



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

“FRANCISCO GARCIA SALINAS”

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA I

MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

**REMOCIÓN DE TELURO Y SELENIO DE LOS EFLUENTES DE
CIANURACIÓN**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

ING. RICARDO SOLÍS RODRÍGUEZ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. OMERO ALONSO GONZÁLEZ

CO-ASESORES:

Dr. JUAN ANTONIO GONZÁLEZ ANAYA

Dr. FRANCISCO ALVARADO HERNÁNDEZ

Dr. SIMÓN BELLO TEODORO

Dr. SERGIO HