a tellurium content of 98.4% can be obtained using a current density of 200A/m^2 , and current efficiency of 90-99%.

In conclusion, results from this investigation indicate that electrowinning is a technically feasible alternative for tellurium production from relatively impure tellurium alkaline solutions.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	xii
1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo General	3
1.3 Objetivos Específicos	3
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Generalidades.	5
2.2 Sistema Telurio-agua.	6
2.3 Reducción Electroquímica de Telurio.	6
3 MATERIALES Y MÉTODOS	12
3.1 Materiales.	12
3.2 Técnicas Electroquímicas.	19
3.2.1 Potencial de Circuito Abierto.	19
3.2.2 Voltamperometría Cíclica.	19
3.2.3 Voltamperometría de Barrido Lineal.	20
3.2.4 Electrodo de Disco Rotatorio.	25
3.2.5 Cronoamperometría.	25
3.2.6 Electrodeposición Masiva a Nivel Laboratorio.	28
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1 Potencial de Circuito Abierto.	29
4.2 Voltamperometría Cíclica.	31
4.2.1 Identificación de la zona de Reacción.	31
4.2.2 Variación de la Concentración de Hidróxido de Sodio.	33
4.2.3 Comparación del Sentido de Inicio del Barrido.	35

4.2.4 Comparación Entre la Solución real y Soluciones Sintéticas.	37
4.3 Voltamperometría de Barrido Lineal.	40
4.3.1 Variación de la Velocidad de Barrido.	40
4.3.2 Variación de la Concentración de Telurio.	45
4.4 Electrodo de Disco Rotatorio.	50
4.4.1 Electrodo de Acero Inoxidable.	52
4.4.2 Electrodo de Grafito.	55
4.5 Cronoamperometría.	58
4.6 Electrodeposición Masiva a Nivel Laboratorio.	62
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66
5.1 Conclusiones.	66
5.2 Recomendaciones.	67
BIBLIOGRAFÍA	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama del Proceso para el Pretratamiento de Decobrización y Recuperación de Telurio.	2
Figura 1.2	Procesamiento de la Purga de Telurio, ruta Convencional y Alternativa.	4
Figura 2.1	Diagrama Eh-pH para el Sistema Te-H ₂ O a 25°C, [Te]=10 ⁻² M.	7
Figura 3.1	Difractograma de Escoria.	14
Figura 3.2	Diagrama del Esquemático de la Celda de Trabajo.	17
Figura 3.3	Diagrama del Electrodo de Trabajo.	18
Figura 3.4	Señales de Perturbación y Respuesta para la Técnica de Voltamperometría Cíclica.	21
Figura 3.5	Voltamperograma Cíclico Típico.	22
Figura 3.6	Señal de Perturbación en Voltamperometría de Barrido Lineal.	23
Figura 3.7	Voltamperograma Lineal Típico.	23
Figura 3.8	Esquema de la Señal Producida en la Técnica de Electrodo de Disco Rotatorio para Diferentes Velocidades de Rotación.	26
Figura 3.9	Señal de Entrada para la Técnica de Cronoamperometría.	27
Figura 3.10	Cronoamperograma Típico.	27
Figura 4.1	Variación del Límite Catódico. Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	32
Figura 4.2	Efecto de la Concentración de Hidróxido de Sodio. Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=50\text{mV/s}$.	34
Figura 4.3	Comparación del Sentido de Inicio del Barrido. Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	36
Figura 4.4	Comparación Entre Solución real y Sintética Iniciando el Barrido Hacia el lado Catódico. 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	38
Figura 4.5	Comparación Entre Solución real y Solución Sintética, Iniciando el	

	Barrido Hacia el lado Catódico. 1.4g/L de Te, 0.19g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	39
Figura 4.6	Voltamperogramas de Barrido Lineal a Diferentes Velocidades de Barrido. Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH.	41
Figura 4.7	Variación de Corriente pico Respecto a la Velocidad de Barrido. Solución real 14g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH.	43
Figura 4.8	Variación de Potencial pico con Respecto a la Velocidad de Barrido. Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH.	44
Figura 4.9	Voltamperograma a Diferentes Concentraciones de Te (Bajas) Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	46
Figura 4.10	Voltamperograma a Diferentes Concentraciones de Trabajo (Altas) Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	47
Figura 4.11	Correlación Entre los Valores de Corriente pico y los Valores de Concentración (Bajos). Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	48
Figura 4.12	Correlación Entre los Valores de Corriente pico y los Valores de Concentración (Altos). Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.	49
Figura 4.13	Comparación del Efecto de la Agitación. Solución real con 3.51g/L de Te, 0.47g/L de Se y 80g/L de NaOH.	51
Figura 4.14	Densidad de Corriente vs Potencial a Diferentes Valores de Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Acero Inoxidable. Solución real con 14.43g/L, 1.89g/L, 80g/L de NaOH, $v=2\text{mV/s}$.	53
Figura 4.15	Dependencia de la Densidad de Corriente Límite con Respecto a la Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Acero Inoxidable.	54
Figura 4.16	Densidad de Corriente vs Potencial a Diferentes Valores de Velocidades de Rotación del Electrodo. Electrodo de Grafito. Solución real con 14.43g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=2\text{mV/s}$.	56

Figura 4.17	Dependencia de la Densidad de Corriente Límite con Respecto a la Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Grafito.	57
Figura 4.18	Comparación de los Cronoamperogramas de la Solución real, la Solución Sintética y la Solución de NaOH a las Mismas Condiciones de Operación.	60
Figura 4.19	Gráfico de Anson para las tres Soluciones real, Sintética e Hidróxido de Sodio.	61
Figura 4.20	Patrón de Difracción de Rayos X para Telurio Depositado.	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Publicaciones Relevantes Sobre la Electrodeposición de Telurio.	11
Tabla 3.1	Análisis Químico de la Escoria.	13
Tabla 3.2	Análisis Químico de la Solución de Lixiviación.	15
Tabla 4.1	Comparación del Potencial Teórico y de Circuito Abierto.	30
Tabla 4.2	Parámetros Obtenidos por Voltamperometría de Barrido Lineal.	42
Tabla 4.3	Resultados de las Pruebas de Electrodeposición a Escala Laboratorio.	63
Tabla 4.4	Análisis Elemental del Depósito.	65

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción.

Más del 90% de la producción mundial de telurio, se obtiene a partir de los lodos anódicos colectados en la refinación electrolítica de cobre, el resto se obtiene como derivado en las escorias de la refinación de plomo y en los gases y polvos generados en la fundición de minerales de bismuto, cobre y plomo (U.S. Geological, 2010). Aunque las aplicaciones del telurio son variadas en tiempos recientes destaca la que se refiere a la fabricación de dispositivos termoeléctricos, detectores de infrarrojo y fotovoltaicos.

La recuperación de telurio a partir de los lodos anódicos producidos en la refinación electrolítica de cobre inicia con un pretratamiento de decobrización, mediante su procesamiento en una autoclave con ácido sulfúrico y oxígeno. Los productos de este pretratamiento se separan mediante filtración obteniéndose los lodos decobrizados y una solución con un contenido importante de cobre y telurio. El telurio presente en esta solución se cementa con cobre obteniendo telururo de cobre, el cual se disuelve con hidróxido de sodio y aire para obtener una solución de telurito de sodio la cual es sometida a electrodeposición para finalmente obtener telurio elemental (Figura 1.1) (Hoffman, 1989).

Con el fin de cumplir con los altos niveles de pureza que se requieren en las aplicaciones del telurio en la fabricación de componentes electrónicos, en la empresa Mexicana de Cobre se han propuesto un par de alternativas de procesamiento. Durante el procesamiento de los lodos decobrizados y en la etapa de refinación pirometalúrgica de plata, se obtiene una escoria alcalina con un alto contenido de telurio. En el proceso de producción de telurio propuesto, este material, conocido también como purga de telurio, se disuelve con agua produciendo una solución de telurito de sodio a partir de la cual se obtiene dióxido de telurio (TeO_2) mediante la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4) hasta $\text{pH}= 5.5$. Posteriormente el TeO_2 se redisuelve en un medio fuertemente ácido

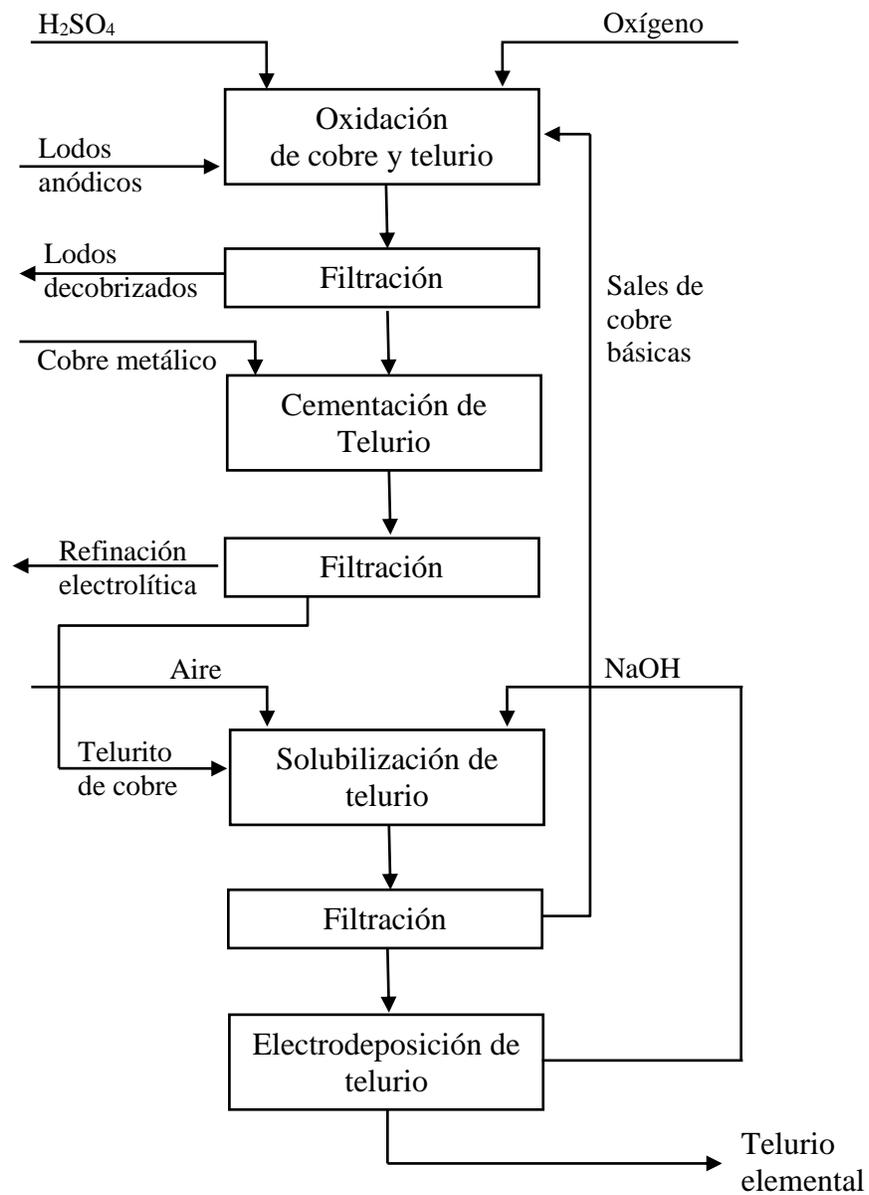


Figura 1.1 Diagrama del Proceso para el Pretratamiento de Decobrazación y Recuperación de Telurio.

(Hoffman, 1989)

conteniendo 2M H_2SO_4 y 2M de ácido clorhídrico (HCl). Finalmente el telurio presente como ácido teluroso (H_2TeO_3) se precipita mediante reducción con dióxido de azufre (SO_2) (García et. al, 2002). Recientemente, con el fin de producir telurio de alta pureza, se propuso una variante de este proceso, la cual consiste en la obtención de telurato de sodio (Na_2TeO_4) en lugar de TeO_2 como producto intermedio sin modificación de las etapas restantes (Figura 1.2) (Robles et al., 2009).

Con base en una combinación de los procesos anteriormente descritos, en este trabajo se propone la obtención de telurio elemental mediante la reducción electroquímica de soluciones de telurito de sodio provenientes de la disolución de las escorias alcalinas (purgas de telurio) generadas en la refinación pirometalúrgica de la plata producida durante el procesamiento de los lodos anódicos de cobre.

1.2 Objetivo General

Estudiar el comportamiento electroquímico de telurio contenido en soluciones provenientes de la lixiviación de las escorias alcalinas generadas en la refinación pirometalúrgica de la plata.

1.3 Objetivos Específicos

1. Identificar la reacción de reducción electroquímica.
2. Caracterizar la reacción de reducción electroquímica.
3. Caracterizar el producto de la reacción de la reducción electroquímica.

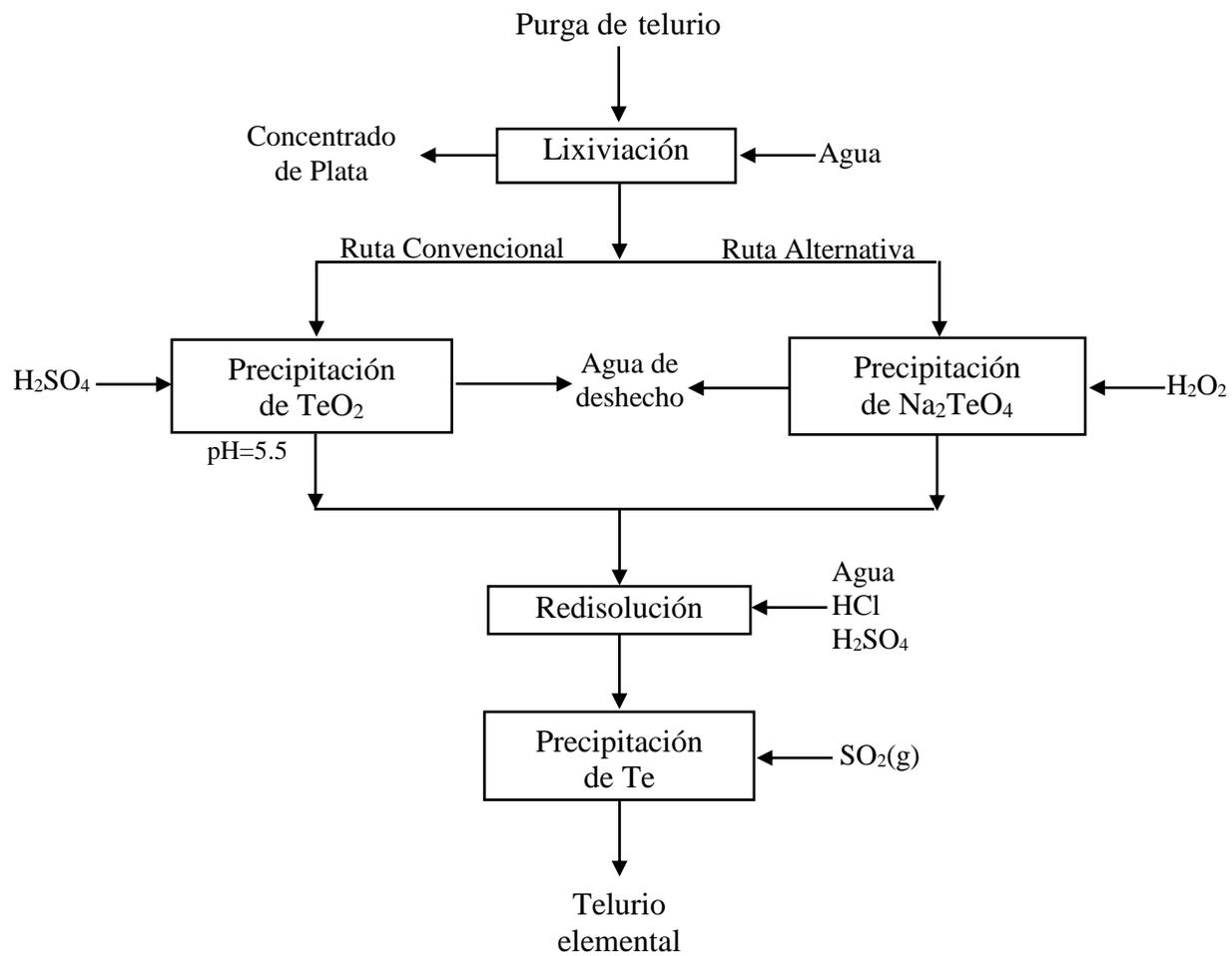


Figura 1.2 Procesamiento de la Purga de Telurio, ruta Convencional y Alternativa.

(Robles et. al, 2009)

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades.

El telurio se localiza en la fila 4 del grupo 16 de la tabla periódica de acuerdo al sistema recomendado por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). De acuerdo a lo anterior, el telurio tiene propiedades químicas similares a las del azufre (S) y del selenio (Se). Estos elementos son en efecto escasos, siendo su abundancia en la corteza terrestre de 0.05ppm (partes por millón) para selenio y 10 ppb (partes por billón) para telurio. Ambos elementos se recuperan exclusivamente como subproductos de otros metales, particularmente del cobre (Hoffman, 1989).

La producción mundial de telurio reportada hasta el año 2008 es aproximadamente de 135 toneladas por año, de las cuales, aproximadamente el 90% proviene de la industria del cobre y el 10% restante de fundiciones de plomo y otras (U.S. Geological, 2010). El uso principal del telurio es como aditivo en las aleaciones de acero con el fin de mejorar sus características mecánicas. También es utilizado en aleaciones de cobre para mejorar sus propiedades mecánicas sin reducir su conductividad. En aleaciones de plomo se utiliza para mejorar la resistencia a la vibración y fatiga. En la industria química se utiliza como agente vulcanizante en el procesamiento del hule, como un componente de catalizadores para la producción de fibras sintéticas y como pigmento en la producción de vidrios y cerámicos. Recientemente, se ha utilizado en la producción de celdas solares basadas en materiales Cd-Te y dispositivos electrónicos fotoreceptores y termoelectricos (Ojebuoboh, 2007).

En base a lo anterior, es necesaria la utilización de telurio elemental de alta pureza y por lo tanto, la disponibilidad de un método efectivo de refinación de este material.

Se conoce que durante todo el ciclo de procesamiento del telurio existen impurezas como el selenio, plomo y silicio que son difíciles de eliminar. Para la eliminación de estos contaminantes se utilizan algunas técnicas complementarias tales como la destilación al vacío y refinación por zona, sin embargo, estas presentan algunas limitaciones técnicas, además de un alto costo (Prasad et. al, 2002).

2.2 Sistema Telurio-agua.

En la Figura 2.1 se presenta un diagrama Eh-pH para el sistema Te-H₂O a 25°C (Pourbaix, 1974). En este diagrama se muestran las zonas de estabilidad de las distintas especies de telurio bajo diferentes condiciones de potencial y pH. La información que se presenta en estos diagramas, conocidos también como diagramas de Pourbaix, indica las zonas de estabilidad, desde un punto de vista termodinámico, de las especies consideradas, pero no proporciona información sobre la rapidez de formación de estas.

En la lixiviación de las purgas de telurio se obtiene una solución altamente alcalina en la que el telurio se encuentra como ión telurito (TeO₃⁻²). De acuerdo a la trayectoria mostrada en la figura, la obtención de telurio elemental es posible, a potenciales menores de -0.38V vs electrodo normal de hidrógeno (ENH) cuando el pH tiene un valor de 13 aproximadamente.

2.3 Reducción Electroquímica de Telurio.

Woll y Gore (1941) formularon una patente para la obtención de telurio con alta pureza partiendo de una solución sintética de dióxido de telurio TeO₂, a la cual adicionan NaOH para producir telurito de sodio (Na₂TeO₃). Ellos justifican la utilización del NaOH ya que este resulta ser más económico; la solución la prepararon primero disolviendo 104g de NaOH en 750mL de H₂O y 188g de TeO₂ y aforaron con agua a un litro, para finalmente obtener una concentración de 150g/L de Te. La electrodeposición se realizó a una densidad de corriente de 136.7A/m², con una eficiencia de corriente mayor a 99% y una pureza del depósito de 99.9% de Te.

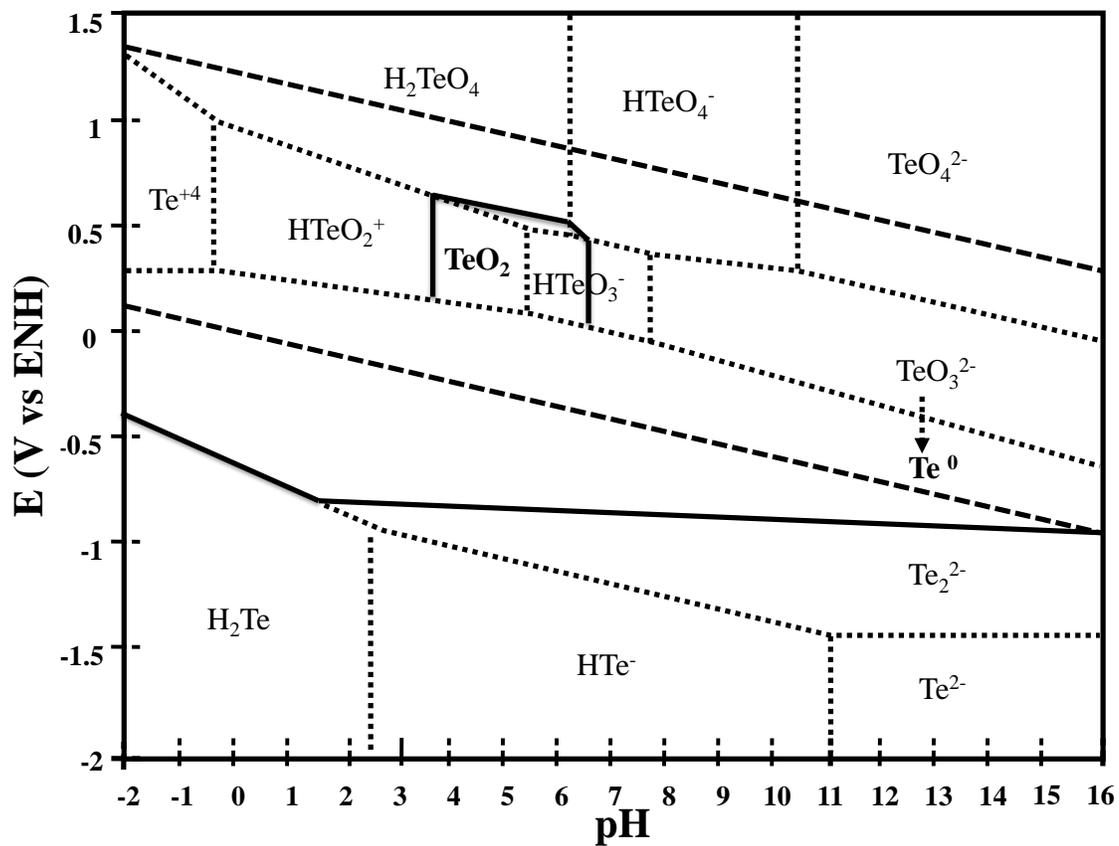


Figura 2.1 Diagrama Eh-pH para el Sistema Te-H₂O a 25°C, [Te]=10⁻²M.

(Pourbaix, 1974)

Handle (1995) estudió la influencia de varios parámetros sobre la codeposición de selenio y plomo en el proceso de electrodeposición de telurio utilizando un diseño de experimentos estadístico. Con base en experimentos a escala de laboratorio la cantidad mínima de impurezas en el depósito se obtiene al trabajar con una densidad de corriente de 275A/m^2 , flujo de 0.15L/min , $[\text{Te}]_i=113.75\text{g/L}$ y $T= 32.5^\circ\text{C}$.

Broderick et al. (1999) desarrollaron estrategias para la operación óptima del proceso de electrodeposición de telurio con el objeto de minimizar la codeposición de selenio y plomo. Sus resultados indican que cuando el electrolito contiene selenio y plomo la mejor estrategia consiste en utilizar una densidad de corriente alta, temperatura moderada y alta velocidad de flujo para bajas concentraciones de TeO_2 . Si el plomo se elimina antes del proceso de electrodeposición de telurio, entonces la mejor estrategia para evitar la codeposición de Se consiste en utilizar densidades de corriente, concentraciones de Te y temperaturas bajas con flujos moderados del electrolito.

Khosh (2009) investigó la optimización de los diferentes factores que influyen en la electrodeposición de telurio por medio de modelación matemática. Se evaluaron parámetros como la densidad de corriente, concentración de hidróxido de sodio y concentración inicial de telurio. Se estudió también el comportamiento de 5 impurezas importantes presentes en la solución, tales como: plata (Ag), bismuto (Bi), cadmio (Cd), níquel (Ni) y plomo (Pb). Las condiciones óptimas que se determinaron para obtener telurio puro fueron una densidad de corriente entre $330\text{-}350\text{A/m}^2$, la concentración de telurio entre $90\text{-}120\text{g/L}$ y la concentración de hidróxido de sodio de 120g/L . En este trabajo no se realizó una caracterización al depósito para evaluar su pureza ya que se propone como una recomendación para un trabajo futuro. De manera semejante, se recomienda realizar un estudio utilizando diferentes técnicas electroquímicas como: polarografía y volamperometría cíclica, entre otras.

Shibasaki et al. (1992) propusieron un proceso para recuperación de telurio a partir de la solución de lixiviación de lodos anódicos de refinación de cobre utilizando un reactor de

lecho fijo. Se determinó que la temperatura óptima fue de 80-90°C y que la velocidad lineal debe ser al menos de 3.7cm/s para evitar el bloqueo de la columna en las pruebas de laboratorio. La reacción de eliminación de telurio fue de primer orden con respecto a la concentración del mismo. En base a los anteriores resultados se diseñó una planta comercial para la fundición y refinación de Naoshima.

Rhee et al. (1997) llevaron a cabo la recuperación de telurio a partir de telurio cementado mediante la utilización de una serie de procesos hidrometalúrgicos tales como la lixiviación con NaOH, precipitación de impurezas con sulfuro de sodio (Na₂S) y electrodeposición de telurio en solución de NaOH. Se determinaron las condiciones óptimas de los diferentes parámetros correspondientes a cada etapa con el fin de maximizar la recuperación y pureza del telurio. La pureza del producto final fue mayor que 99.9%.

Ha et al. (2000) estudiaron el comportamiento electroquímico de telurio en soluciones obtenidas al disolver el telurio cementado con soluciones 2.5M de NaOH. En este estudio se utilizaron técnicas electroquímicas de polarización en estado estable y voltamperometría cíclica. Se investigaron también las características del depósito y el rango de potencial para obtener un depósito estable de Te. La morfología del telurio depositado en estas condiciones fue de naturaleza muy porosa y con crecimiento en forma de agujas. El intervalo de potencial para la electrodeposición estable fue de -0.8 a -0.95V vs. Hg/HgO. Se realizaron experimentos de electrodeposición a escala laboratorio con eficiencia de corriente de 85-90% y recuperaciones del 50%. Recuperaciones del 90% se obtuvieron con eficiencias de corriente entre 50-60%. La pureza del depósito de telurio fue mayor que 99.95%.

Montiel et al., (2002) estudiaron la electrodeposición de telurio en medio ácido, condición en la que este elemento se encuentra presente en forma de ión telurilo (HTeO₂⁺). El proceso de reducción se investigó utilizando diferentes técnicas electroquímicas. El estudio cinético indicó que el mecanismo de electrodeposición

cambia con el potencial aplicado y los valores de los parámetros cinéticos corresponden a un proceso irreversible. Adicionalmente se encontró que la reducción electroquímica del ión telurilo es precedida por la adsorción de especies electroactivas sobre la superficie del electrodo.

Cruz et al., (2009) realizaron un estudio de la reducción electroquímica del telurio contenido en soluciones obtenidas utilizando los dos diferentes métodos mostrados previamente en la figura 1.2. Se aplicaron las técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y microscopía electrónica de barrido. Los resultados indican que cuando se trabaja con soluciones obtenidas con formación intermedia del telurato de sodio, se puede utilizar una mayor densidad de corriente que en el caso de las soluciones obtenidas con formación intermedia de dióxido de telurio. Los resultados de cronoamperometría sugieren que la depositación de telurio en las condiciones estudiadas involucra un mecanismo combinado de nucleación y crecimiento bidimensional y tridimensional del depósito. Aunque los depósitos obtenidos en ambos casos muestran una morfología similar con crecimiento en forma de dendritas el depósito obtenido con la solución de telurato presenta una distribución de tamaño de grano más uniforme.

En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de las publicaciones más relevantes sobre la electrodeposición de telurio. En la mayoría de los estudios reportados se trabaja con soluciones sintéticas o con soluciones provenientes de la redisolución de telurio previamente cementado con cobre. En este estudio se trabajó directamente con soluciones generadas a partir de la disolución de las escorias alcalinas de telurio sin considerar ninguna etapa adicional de purificación de la solución.

Tabla 2.1 Publicaciones Relevantes Sobre la Electrodeposición de Telurio.

<i>Estudio</i>	<i>Técnicas Aplicadas</i>	<i>Contribución Principal/Observaciones</i>	<i>Referencias</i>
Patente	Electrodeposición	Utilización de soluciones sintéticas de TeO ₂ y NaOH donde obtienen 99.9% de Te con alta eficiencia de corriente	Woll y Gore 1941
Codeposición de Te, Se y Pb	Voltamperometría cíclica, cronoamperometría y electrodeposición	Las condiciones óptimas de operación: 275A/m ² , flujo de 0.15L/min, [Te] _i =113.75g/L y T= 32.5°C	Handle 1995
Recuperación de Te a partir de telurio cementado	Lixiviación alcalina, purificación y electrodeposición	En la lixiviación se extrae más del 95% de Te como TeO ₃ ⁻² . Obteniendo un depósito con 99.9% de pureza de Te.	Rhee et al. 1997
Estrategias para una operación óptima	Diseño de experimentos y electrodeposición	Se propone operar a temperaturas moderadas, flujo alto de electrolito y densidades de corriente altas en presencia de impurezas como Pb y Se	Broderick et al. 1999
Comportamiento electroquímico en soluciones de NaOH 2.5M	Polarización catódica, voltamperometría cíclica y electrodeposición	El intervalo de potencial para la electrodeposición fue de -0.8 a -0.95V (vs. Hg/HgO). La pureza mayor al 99.95%	Ha et al. 2000
Reducción de telurio en medio ácido	Voltamperometría, electrodo de disco rotatorio, curvas de Tafel	Determinación de los siguientes parámetros cinéticos: $\alpha=0.17$, $j_0=2.95 \times 10^{-7}$ mA/cm ² y $k=2.30 \times 10^{-10}$ cm/s demostrando un proceso irreversible a 25°C	Montiel et al. 2002
Evaluación de dos métodos de purificación de la solución de Te	Voltamperometría cíclica y cronoamperometría	Se observa un aumento significativo en la velocidad de reducción por el método alternativo de purificación	Cruz et al. 2009
Optimización de los parámetros	Modelación	[Te] _i =90-120g/L, densidad de corriente de 330-350A/m ² y [NaOH]=120g/L	Khosh 2009

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales.

Se empleó una solución preparada a partir de la escoria alcalina de telurio proveniente de la planta metalúrgica de Mexicana de Cobre ubicada en Nacoziari, Sonora. El análisis químico y el análisis de difracción de rayos X han sido previamente reportados por Robles et al. (2009), como se muestran en la Tabla 3.1 y en la Figura 3.1 respectivamente.

De acuerdo al análisis químico, la escoria está constituida principalmente por una cantidad de telurio alrededor de 30% en peso, seguido de selenio, lo que representa la principal impureza, con 5.13% y plata de 4.64%, entre otras, en menores cantidades, indicando que la escoria obtenida a partir de los lodos anódicos contiene alta cantidad de telurio. En la Figura 3.1 se presenta un difractograma de la muestra de escoria, en el que se puede observar que el telurio se presenta como telurito de sodio (Tarjeta 01-0152, JCPDS 2003), con pequeñas cantidades de plata.

La escoria, se pulverizó y después se lixivió con agua a 50°C por un período de 60 minutos y con una relación sólido-líquido de 30% en peso. A esta solución se le denominó solución real. El análisis químico de la solución de lixiviación se presenta en la Tabla 3.2, estimándose que el telurio en solución se encuentra como ion telurito TeO_3^{-2} .

Se puede observar que la solución de lixiviación, contiene 76.20g/L de telurio y 10.24g/L de selenio además de concentraciones menores de plomo, silicio, antimonio y arsénico.

Tabla 3.1 Análisis Químico de la Escoria

<i>Elemento</i>	<i>Escoria (% Peso)</i>
Te	29.94
Se	5.13
Ag	4.64
Cu	3.16
Pb	1.61
Bi	0.48
Sb	0.51
Si	0.30
As	0.15

(Robles et al, 2009)

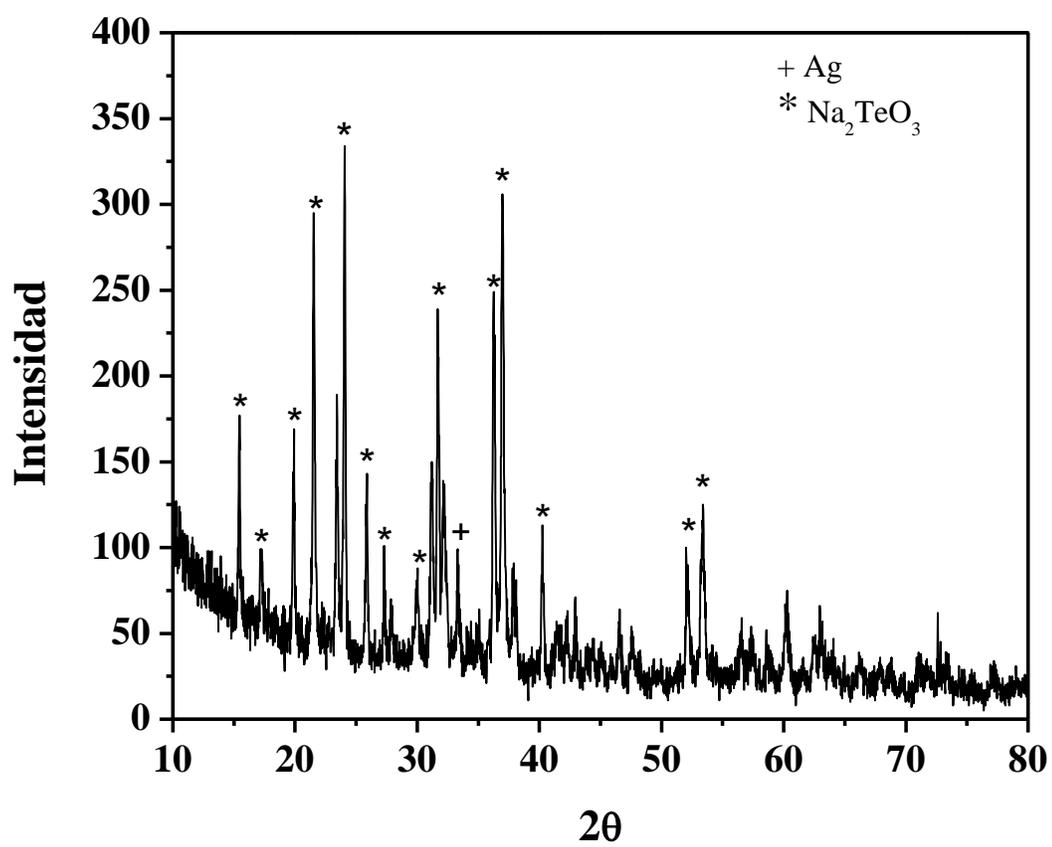


Figura 3.1 Difractograma de Escoria.

(Robles *et al*, 2009)

Tabla 3.2 Análisis Químico del Solución de Lixiviación

<i>Elemento</i>	<i>Solución de Lixiviación</i> <i>(g/L)</i>
Te	76.20
Se	10.24
Ag	ND
Cu	ND
Pb	0.04
Bi	ND
Sb	0.05
Si	0.39
As	0.19

(Robles et al ,2009)

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato PAR263A interconectado a una computadora con software PowerSUITE. Al equipo se conectó una celda electroquímica de 500mL con cinco cavidades como se muestra en la Figura 3.2; una cavidad para el electrodo de trabajo, una para el electrodo de referencia y otra para el electrodo auxiliar; dos más con diámetro menor para burbujear nitrógeno y otra para la medición de temperatura. El electrodo de trabajo fue un electrodo de acero inoxidable, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (solución saturada de cloruro de potasio, KCl), el electrodo auxiliar fue una barra de grafito de alta pureza (99.999%).

El electrodo de trabajo se preparó utilizando discos de acero inoxidable a los cuales se conectó un alambre de cobre cubierto de vidrio utilizando pintura de plata con el fin de minimizar la resistencia eléctrica y finalmente se encapsularon en una resina epóxica de la forma que se muestra en la Figura 3.3. El área geométrica del electrodo de trabajo es aproximadamente de 1.77cm^2 . Pevio a cada experimento, la superficie del disco de trabajo se pulió con una lija #600 y se lavó con agua destilada para eliminar cualquier residuo presente.

Las concentraciones empleadas fueron del orden de 1.17-18.80g/L de Te, a un pH natural de 12.30. Se adicionó 80g/L hidróxido de sodio, para ajustar la fortaleza iónica de la solución, con lo cual se asegura que la solución presenta conductividad adecuada para los procesos electroquímicos, aumentando el valor de pH a 13.35.

Para obtener mayor información acerca de la electroquímica del telurio, se realizaron pruebas con soluciones sintéticas, utilizando dióxido de telurio 99+% de pureza (Sigma Aldrich), para obtener concentraciones similares a las que presenta la solución real.

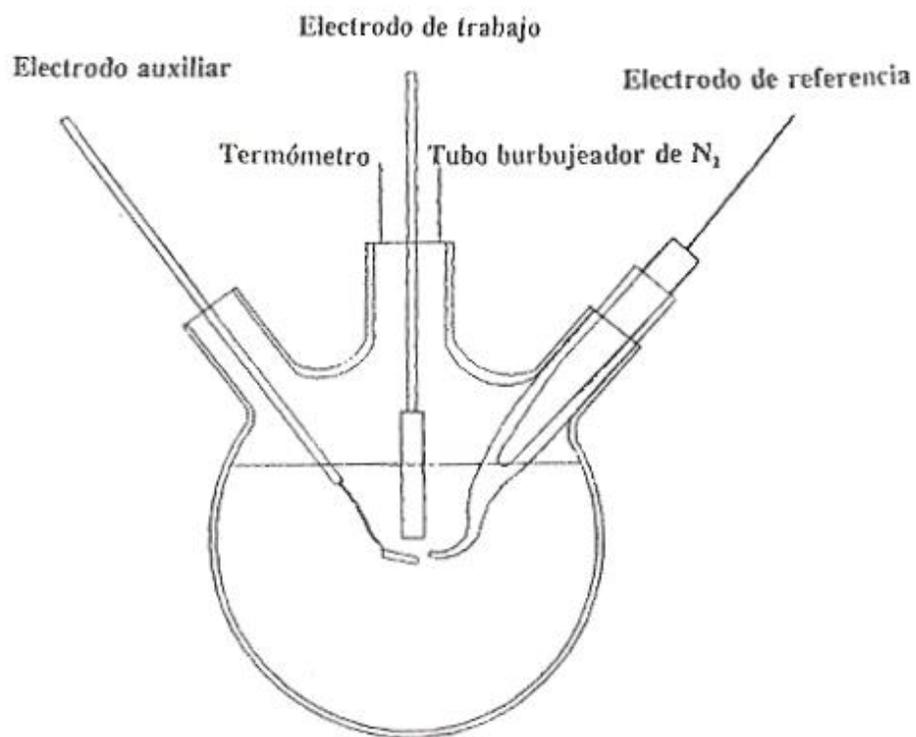


Figura 3.2 Diagrama Esquemático de la Celda de Trabajo.

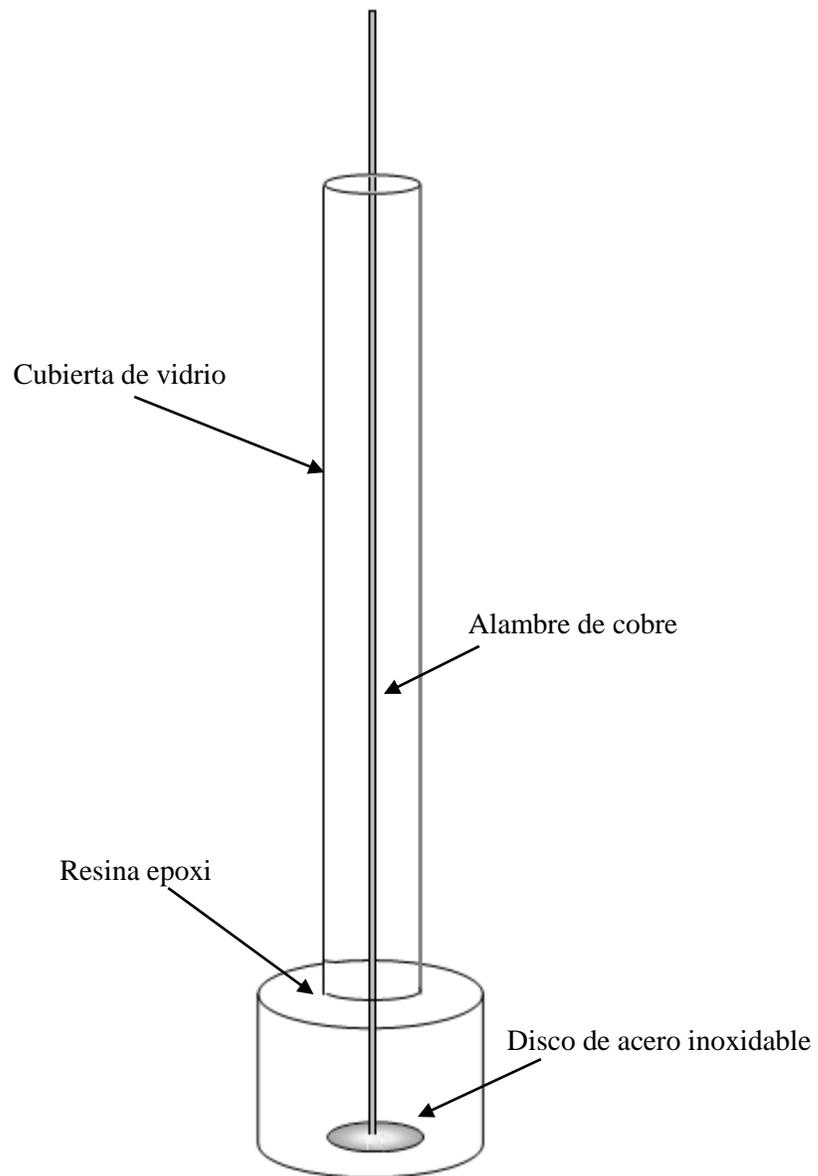


Figura 3.3 Diagrama del Electrodo de Trabajo.

3.2 Técnicas Electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas que se utilizaron para el estudio de la electrodeposición de telurio fueron voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, electrodo de disco rotatorio, cronoamperometría y electrodeposición masiva a nivel laboratorio. La combinación de estas técnicas permitió obtener información sobre la naturaleza de los procesos involucrados en la reducción de telurio a partir de soluciones de ión telurito.

3.2.1 Potencial de Circuito Abierto.

Se realizó la medición del valor de potencial de circuito abierto, la cual consiste en la inmersión del electrodo de trabajo en la solución electrolítica, registrándose los potenciales de equilibrio medidos por el potenciómetro interno del potenciostato después de un período de 5 minutos. Estos potenciales son medidos contra el electrodo de referencia el cual tiene un potencial de 0.242V contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH).

3.2.2 Voltamperometría Cíclica.

La voltamperometría cíclica ha demostrado ser una técnica muy útil y capaz de proporcionar información cualitativa muy valiosa acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo/disolución. El uso de la voltamperometría cíclica permite acotar las regiones de potencial en los que tienen lugar los procesos redox y de la velocidad relativa de las reacciones electroquímicas estudiadas. Estos intervalos de potencial se asocian con las reacciones de las especies involucradas, aunque en ocasiones están cinéticamente condicionados por el medio electrolítico empleado, por la naturaleza del electrodo y por la estructura superficial del mismo.

Por otro lado, la dependencia del perfil voltamperométrico con la velocidad de barrido permite evaluar el papel de la adsorción de intermediarios de reacción, de la difusión y de reacciones químicas homogéneas acopladas. Simultáneamente se pueden extraer datos cinéticos cualitativos y cuantitativos muy útiles para proponer mecanismos de reacción válidos.

Los resultados de voltamperometría se presentan gráficamente en forma de voltamperogramas los cuales consisten en una representación de la variación de corriente, medida desde el electrodo de trabajo, contra el potencial aplicado durante el barrido. La Figura 3.4 muestra la señal de perturbación, producida por la aplicación del potencial, así como la respuesta, producida por cambios de corriente, los cuales se consideran como un indicativo del grado de reacción.

El voltaje aplicado al electrodo de trabajo varía en forma lineal con respecto al tiempo, desde un valor inicial, E_1 (generalmente el potencial de reposo o potencial de circuito abierto), hasta el límite predeterminado, $E_{\lambda 1}$ (conocido como potencial de inversión 1), donde la dirección del barrido es invertida hasta otro valor de potencial predeterminado, $E_{\lambda 2}$, (potencial de inversión 2), en este punto se invierte de nuevo la dirección del barrido hasta llegar al valor del potencial inicial E_1 . Lo anterior se desarrolla en un proceso cíclico, el cual puede repetirse si es necesario. La Figura 3.5 muestra cada punto de estos en un voltamperograma típico. Además de los picos característicos de las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente (Bard y Faulkner, 1980)

3.2.3 Voltamperometría de Barrido Lineal.

Esta técnica es semejante a la técnica de voltamperometría cíclica pero aquí se realiza el barrido en una sola dirección hacia el lado anódico o catódico, dependiendo de la reacción a estudiar. Para este estudio se realizaron escaneos catódicos variando la velocidad de barrido entre 1 y 100mV/s

En la Figura 3.6 se muestra la señal de excitación, representada por el potencial aplicado el cual varía linealmente desde el potencial de circuito abierto hasta el potencial límite seleccionado. La Figura 3.7 representa un voltamperograma de barrido lineal típico con un pico correspondiente a la reacción estudiada.

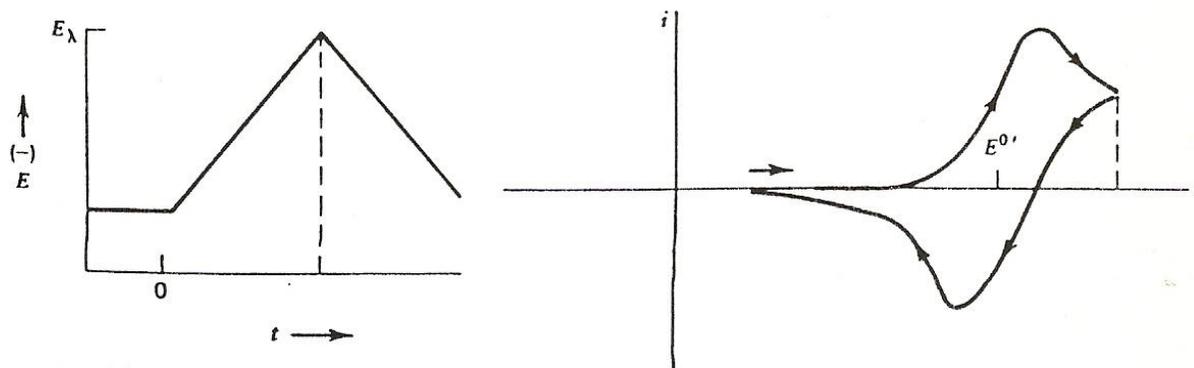


Figura 3.4 Señales de Perturbación y Respuesta para la Técnica de Voltamperometría Cíclica.

(Bard y Faulkner, 1980)

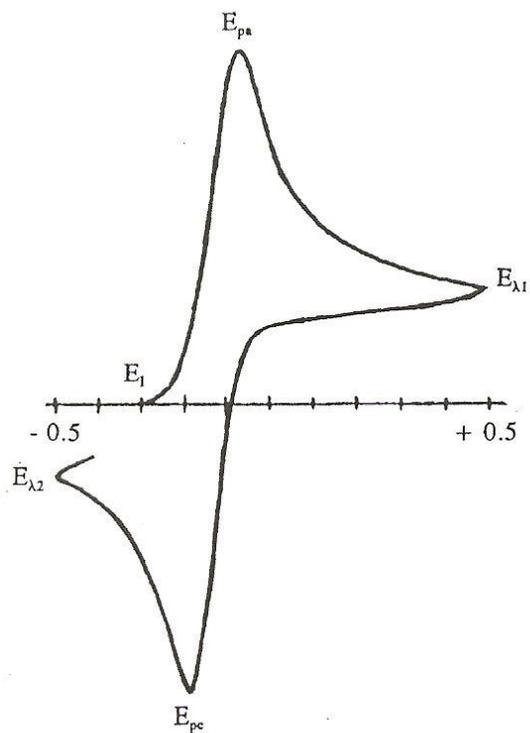


Figura 3.5 Voltamperograma Cíclico Típico.

(Bard y Faulkner, 1980)

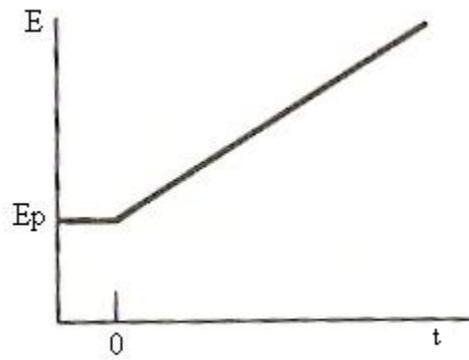


Figura 3.6 Señal de Perturbación en Voltamperometría de Barrido Lineal.

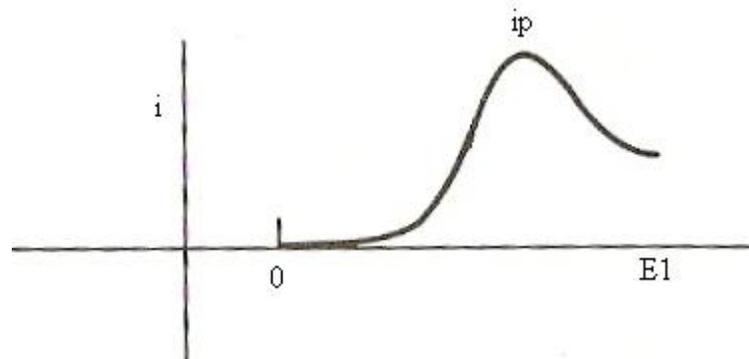


Figura 3.7 Voltamperograma Lineal Típico.

La voltamperometría de barrido lineal, ha sido ampliamente utilizada para examinar las reacciones de oxidación de los metales. El análisis de corriente pico (I_p) y potencial pico (E_p) dependen de la velocidad de barrido (v) y proporcionan una indicación de carácter reversible de la reacción investigada.

Las ecuaciones básicas para la voltamperometría de barrido lineal que relacionan I_p y E_p , para un proceso simple de transferencia de carga en condiciones reversibles es representada por:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.1)$$

donde I_p está en amperes, n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión en cm^2/s , C es la concentración en bulto en mol/cm^3 , y v es la velocidad de barrido en V/s . Para una reacción reversible el potencial pico es independiente de la velocidad de barrido.

En el caso de un sistema irreversible la I_p es determinada por:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.2)$$

donde α es el coeficiente de transferencia y n_α es el número de electrones transferidos en la última etapa del proceso (Bard y Faulkner, 1980).

Para un proceso reversible el E_p es independiente de v , pero para el caso de un proceso irreversible E_p es función de la variación de la velocidad de barrido, de acuerdo:

$$E_p = K - \frac{2.3 RT}{2\alpha n_\alpha F} \log v \quad (3.3)$$

donde K es considerada una constante en este sistema independiente de v , R es la constante de gases, T es la temperatura absoluta, y F es la constante de Faraday.

3.2.4 Electrodo de Disco Rotatorio.

Con el fin de obtener mayor información que permita el cálculo de parámetros cinéticos de la reacción de reducción, se empleó la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés). La aplicación de esta técnica permite conocer los valores de corriente límite y determinar los coeficientes de difusión de las especies electroactivas utilizando la ecuación de Levich (Bard y Faulkner, 1980):

$$j_l = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (3.4)$$

donde j_l es la densidad de corriente límite en A/cm^2 , n es el número de electrones, F la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusividad cm^2/s , ω es la velocidad de rotación s^{-1} , ν es la viscosidad cinemática cm^2/s y C es la concentración mol/cm^3 .

El comportamiento electroquímico de las especies en solución no solo es función de la perturbación eléctrica sino también, de la frecuencia de rotación del mismo, la cual determina el transporte de las especies desde el seno de la solución hacia la interfase. Una representación esquemática del voltamperograma típico obtenido con esta técnica se puede observar en la Figura 3.8. La mayor corriente alcanzada (corriente límite) depende de la capa de difusión establecida en la interfase, como resultado de la rotación del electrodo y la concentración de las especies en el electrolito.

3.2.5 Cronoamperometría.

Es una técnica que mide el cambio de la densidad de corriente (intensidad de corriente por unidad de área), con respecto al tiempo cuando se aplica un pulso de potencial desde un potencial E_1 , que generalmente es el potencial de circuito abierto, hasta un potencial E_2 y manteniendo este último en períodos de tiempo relativamente cortos. E_2 se selecciona en base a los datos obtenidos con las técnicas de voltamperometría (Figura 3.9). Un cronoamperograma típico, el cual está constituido por la representación gráfica de la intensidad de corriente frente al tiempo, se muestra en la Figura 3.10.

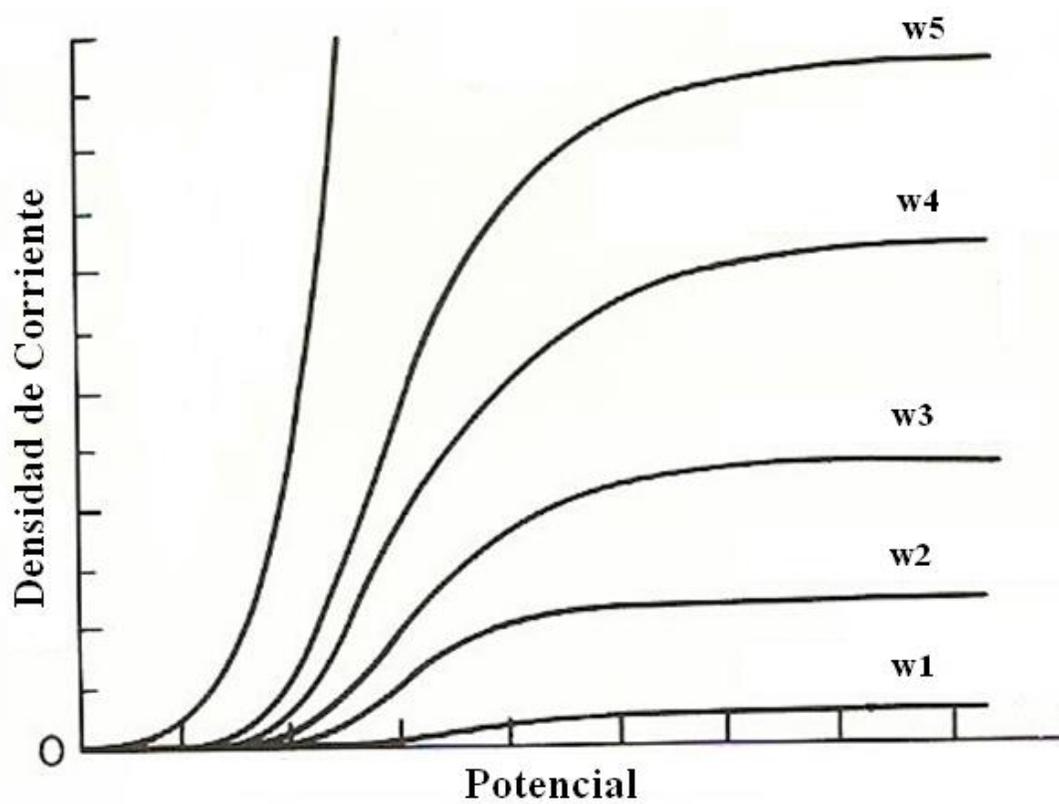


Figura 3.8 Esquema de la Señal Producida en la Técnica de Electrodo de Disco Rotatorio para Diferentes Velocidades de Rotación.

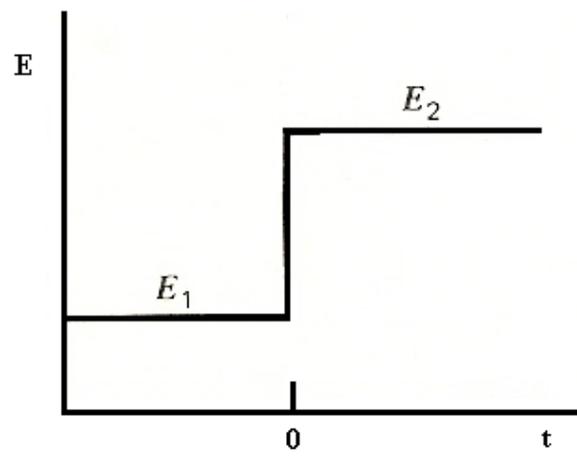


Figura 3.9 Señal de Entrada para la Técnica de Cronoamperometría.

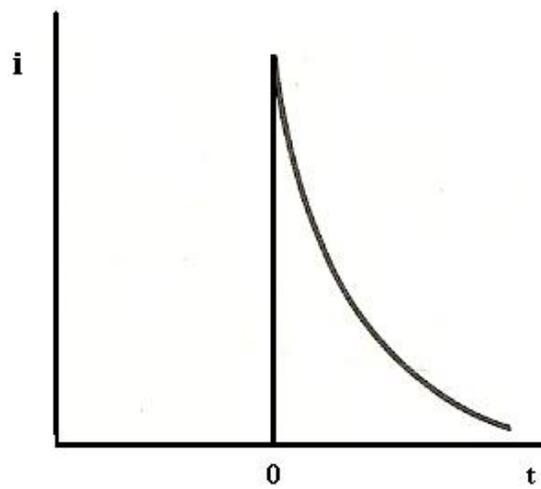


Figura 3.10 Cronoamperograma Típico.

3.2.6 Electrodeposición Masiva a Nivel Laboratorio.

Las técnicas descritas anteriormente generalmente emplean condiciones en la que la relación área del electrodo/volumen de solución es pequeña. Lo anterior permite que aunque esos experimentos se desarrollen por períodos largos de tiempo, la concentración de los reactivos y productos, no presente cambios apreciables.

Sin embargo hay situaciones en la que se desea alterar apreciablemente la composición masiva de la solución mediante electrolisis. Estos métodos electrolíticos masivos son caracterizados por grandes relaciones de área del electrodo/volumen de solución y condiciones de transferencia de masa efectiva, hasta donde sean posibles. Además se emplean magnitudes relativamente grandes de corriente y tiempo, del orden de minutos u horas.

Los métodos de análisis de electrodeposición masiva con frecuencia implican la determinación del peso del depósito sobre el electrodo (métodos electrogravimétricos). En los métodos columbimétricos se determina la cantidad total de corriente requerida para llevar a cabo una electrolisis exhaustiva. Finalmente, la cantidad de material reaccionado y el número de electrones en la reacción pueden ser correlacionados mediante la ley de Faraday de la electrolisis.

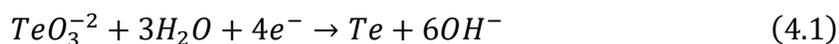
En este trabajo realizó electrodeposición masiva de telurio en una celda constituida por un cátodo y dos ánodos, todos de acero inoxidable. La solución utilizada contenía 69g/L de Te y 80g/L de NaOH. La diferencia de potencial aplicada fue de 2.3V y el tiempo de 3 y 10h.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Potencial de Circuito Abierto.

Debido a que el telurio se encuentra en solución en forma de ion telurito, y de acuerdo a la información termodinámica presentada en el diagrama Eh-pH, para el sistema Te-H₂O a 25°C como lo muestra la figura 2.1, en un medio básico la reacción de reducción se puede proponer de la siguiente manera:



Para esta reacción de media celda, el potencial de equilibrio está determinado por:

$$E_0 = 0.827 - 0.08866pH + 0.0148 \log[TeO_3^{-2}] \quad (4.2)$$

En la Tabla 4.1 se presenta la comparación entre los valores de potencial calculados con la ecuación 4.2 y valores del potencial de circuito abierto que se determinaron experimentalmente en este trabajo. Estos potenciales fueron obtenidos utilizando diluciones de la solución obtenida al lixiviar la escoria.

Se puede observar que existe una correlación aceptable entre ellos lo cual es un primer indicativo de que la especie predominante de Te en solución es el ión telurito, y que la información termodinámica puede ser empleada para el análisis del mecanismo de reacción, siempre y cuando se consideren que las diferencias observadas atienden al efecto del material del electrodo y las impurezas presentes.

Tabla 4.1 Comparación del Potencial Teórico y de Circuito Abierto.

<i>Concentración de Te</i> (g/L)	E_0 (V)	E_{rep} (V)
1.12	-0.385	-0.428
2.35	-0.380	-0.418
3.51	-0.378	-0.430
4.10	-0.377	-0.373
4.69	-0.376	-0.413
9.40	-0.371	-0.409
11.00	-0.370	-0.365
14.10	-0.369	-0.348
18.80	-0.367	-0.351

4.2 Voltamperometría Cíclica.

Además de la identificación de la región de potencial correspondiente a la reacción de interés, los experimentos de voltamperometría cíclica se enfocaron principalmente en el análisis de los efectos que tienen la variación de la concentración de hidróxido de sodio, la variación del sentido de inicio del barrido y la comparación del comportamiento de la solución real y las soluciones sintéticas.

4.2.1 Identificación de la zona de Reacción.

Considerando que en las condiciones estudiadas, la electrodeposición de telurio se atribuye a la reducción electroquímica del ión telurito a telurio, se procedió a explorar la región de potencial hacia valores más negativos, con respecto al potencial de circuito abierto.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos al utilizar como límite catódico los potenciales de -0.9, -1.0, -1.1 y -1.2V y la solución real con concentraciones de 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, y 80g/L de NaOH a una velocidad de barrido de 20mV/s.

Se encontró que cuando el límite catódico fue de -0.9V, se detecta un proceso catódico en forma de una pequeña onda de corriente (de signo negativo en la gráfica), la cual empieza a desarrollarse a un potencial de aproximadamente -0.8V. La magnitud de esta corriente catódica aumenta al variar el valor del potencial límite hacia valores más negativos, detectándose una definición completa de un pico catódico a un potencial entre -1.0 y -1.1V. Después de alcanzar un valor máximo, la corriente catódica empieza a decrecer en la forma típica de un proceso controlado por la difusión de la especie reactiva. La inspección visual del electrodo permitió verificar la formación de un depósito de color gris oscuro.

Los resultados anteriores permiten concluir que la reacción de interés se está llevando a cabo en la región de potencial comprendida entre -0.8 y -1.2V y por lo tanto la aplicación de las técnicas posteriores se concentró en esta región de potencial.

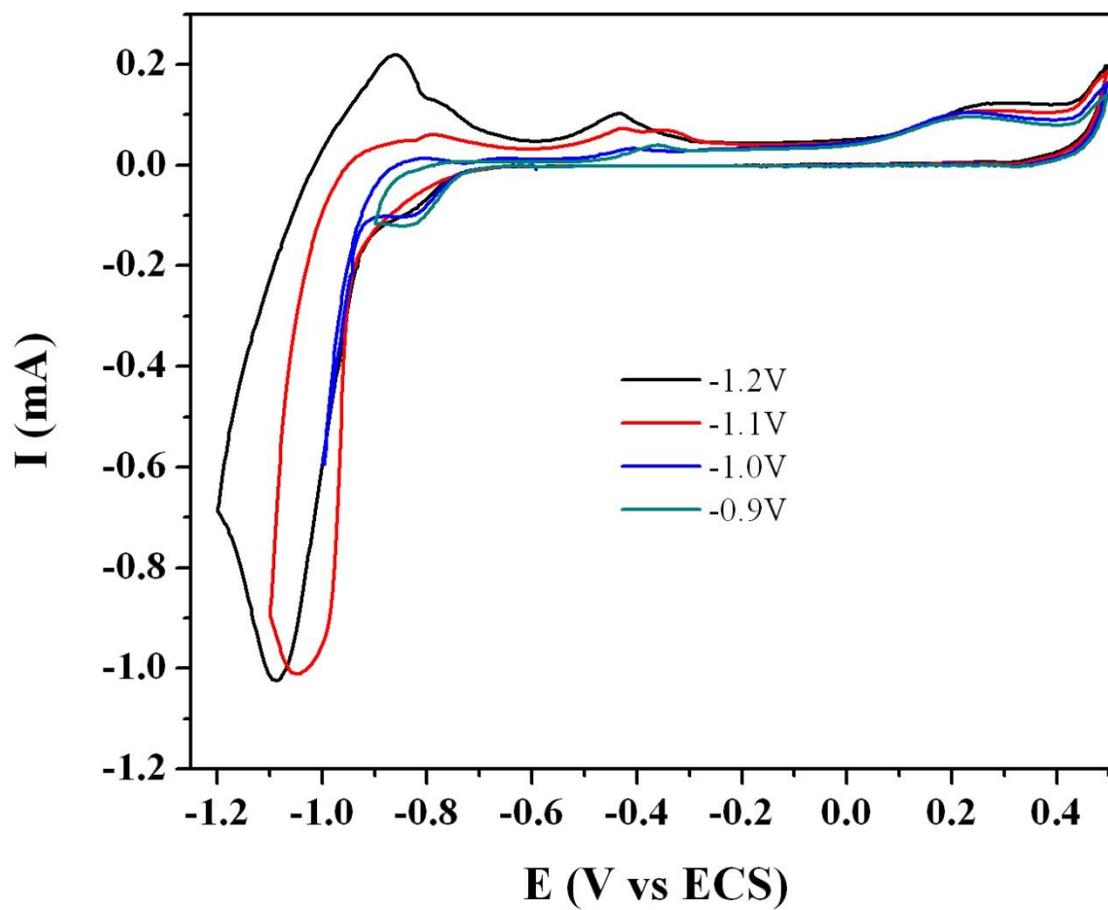


Figura 4.1 Variación del Límite Catódico.

Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v = 20\text{mV/s}$.

4.2.2 Variación de la Concentración de Hidróxido de Sodio.

Considerando que las soluciones utilizadas en los trabajos anteriores tuvieron un alto contenido de NaOH, se exploró la posibilidad de reducirlo sin afectar el desempeño de la reacción de reducción.

En la Figura 4.2 se muestran los voltamperogramas obtenidos utilizando soluciones con 40g/L y 80g/L de NaOH. Las concentraciones de Te y Se fueron de 14g/L y 1.89g/L, respectivamente. Se puede observar la formación del pico catódico característico de la reacción de reducción estudiada a un potencial de aproximadamente -1.1V, y que el nivel de la corriente del pico catódico es ligeramente menor que la correspondiente de la solución con mayor cantidad de NaOH. Además, en base a la corriente del pico de redisolución, se puede ver que el telurio depositado es menor para la solución más concentrada de NaOH. Este resultado también está en concordancia con la reacción propuesta para la reducción electroquímica del telurio en el ión telurito (ecuación 4.1), la cual permite predecir que un aumento en la concentración de OH^- tiene un efecto negativo (menores valores de la corriente) sobre el desempeño de la reacción de reducción del telurio en las condiciones estudiadas.

Estos resultados indican que es posible reducir la cantidad de NaOH utilizado, sin embargo teniendo en cuenta los antecedentes (Woll y Gore 1949, Ha et al. 2000, Khosh 2009), se continuó utilizando la concentración 80g/L de NaOH para el resto de las pruebas.

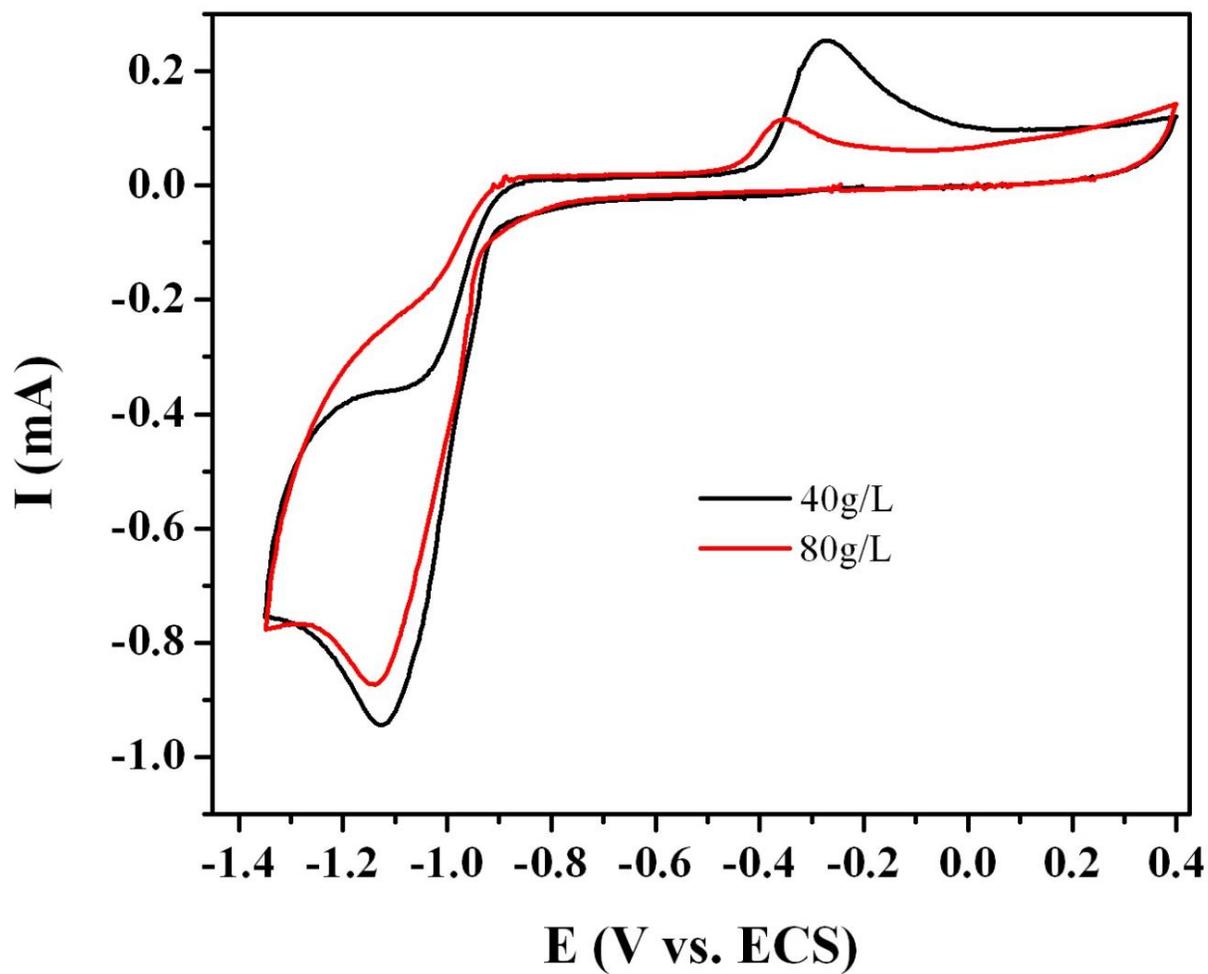


Figura 4.2 Efecto de la Concentración de Hidróxido de Sodio.
Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=50\text{mV/s}$

4.2.3 Comparación del Sentido de Inicio del Barrido.

En la Figura 4.3 se comparan los voltamperogramas obtenidos al cambiar la dirección de inicio del barrido de potencial. La curva en negro corresponde a la prueba en la que el barrido de potencial se inició en el sentido catódico, es decir hacia potenciales más negativos que el potencial de circuito abierto. El barrido parte del potencial de circuito abierto, se lleva hasta un potencial de -1.35V y luego se invierte hasta llegar a $+0.60\text{V}$, en este punto se vuelve a invertir para regresar al potencial de circuito abierto.

La curva en rojo corresponde a la prueba en la que el barrido de potencial se inició en el sentido anódico, es decir hacia potenciales más positivos que el de circuito abierto.

Estos resultados muestran claramente que los niveles de corriente correspondiente a la reacción estudiada (proceso a -1.1V) cambian significativamente cuando se cambia el sentido de inicio del barrido de potencial. Este comportamiento se puede atribuir a la formación, en la curva en rojo, de alguna especie oxidada sobre la superficie del electrodo que representa una barrera adicional para la reacción de reducción electroquímica del telurio.

Se puede concluir que el inicio del barrido en la dirección catódica es más favorable para el estudio de la reacción de reducción de telurio ya que en esas condiciones se observa una mejor definición del pico catódico correspondiente.

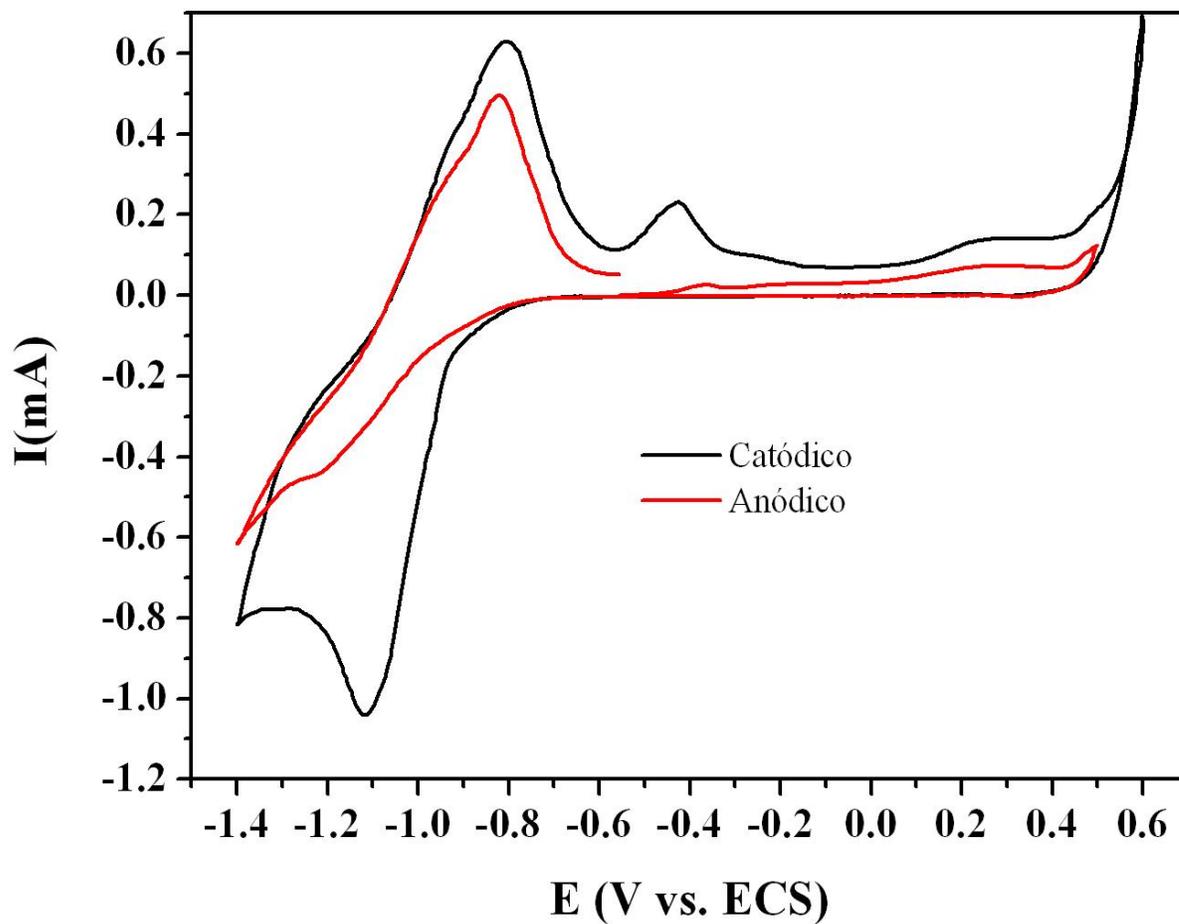


Figura 4.3 Comparación del Sentido de Inicio del Barrido.

Solución real con 14g/L de Te, 1.89 g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.

4.2.4 Comparación Entre la Solución real y Soluciones Sintéticas.

Considerando que el selenio constituye la principal impureza en la solución real y para ver el efecto de este elemento, se compararon las respuestas voltamperométricas obtenidas con la solución real y soluciones sintéticas de telurio.

En la Figura 4.4 se presenta la comparación entre la solución real y la solución sintética iniciando el barrido en dirección catódica. Ambos sistemas presentan un proceso de reducción similar, el cual incluso inicia en un mismo potencial (-0.80V), sin embargo la respuesta de la solución sintética presenta una pendiente más pronunciada, es decir, la corriente incrementa a una razón más alta conforme incrementa el potencial, lo que indica una mayor velocidad de reacción. Por tal motivo alcanza niveles de corriente del orden de los -5.5mA; mientras que para la solución real el nivel de corriente máximo es de -1.1mA.

En la Figura 4.5 se presenta una comparación entre la solución real (1.4g/L de Te con 0.19g/L de Se y 80 g/L de NaOH) y una solución sintética que conteniendo Te y NaOH (1.4g/L y 80g/L, respectivamente). Se puede observar que aunque los niveles de corriente disminuyen significativamente, lo cual es atribuible a la menor concentración utilizada en este caso, los niveles de corriente pico correspondientes para la solución sintética son significativamente mayores que los correspondientes a los de la solución real.

Este incremento de corriente en las soluciones sintéticas y los resultados de la figura 4.3, sugiere la existencia de una especie en la solución real, cuya remoción por purificación de la solución real, ayudaría a incrementar la velocidad de reacción del mismo. Se ha documentado que las impurezas pueden afectar la velocidad de formación de núcleos, influir sobre la adhesión del depósito y promover la adsorción de especies sobre la superficie del electrodo (Cruz, 2009).

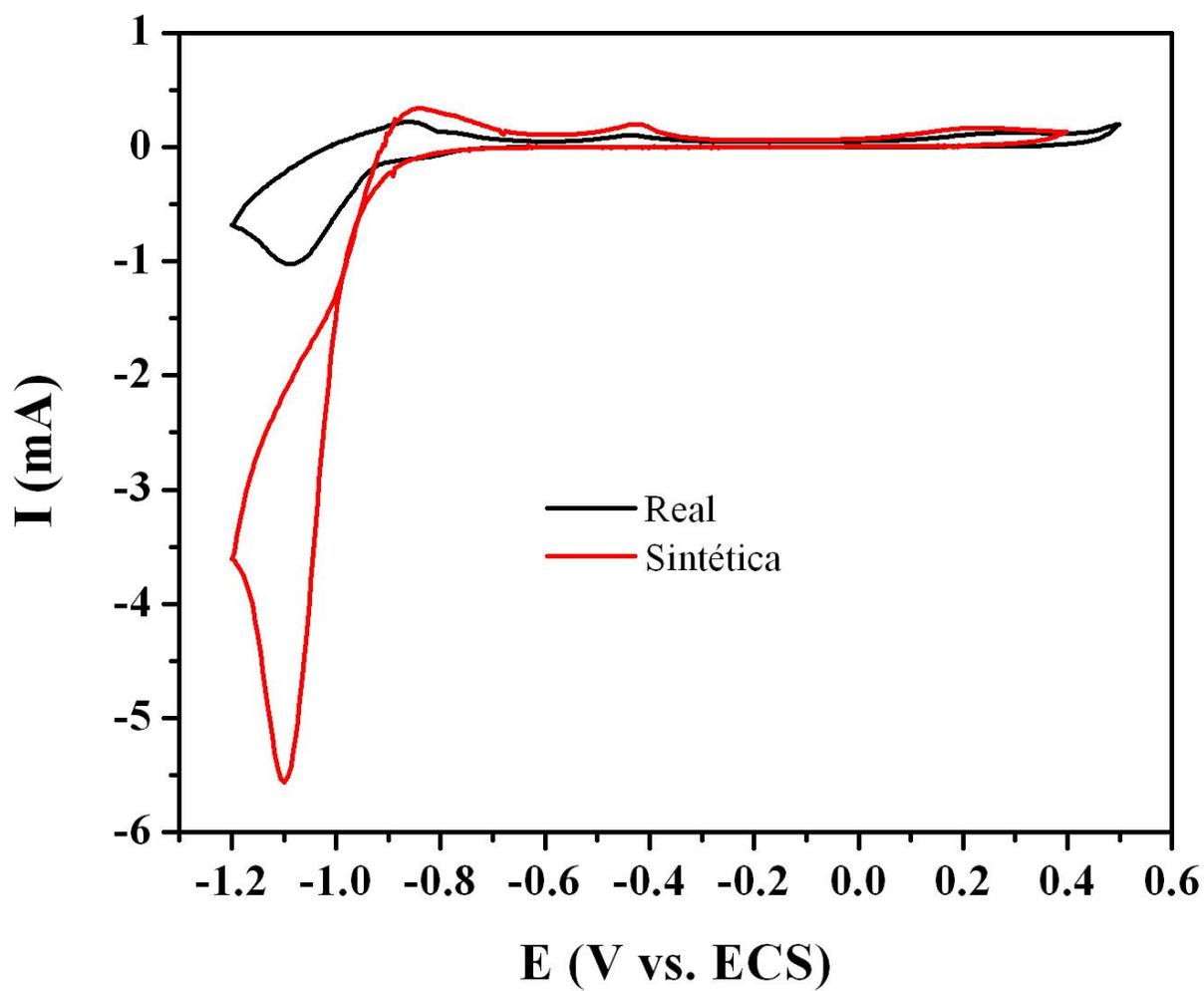


Figura 4.4 Comparación Entre Solución real y Sintética, Iniciando el Barrido Hacia el lado Catódico. 14g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v= 20\text{mV/s}$.

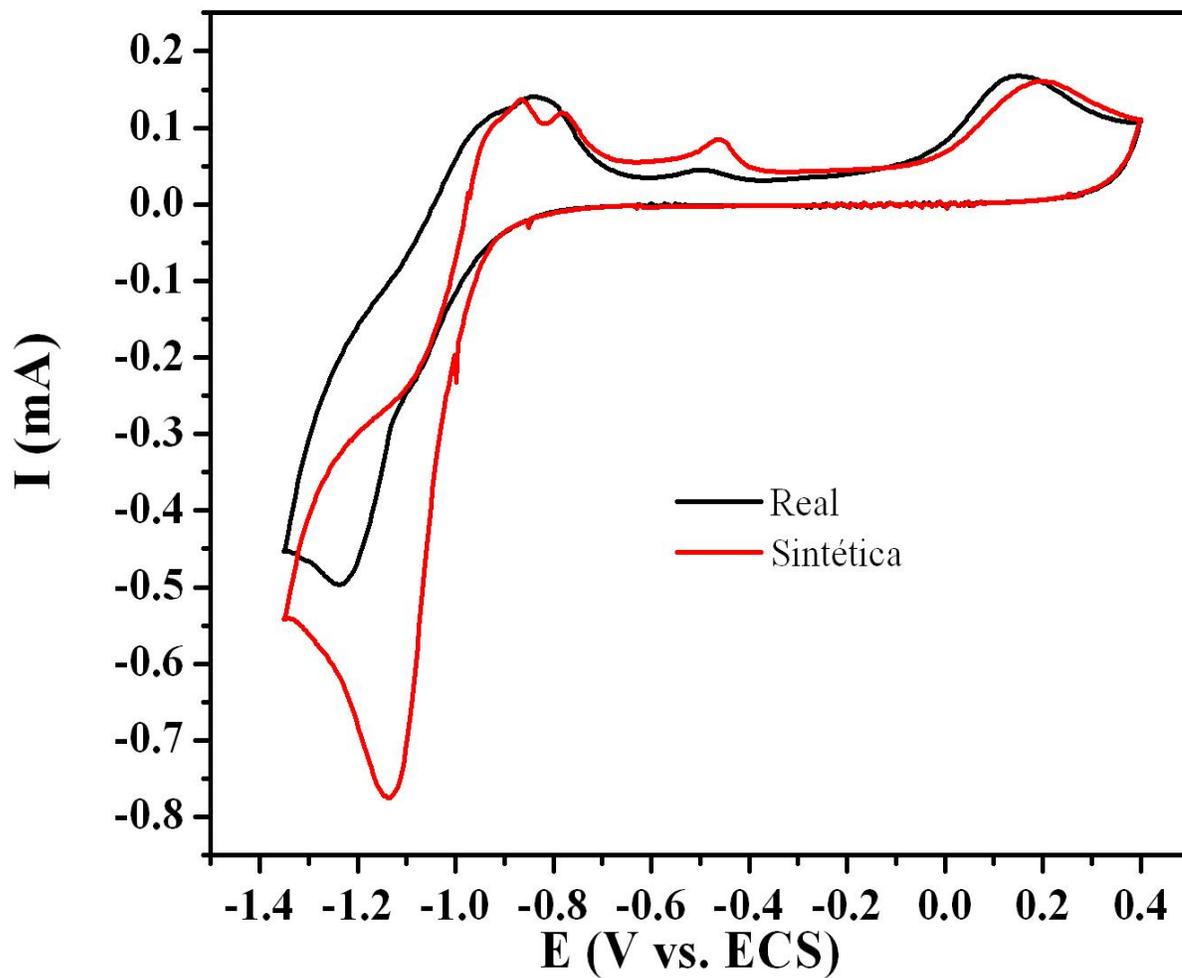


Figura 4.5 Comparación Entre Solución real y Solución Sintética, Iniciando el Barrido Hacia el lado Catódico. 1.4 g/L de Te, 0.19g/L de Se, 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.

4.3 Voltamperometría de Barrido Lineal.

La separación entre los potenciales de picos de los procesos catódicos y anódicos observados en la voltamperometría cíclica, indica que la reacción de reducción del telurio tiene el carácter de irreversible. Para confirmar las anteriores observaciones se procedió a la utilización de la técnica de voltamperometría de barrido lineal.

4.3.1 Variación de la Velocidad de Barrido.

Se realizó un estudio a diferentes valores de velocidad de barrido de potencial. Los valores utilizados fueron de 16, 36, 64 y 100mV/s. En la Figura 4.6 se muestran los voltamperogramas obtenidos con estas velocidades de barrido de potencial. En la Tabla 4.2 se presentan los valores correspondientes a los parámetros considerados en las ecuaciones 3.1-3.3 que se utilizan para el análisis de los datos obtenidos con la técnica de voltamperometría de barrido lineal.

Para evaluar la naturaleza de la reacción, se graficaron los valores de I_p y $v^{1/2}$ y la relación E_p y $\log v$ (Figuras 4.7 y 4.8, respectivamente); realizando una regresión lineal, se obtuvieron los parámetros de correlación 0.979 y 0.997, respectivamente. Estos resultados confirman que la reacción de reducción propuesta se clasifica como reacción electroquímicamente irreversible.

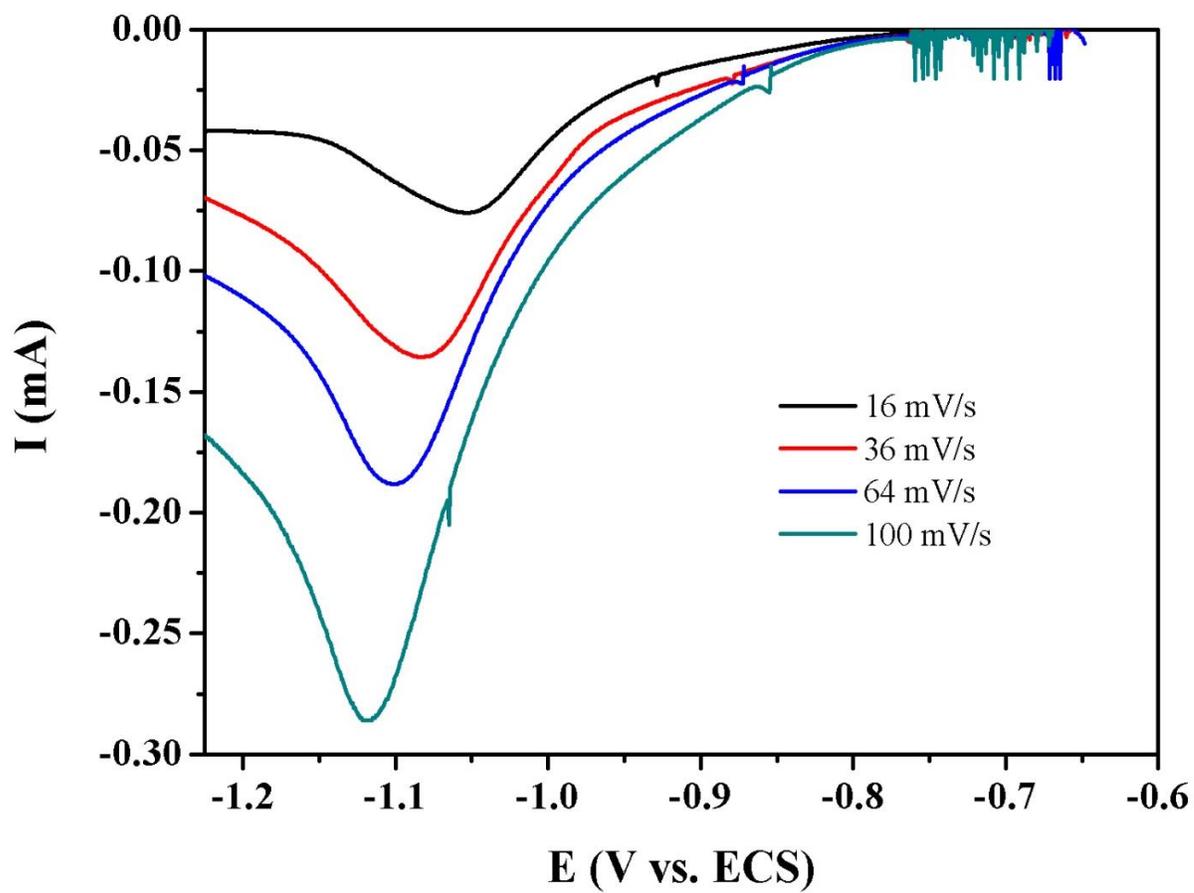


Figura 4.6 Voltamperogramas de Barrido Lineal a Diferentes Velocidades de Barrido.

Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH.

Tabla 4.2 Parámetros Obtenidos por Voltamperometría de Barrido Lineal.

ν	$\nu^{1/2}$	$\log \nu$	$E_p(V)$	$I_p(\mu A)$
16	4	1.204	-1.052	-75.9
36	6	1.556	-1.08	-135.4
64	8	1.806	-1.10	-188.2
100	10	2	-1.119	-286

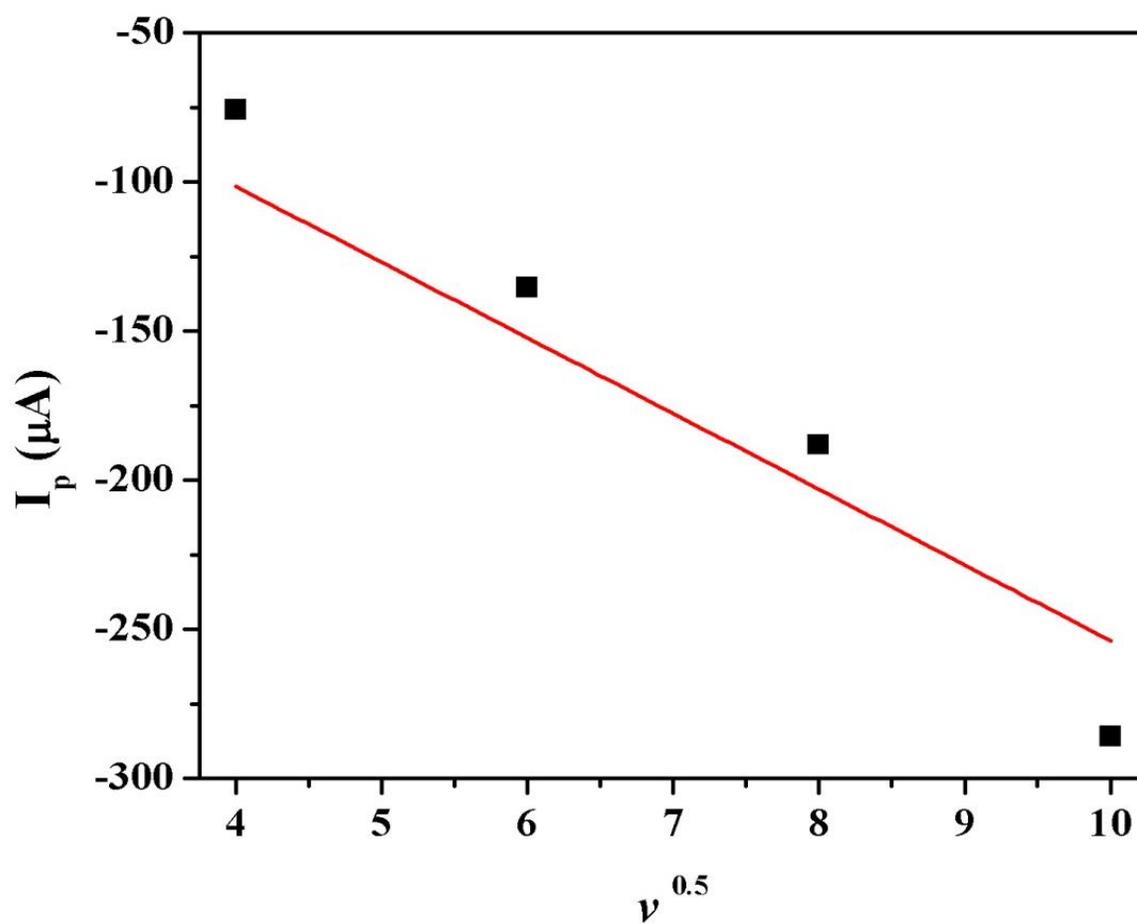


Figura 4.7 Variación de Corriente pico con Respecto a la Velocidad de Barrido.

Solución real 14g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH.

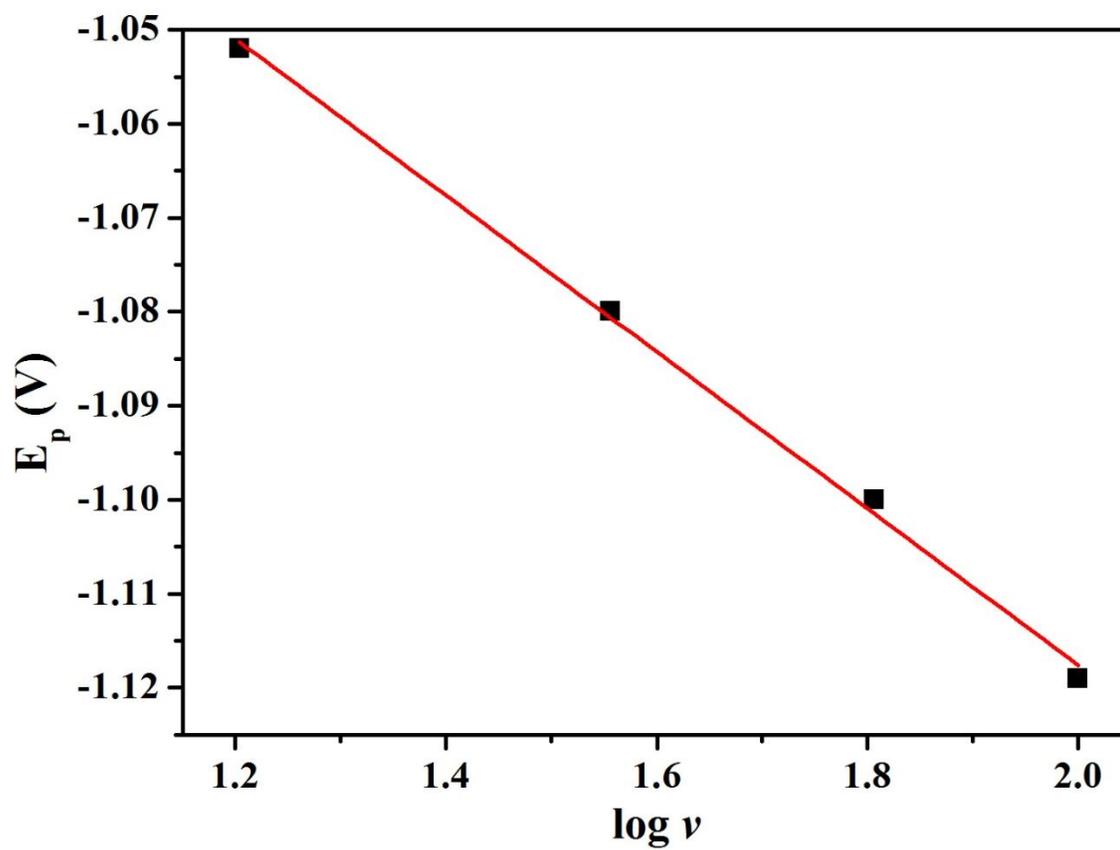


Figura 4.8 Variación del Potencial pico con Respecto a la Velocidad de Barrido.

Solución real con 14g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH.

4.3.2 Variación de la Concentración de Telurio.

Con el fin de obtener más evidencias relativas al control por difusión y dependencia con respecto a la concentración contemplado en la ecuación 3.1 se realizaron pruebas de voltamperometría de barrido lineal a diferentes concentraciones de telurio. Los valores de concentración fueron de 1.17, 2.34, 3.51, 4.10, 4.68, 11.00, 14.10 y 18.75g/L; los voltamperogramas correspondientes se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10.

Debido a las grandes diferencias entre los niveles de corriente observados a las diferentes concentraciones empleadas, en la figura 4.9 se presentan los voltamperogramas correspondientes a las concentraciones que van desde 1.17 hasta 4.68g/L de Te y en la figura 4.10 los voltamperogramas correspondientes a las concentraciones que van de 11.00 hasta 18.75g/L de Te.

La dependencia directa de la corriente de pico con la concentración, descrita en la ecuación 3.1 indica, para la reacción de reducción, una etapa controlante por difusión de la especie reactiva, representada en este caso por el ión telurito.

En la Figura 4.11 se presenta la correlación entre la concentración y el correspondiente valor de la corriente pico para los niveles bajos de concentración (de 1.17 a 4.10g/L) y en la Figura 4.12 para los niveles altos de concentración (de 4.68 a 18.75g/L). Los resultados de regresión lineal nos indican coeficientes de correlación de 0.91 y 0.96, respectivamente, los cuales confirman la dependencia de la corriente pico con respecto a la concentración establecida por la ecuación 3.1.

De manera más importante los valores obtenidos de las pendientes correspondientes fueron de aproximadamente -0.3mA y -4.9mA para las correlaciones de bajas y altas concentraciones respectivamente. Esta diferencia puede ser indicativa de un cambio de etapa controlante de la velocidad de reacción.

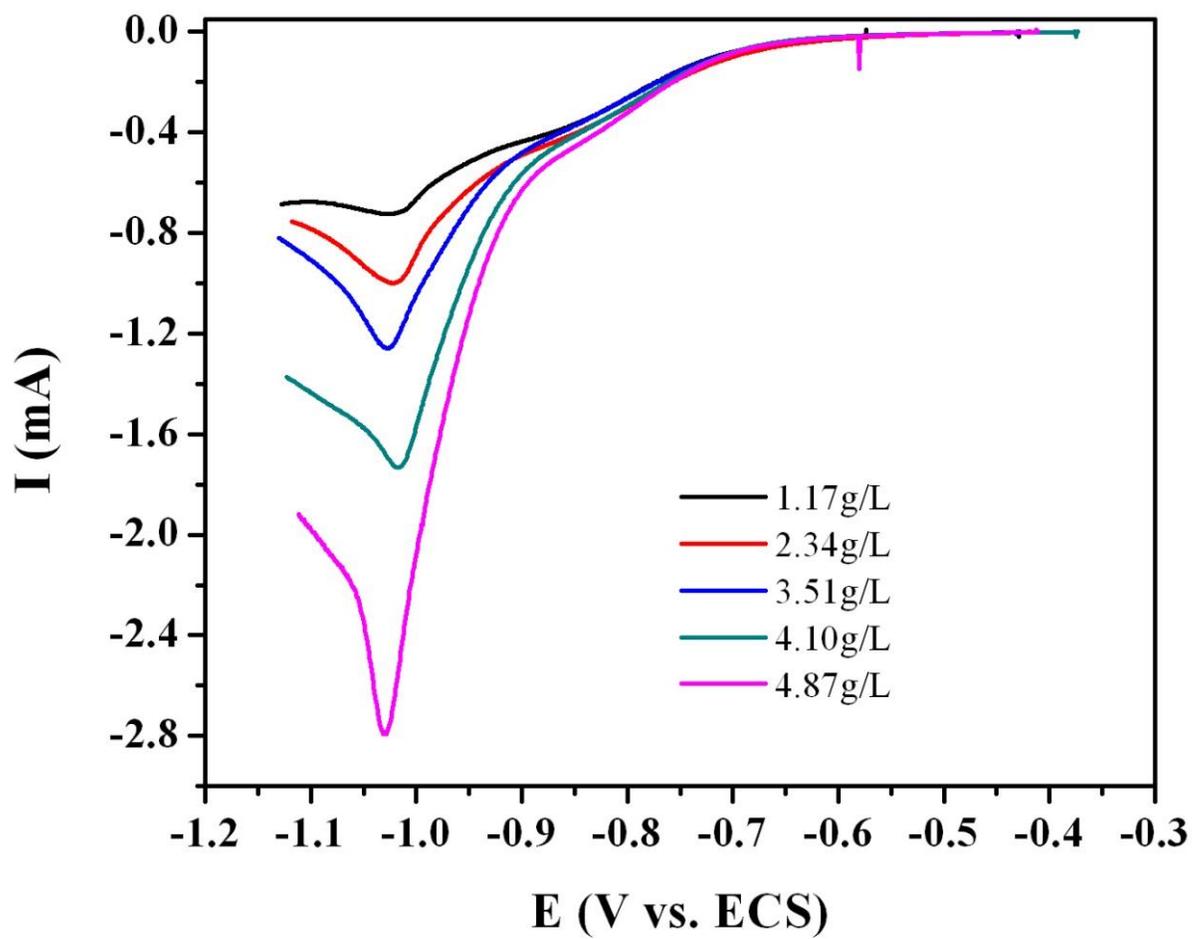


Figura 4.9 Voltamperograma a Diferentes Concentraciones de Te (Bajas).

Solución real con 80g/L de NaOH, $\nu=20\text{mV/s}$.

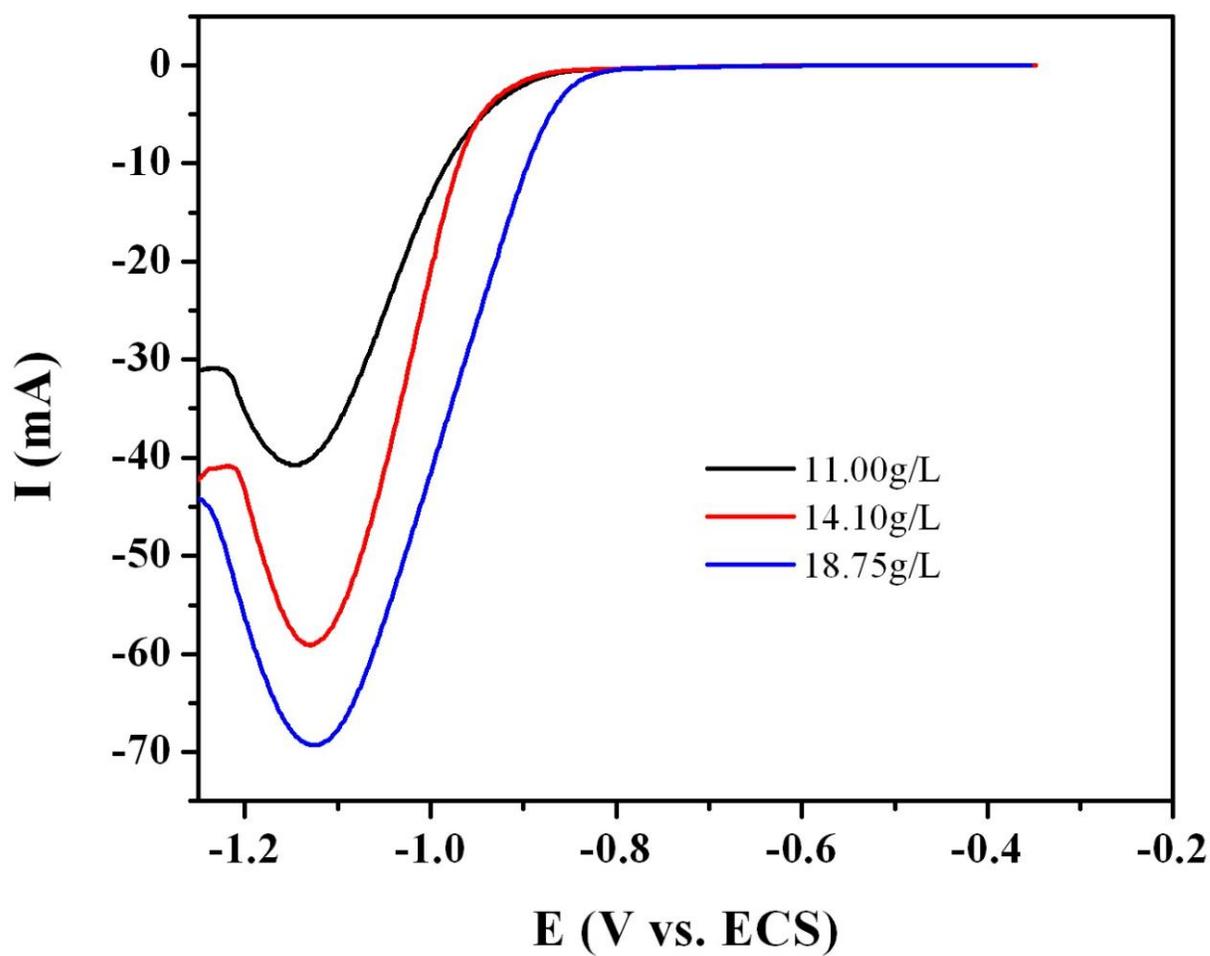


Figura 4.10 Voltamperograma a Diferentes Concentraciones de Te (Altas).

Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.

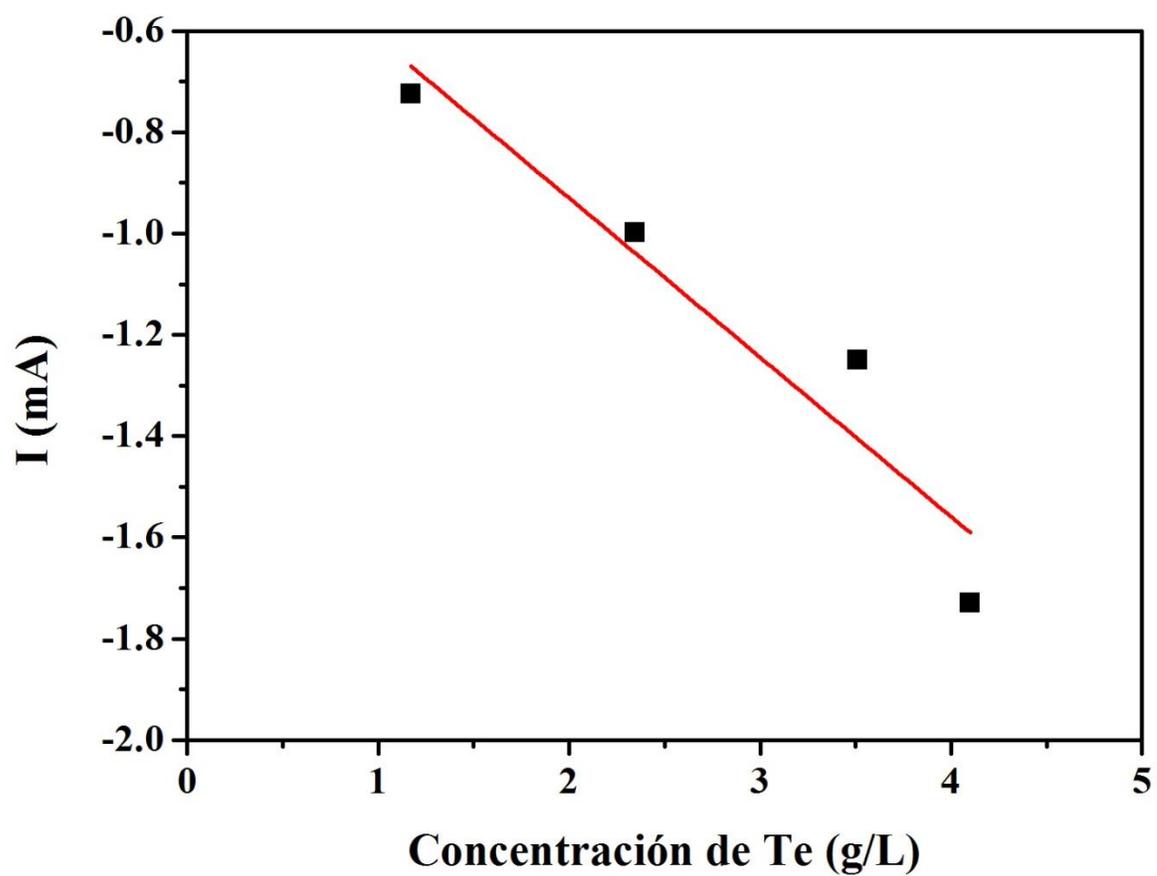


Figura 4.11 Correlación Entre los Valores de Corriente pico y los Valores de Concentración (Bajos). Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.

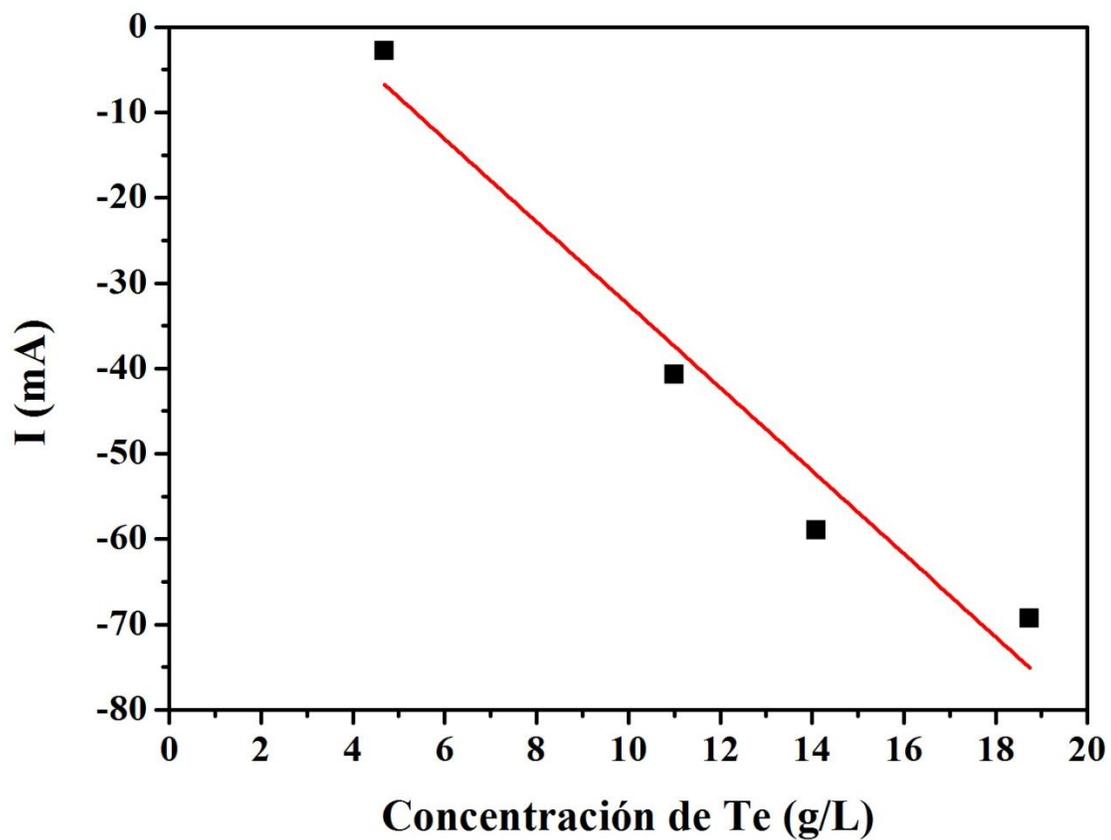


Figura 4.12 Correlación Entre los Valores de Corriente pico y los Valores de Concentración (Altos). Solución real con 80g/L de NaOH, $v=20\text{mV/s}$.

4.4 Electrodo de Disco Rotatorio.

Una evidencia adicional de los efectos de transferencia de masa sobre la reacción electroquímica de telurio se obtuvo al comparar los voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en sistemas con y sin agitación del electrolito.

En la Figura 4.13 se presentan los voltamperogramas correspondientes: sin agitación y con agitación. Se observa claramente que cuando la solución es agitada la señal presenta un incremento significativo en el valor de la corriente.

El resultado anterior sugiere la necesidad de la aplicación de técnicas enfocadas al estudio del efecto de los mecanismos de transferencia de masa sobre la reacción electroquímica de interés. Por esta razón se procedió a utilizar la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE).

Los experimentos de RDE se realizaron con una solución de 14.43g/L de Te, 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH, a una velocidad de barrido de 2mV/s, y velocidades de rotación del electrodo de 400, 600, 800, 1000 y 1200rpm. Estas pruebas se realizaron utilizando electrodos de trabajo de acero inoxidable y de grafito.

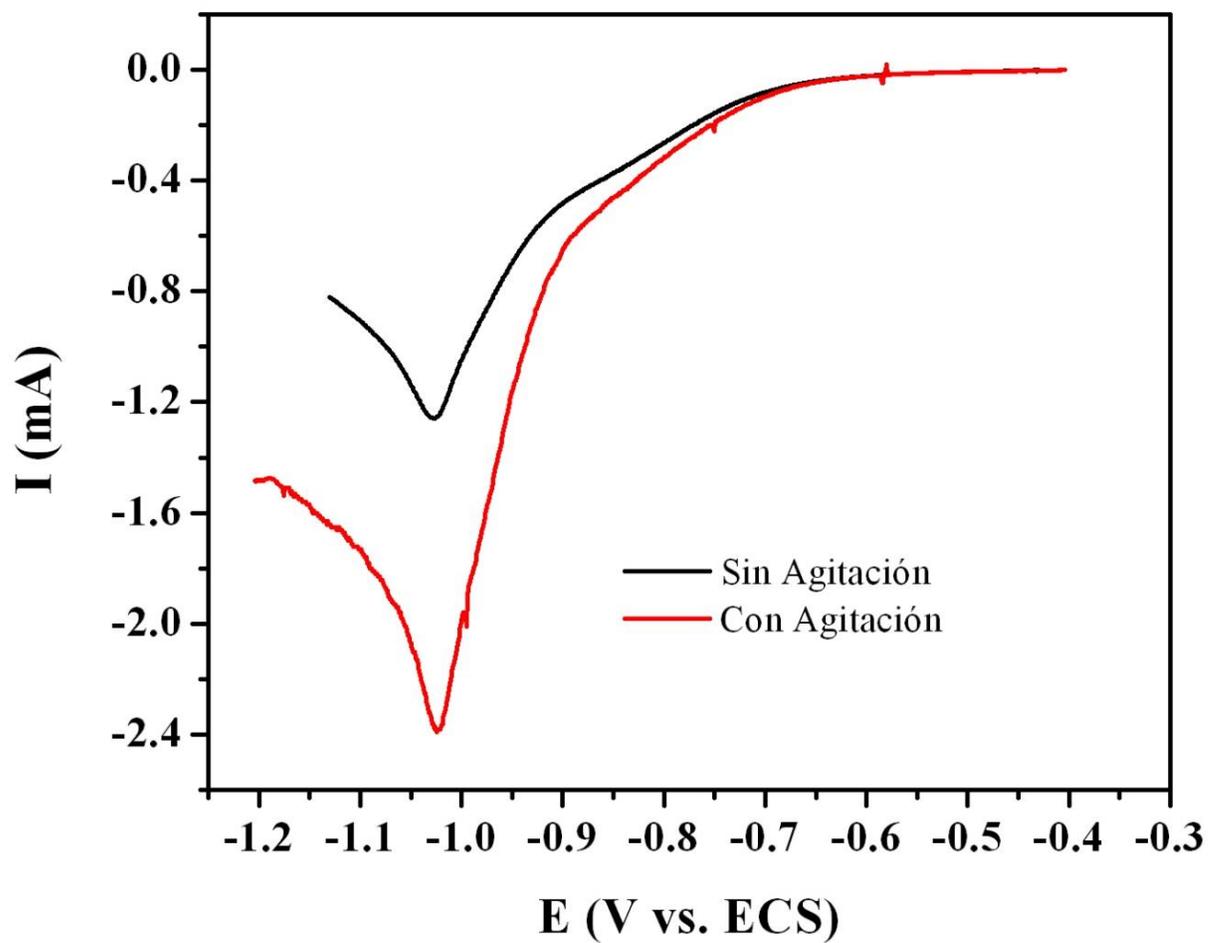


Figura 4.13 Comparación del Efecto de la Agitación.

Solución real con 3.51g/L de Te, 0.47g/L de Se y 80g/L de NaOH.

4.4.1 Electrodo de Acero Inoxidable

En la Figura 4.14 se presentan los resultados obtenidos al trabajar con el electrodo de trabajo de acero inoxidable. El barrido catódico de potencial empezó en el potencial de circuito abierto y terminó en $-1.25V$.

Se puede observar que los voltamperogramas presentan una región en la cual se alcanza un valor constante de la densidad de corriente al cual se le conoce como densidad de corriente límite (j_l). El valor de la densidad corriente límite (catódica en este caso) aumenta con la velocidad de rotación del electrodo. Este comportamiento es típico de procesos electroquímicos con control por transferencia de masa en la capa de difusión, es decir, la zona estancada inmediata a la superficie del electrodo, la cual al disminuir por efectos de rotación facilita el transporte de las especies que se difunden hacia el electrodo. En este caso la especie de interés difundiéndose, sería el ión telurito.

Al graficar los valores experimentales de la densidad de corriente límite contra la velocidad de rotación del electrodo de acuerdo a la Ecuación 3.4 se obtiene la línea recta mostrada en la Figura 4.15. Se puede observar que el factor de correlación es bastante aceptable lo cual confirma, para este sistema, la dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la velocidad de rotación del electrodo establecida por la ecuación de Levich (3.4).

Cuando se realiza la extrapolación en la gráfica para un valor de $w^{1/2}=0$ se obtiene un valor de densidad de corriente mayor a cero, indicando que existen otros fenómenos acoplados al proceso de transferencia de carga. Con el valor de la pendiente ($9.51mA s^{1/2}/cm^2$) obtenida de la figura 4.15 se calculó el coeficiente de difusión de la especie reactante, ion telurito, obteniendo un valor de $D=2.05 \times 10^{-6} cm^2/s$. El cual se concuerda razonablemente con el resultado obtenido por Montiel et al, (2002), de $3.33 \times 10^{-6} cm^2/s$ para el ión telurilo en medio ácido.

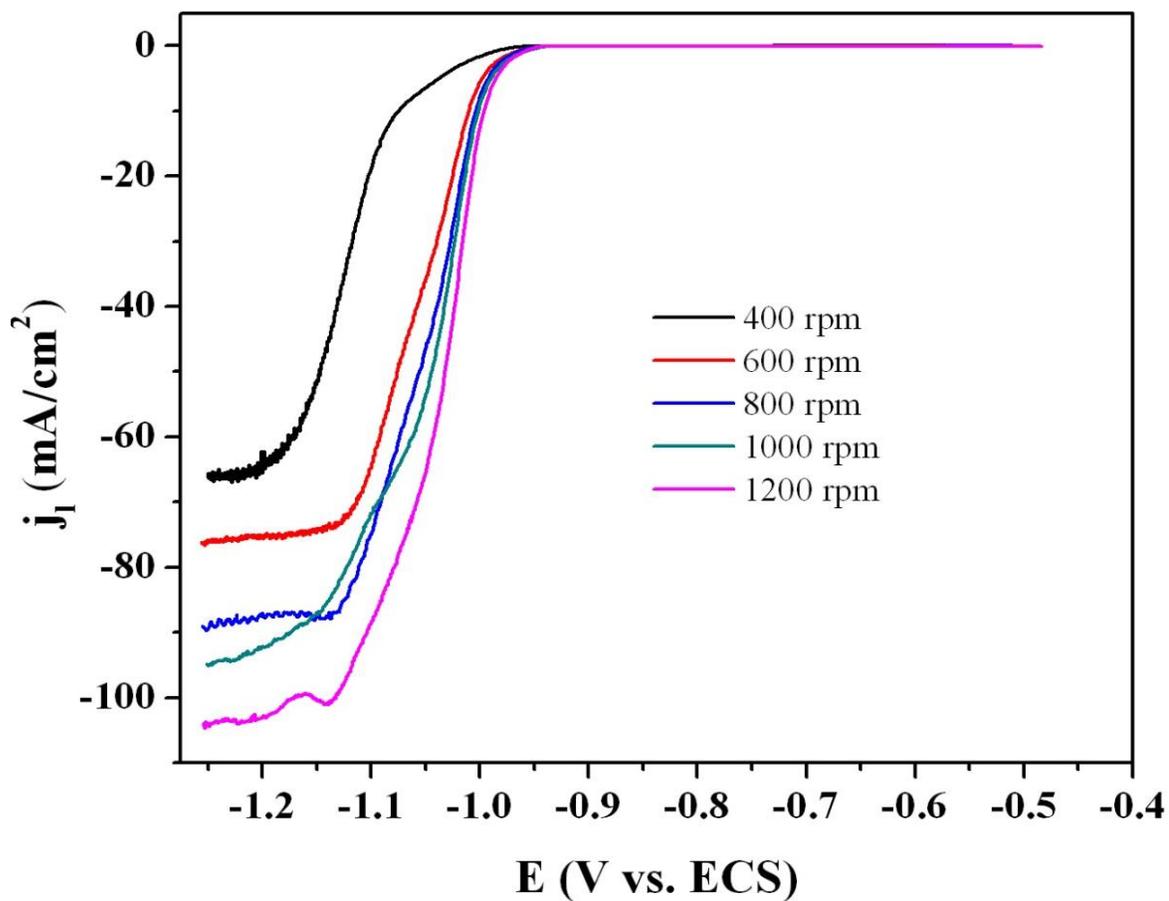


Figura 4.14 Densidad de Corriente vs Potencial a Diferentes Valores de Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Acero inoxidable. Solución real con 14.43g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L de NaOH, $\nu=2\text{mV/s}$.

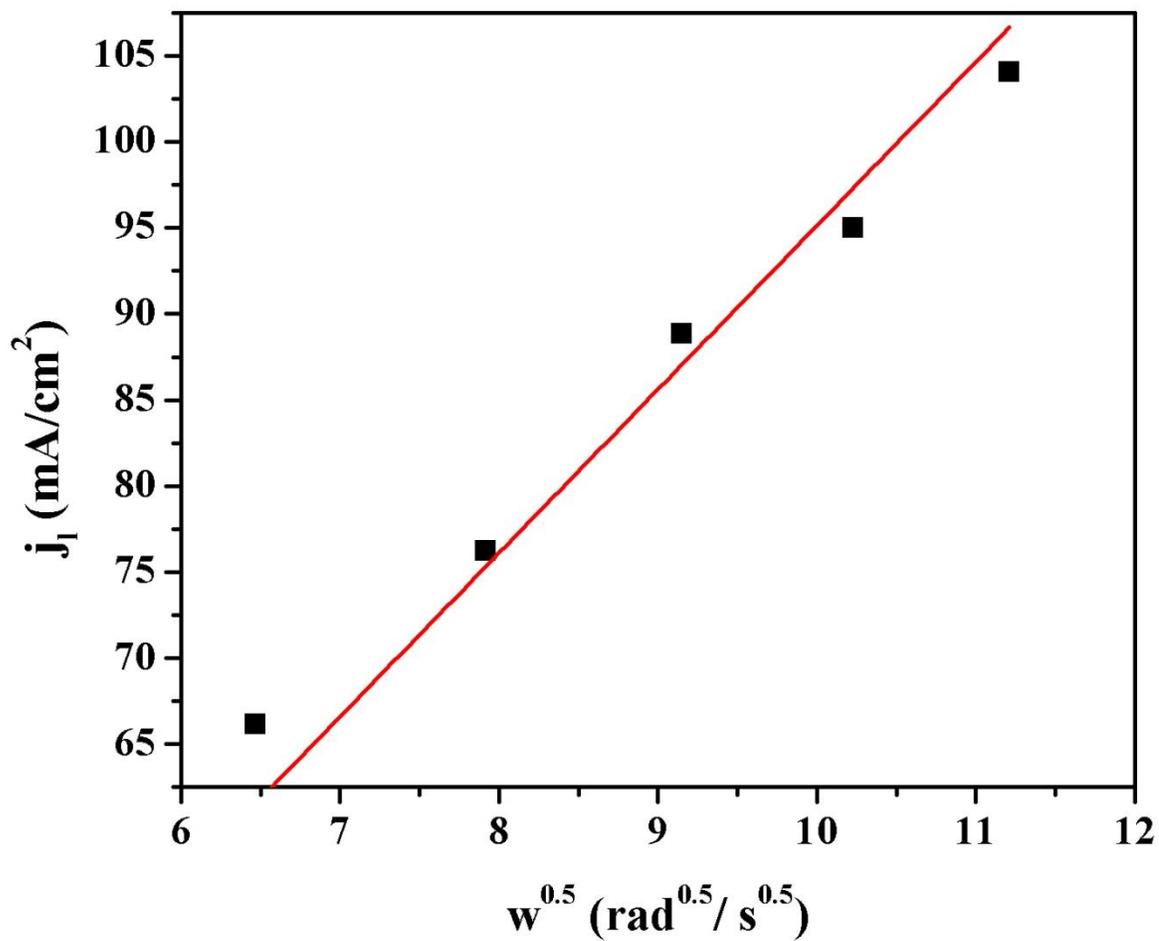


Figura 4.15 Dependencia de la Densidad de Corriente Límite con Respecto a la Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Acero Inoxidable.

4.4.2 Electrodo de Grafito

En un intento para obtener una mejor definición de las zonas correspondientes a los valores de la corriente límite se realizó un estudio con electrodo de trabajo de grafito. El resto de las condiciones fueron similares a las utilizadas cuando se trabajó con el electrodo de trabajo de acero inoxidable.

En la Figura 4.16 se presentan los voltamperogramas obtenidos para el sistema con grafito. Se puede observar que se obtuvo una definición ligeramente mejor de la meseta de corriente correspondiente a la densidad de corriente límite. De manera semejante a lo observado con el electrodo de trabajo de acero inoxidable, la magnitud de la densidad de corriente aumenta al aumentar la velocidad de rotación del electrodo de trabajo.

En concordancia con la mejor definición de los valores correspondientes a la corriente límite observados en la figura 4.16, se obtiene también una mejor correlación cuando se grafican los datos experimentales de densidad de corriente límite (j_l) contra la velocidad de rotación del electrodo ($w^{1/2}$) como se muestra en la Figura 4.17.

El valor de la pendiente obtenida fue ($9.67\text{mA}\cdot\text{s}^{1/2}/\text{cm}^2$) de la figura 4.17, se calculó nuevamente el valor del coeficiente de difusión, obteniendo $D=2.10\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$. Este valor es muy cercano al obtenido con los datos obtenidos en la experimentación con el electrodo de trabajo de acero inoxidable.

En la extrapolación de la recta a $w^{1/2}=0$ se obtiene un valor de densidad de corriente mayor a cero ($4.6\text{mA}/\text{cm}^2$) lo cual es indicativo de que además del proceso de transferencia de carga algún otro proceso participa en el mecanismo de reacción electroquímica. Con frecuencia, la adsorción de alguna especie electroactiva es responsable de este tipo de comportamiento.

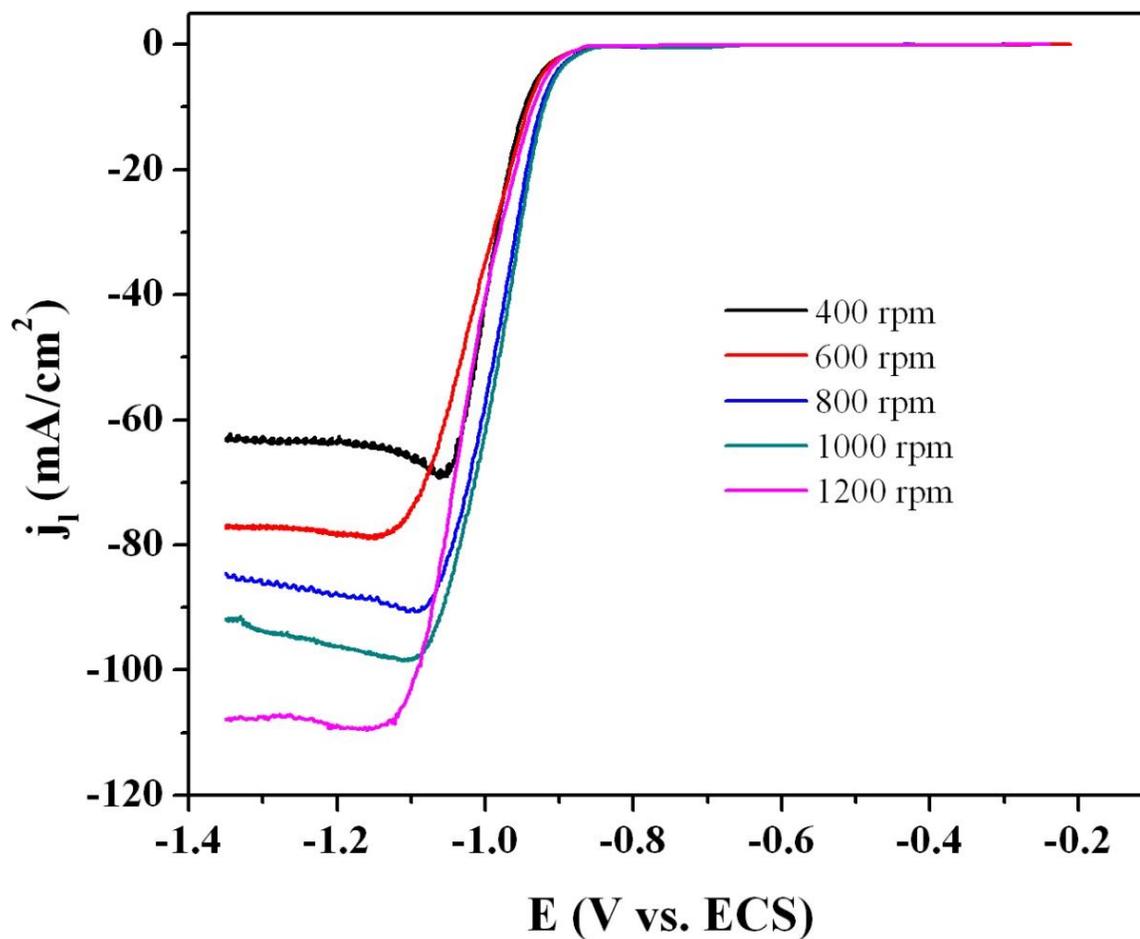


Figura 4.16 Densidad de Corriente vs Potencial a Diferentes Valores de Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Grafito. Solución real con 14.43g/L de Te, 1.89g/L de Se, 80g/L NaOH, $v=2\text{mV/s}$.

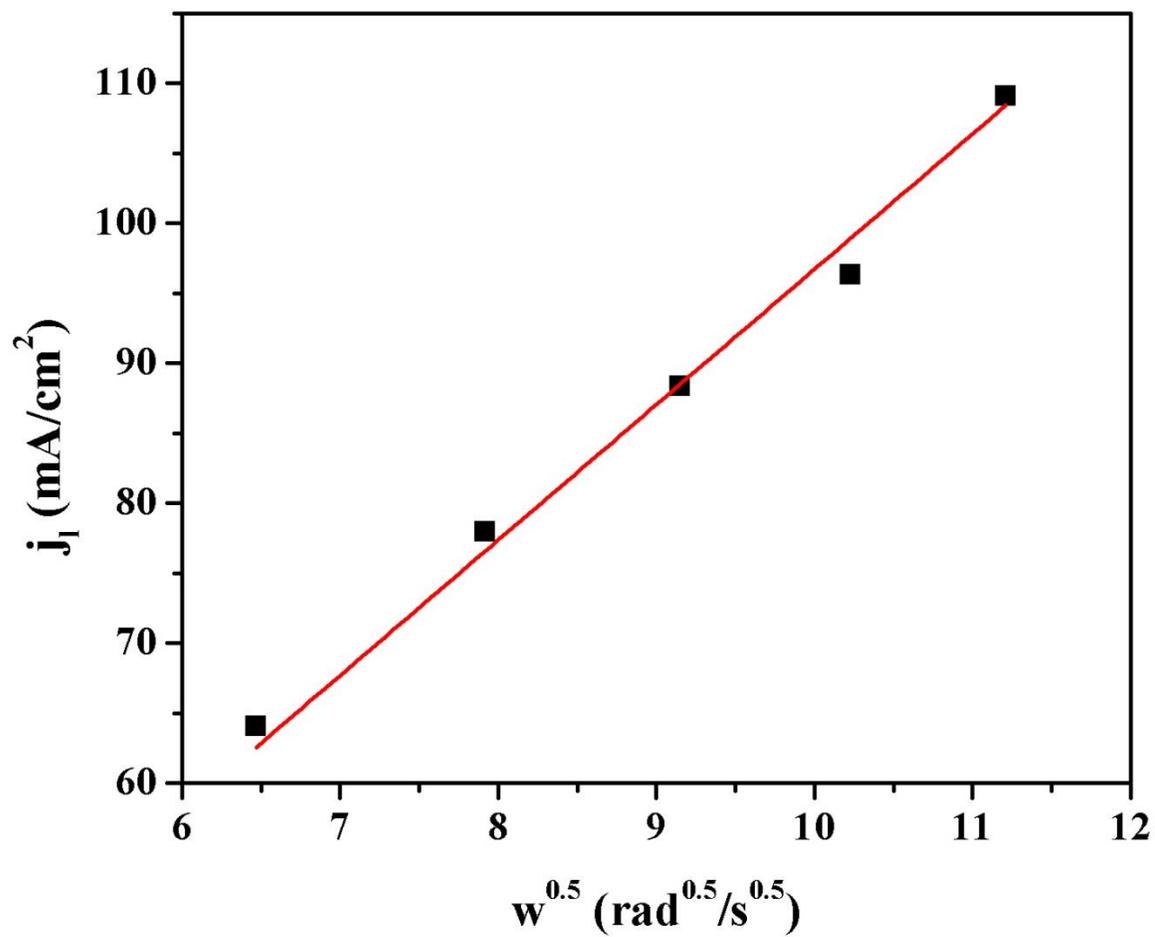


Figura 4.17 Dependencia de la Densidad de Corriente Límite con Respecto a la Velocidad de Rotación del Electrodo. Electrodo de Grafito.

4.5 Cronoamperometría.

Con el objetivo de evaluar el efecto de un posible fenómeno de adsorción sobre la superficie del electrodo, durante la reacción de reducción electroquímica del telurio, se utilizó la técnica de cronoamperometría. Mediante un tratamiento de integración, los datos de corriente contra tiempo obtenidos por cronoamperometría se convirtieron a datos de carga contra tiempo para su análisis posterior como cronoculombimetría (Anson y Osteryoung, 1983).

En la Figura 4.18 se presentan los cronoamperogramas obtenidos aplicando un potencial de -0.95V vs. ECS, que corresponde al potencial en que la reacción de reducción de empieza a ser significativa. Estos resultados se obtuvieron para una solución real con una concentración de 14g/L de Te y 1.89g/L de Se y 80g/L de NaOH (I); una solución sintética con el mismo contenido de Te, Se y NaOH (II) y una solución de NaOH únicamente (III).

Cuando se integran los datos de corriente para convertirlos a datos de carga es posible hacer un tratamiento de los mismos que permita dilucidar las diferentes contribuciones que constituyen el total de la carga que interviene en la reacción electroquímica estudiada. Se considera que la carga total es la suma de las contribuciones de tres cargas, de acuerdo a:

$$Q_t = Q_f + Q_{dc} + Q_{ads} \quad (4.3)$$

En la que Q_t es la carga total, Q_f es la carga faradámica, atribuida a la electrolisis de las especies en solución, Q_{dc} es la carga de la doble capa electroquímica y Q_{ads} es la carga asociada a la adsorción de especies sobre el electrodo. De las tres contribuciones señaladas, solo Q_f es una función del tiempo de acuerdo a la ecuación integrada de Cottrell (Bott y Heineman, 2004):

$$Q_f = \frac{2nFAC_0D_0^{1/2}}{\pi^{1/2}} t^{1/2} \quad (4.4)$$

Donde Q_f es la carga, n es número de moles transferidos por ión por molécula (eq/mol), F es la constante de Faraday ($96,485 C/eq$), A es el área de la superficie del electrodo (cm^2), C_0 es la concentración en el seno de la solución (mol/cm^3), D_0 es el coeficiente de difusión (cm^2/s) y t es el tiempo (s).

En base a lo anterior se puede generar la gráfica Q vs. $t^{1/2}$, conocida como gráfica de Anson, en la cual la ordenada al origen de la recta resultante, representa el valor de la carga asociada a la doble capa y/o a procesos de adsorción.

En la Figura 4.19 se presenta la gráfica de Anson correspondiente a los datos de la pruebas cronoamperométricas presentados en la Figura 4.18. Los coeficientes de correlación que se obtuvieron fueron 0.997 para la solución de NaOH, 0.987 para la solución sintética y 0.987 para la solución real.

Las rectas correspondientes a la solución sintética y de NaOH presentan una ordenada en el origen de aproximadamente $2 \square C$ la cual corresponde a la carga asociada a la doble capa electroquímica. Por otro lado, para la solución real se observa que la intersección corresponde a una carga de aproximadamente $6 \square C$. La diferencia entre esta carga y el valor de la carga de la doble capa, se asocia a especies adsorbidas sobre el electrodo

Este resultado confirma la participación de un proceso de adsorción en el mecanismo de reducción electroquímica del telurio en las condiciones estudiadas.

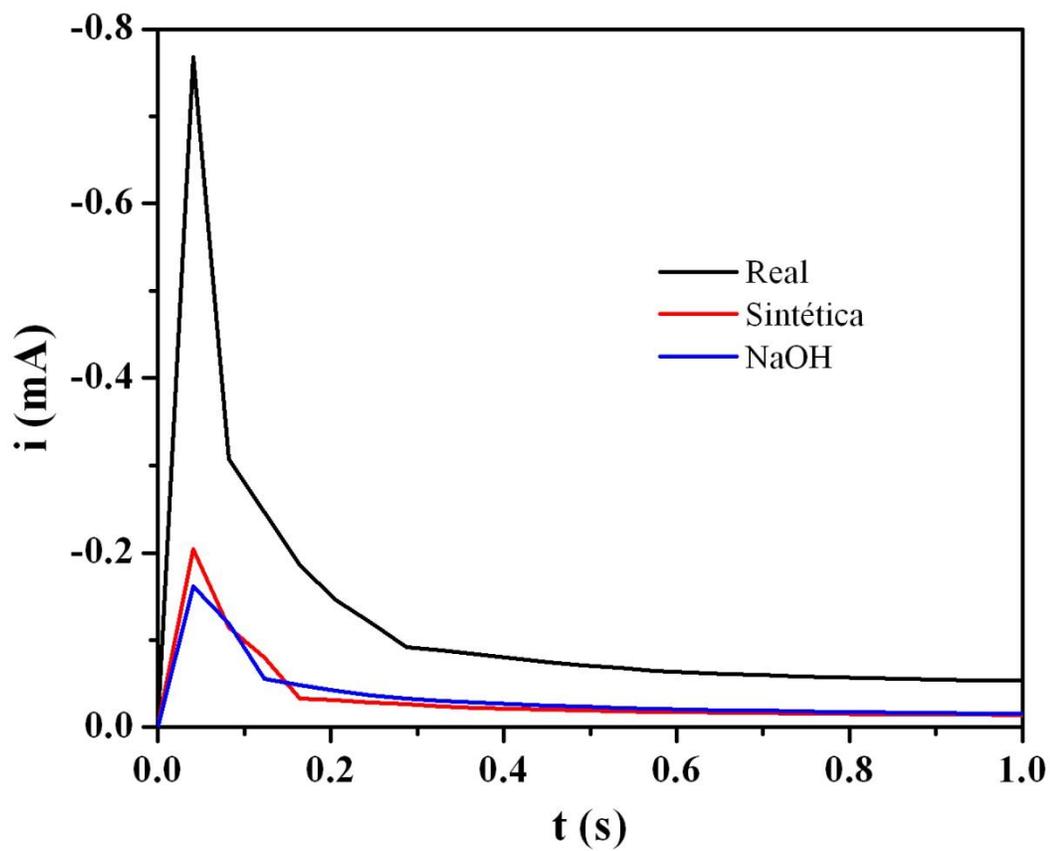


Figura 4.18 Comparación de los Cronoamperogramas de la Solución real, la Solución Sintética y la Solución de NaOH a las Mismas Condiciones de Operación.

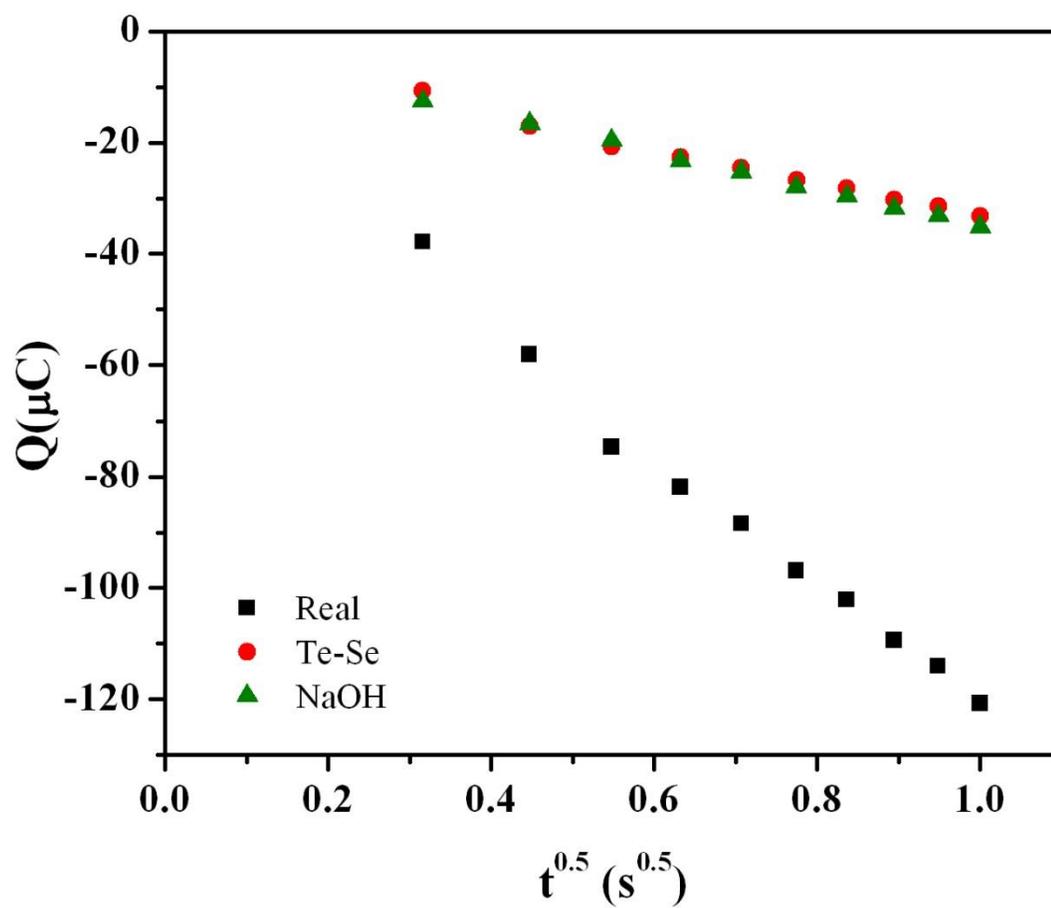


Figura 4.19 Gráfico de Anson para las tres Soluciones real, Sintética e Hidróxido de Sodio.

4.6 Electrodeposición Masiva a Nivel Laboratorio.

Con el fin de tener una visión más cercana a lo que sería la posible aplicación del método de reducción electroquímica para la producción de telurio, se llevaron a cabo una serie de experimentos de electrodeposición en una celda experimental semejante a las utilizadas a nivel industrial para la producción de otros metales como el cobre y el zinc.

Tres experimentos de este tipo se llevaron a cabo utilizando un electrolito que contenía 69g/L de Te, 9.62g/L de Se y 80g/L de NaOH. El tiempo de electrodeposición de 3 y 10 horas, la corriente aplicada se mantuvo constante a 2.5mA y la diferencia de potencial observada fue de aproximadamente 2.3V.

De acuerdo al resumen de resultados que se presenta en la Tabla 4.3, es posible llevar a cabo la electrodeposición de telurio con una eficiencia de uso de corriente de aproximadamente 95.68% al trabajar con una densidad de corriente del orden de 200A/m².

Adicionalmente, es posible obtener un depósito que contiene un promedio de 98.43% de Te y bajos contenidos de Na, Se, Pb y Si, como se muestra en los resultados correspondientes al análisis químico elemental que se presenta en la Tabla 4.4 y en el difractograma del depósito obtenido de telurio que se muestra en la Figura 4.20 en el cual, prácticamente todos los picos corresponden a patrón de difracción de rayos X del telurio elemental según la ficha 790736 de JCPDS.

Tabla 4.3 Resultados de las Pruebas de Electrodeposición a Escala Laboratorio.

<i>Tiempo</i>	<i>Densidad</i>	<i>Eficiencia</i>	<i>Recuperado</i>	<i>Te</i>
<i>(h)</i>	<i>de corriente</i>	<i>de corriente</i>		
	<i>(A/m²)</i>	<i>(%)</i>	<i>(%)</i>	<i>(%)</i>
3	203	97.26	6.29	99.29
3	206	90.23	5.84	96.94
10	189	99.56	21.46	99.06

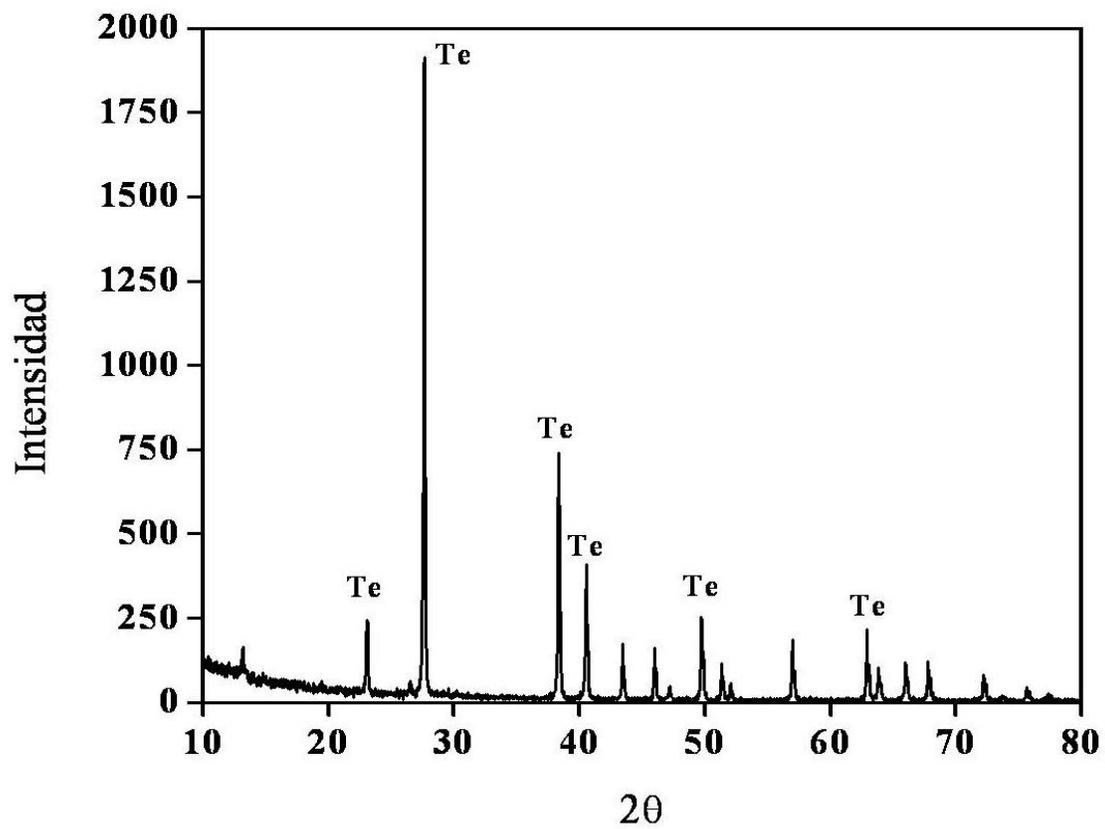


Figura 4.20 Patrón de Difracción de Rayos X para Telurio Depositado.

Tabla 4.4 Análisis Elemental del Depósito

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en Peso</i>		
	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Muestra 3</i>
Te	99.2863	96.9392	99.0559
Ag	0.0004	0.0019	0.004
Bi	<0.0001	<0.001	0.0005
Cu	0.035	0.0003	0.0182
Pb	0.1058	0.0944	0.0245
Se	0.067	0.3618	0.3162
Sb	0.0006	0.001	0.001
Na	0.4714	2.5425	0.5562
Fe	0.0015	0.0008	0.0053
Si	0.029	0.055	0.016

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Las conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

- 1) La técnica de voltamperometría cíclica permitió la detección, a un potencial de aproximadamente -1.05V vs ECS, del pico catódico correspondiente a la reducción electroquímica del telurio.
- 2) Las mediciones de potencial de circuito abierto indicaron que la reacción de reducción de telurio en medio alcalino se puede formular de la siguiente manera:
$$\text{TeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{Te} + 6\text{OH}^-$$
- 3) De acuerdo a las pruebas de voltamperometría lineal la reacción de reducción propuesta se clasifica como una reacción electroquímica irreversible,
- 4) Los resultados de la técnica de electrodo de disco rotatorio confirman la importancia de los efectos de transferencia de masa sobre la reacción de reducción electroquímica del telurio
- 5) Se determinó un coeficiente de difusión promedio de $1.75 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ para el ión telurito, el cual se compara aceptablemente con el valor reportado en la literatura para medios electrolíticos similares.
- 6) Los resultados de cronoamperometría confirman la participación, sugerida por algunos resultados de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio,

relativos a la participación de un proceso de adsorción en el mecanismo de reacción de la reducción electroquímica del telurio.

- 7) Finalmente, un depósito con un promedio de 98.4% de Te, se puede obtener mediante electrodeposición con una densidad de corriente de aproximadamente 200A/m^2 y con una eficiencia de corriente 90-99%,

5.2 Recomendaciones

- 1) Realizar un estudio para establecer el mecanismo y los procesos involucrados en la reducción electroquímica del ión telurito.
- 2) Realizar un estudio para identificar los mecanismos de nucleación y crecimiento involucrados en la reducción electroquímica del ión telurito.
- 3) Estudiar en la electrodeposición a nivel de laboratorio el efecto de la densidad de corriente y del uso de aditivos sobre la morfología y la adherencia del depósito.
- 4) Realizar un estudio a nivel planta piloto enfocado en la utilización de purga y regeneración del electrolito.

BIBLIOGRAFÍA

Anson F. C. y Osteryoung R.A., 1983, Chronocoulometry: A convenient, rapid and reliable technique for detection and determination of adsorbed reactants, *Journal of Chemical Education*, Vol. 60, No.4, pp 293-296

Bard A. J. y Faulkner L.R., *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, Editorial John Wiley & Sons, Inc., c1980.

Bott A.W. y Heineman W. R., 2004, *Chronocoulometry, Current separations*, Vol. 20, No. 4, pp 121-126.

Broderick G., Handle B., y Paschen P., 1999, Strategies for optimal operation of the tellurium electrowinning process, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 30B, pp 5-13.

Cruz R., Verdugo B., Sánchez V., Robles A., 2009, Estudio electroquímico del telurio en soluciones generadas por dos métodos diferentes de obtención a partir de la purga de telurio en la refinación de oro y plata en el procesamiento del cobre. *Sociedad Mexicana de Electroquímica*.

García L.J., Gallegos B.M., Prieto S.M., Robles V.A., Rodríguez H. O., 2002, Proyecto de puesta en marcha del proceso para la producción de telurio comercial, *Planta de Metales Preciosos, Mexicana de Cobre, S.A. de C.V.*

Ha Y.C., Sohn H.J., Jeong G.J., Lee C.K. y Rhee K.I., 2000, Electrowinning of tellurium from alkaline leach liquor of cemented Te, *Journal Applied Electrochemistry* 30, pp 315-322.

Handle B., 1995, The main influences of various parameters on the codeposition of selenium and lead in the electrowinning process of tellurium.

Hoffman J.E., 1989, Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes, JOM, pp 33-38.

Khosh Khoo, S., 2009, Optimisation of influential factors in electrowinning of tellurium by means of PLS modeling, Tesis de Maestria. Universidad Tecnológica de Lulea.

Montiel S.T., Solorza O. y Sánchez H., 2002, Electrochemical research on tellurium deposition from acid sulfate medium, J. Solid State Electrochem 6, pp 433-442.

Ojebuoboh F.P.E., 2007, Selenium and tellurium from copper refinery slimes and their changing applications, Proceedings of EMC, pp 571-585.

Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Editorial National Association of Corrosion Engineers, c1974.

Prasad D.S., Sudheer Ch., Munirathnam N.R. y Prakash T.L., 2002, Tellurium purification: Various Techniques and limitations, Bull Mater. Sci., Vol.25, No.6, pp 545-547.

Rhee K.I., Lee C.S., Yoo T.H., Kim H.S., Kim Y.J. y Sohn, 1997, The recovery of tellurium from copper anode slimes by hydrometallurgical processes, Proceedings of the EPD Congress, TMS, pp 495- 504.

Robles V.A., Sánchez C.V. y Castellón B.F, 2009, An improved hydrometallurgical route for tellurium production, *Minerals and Metallurgical Processing* 26, no. 3, pp 169-173.

Sánchez-Corrales, V. 1989, “Electrochemical leaching of gold-bearing arsenopyrite in alkaline cyanide solutions”. Tesis de Doctorado. Universidad de Arizona.

Shibasaki T., Abe K. y Takeuchi, 1992, Recovery of tellurium from decopperizing leach solution of copper refinery slimes by a fixed bed reactor, *Hydrometallurgy*, 29, pp 399-412.

U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2010.

Woll W.G. y Gore R.T. 1941, Production of tellurium, Patent 2,258,963, USA.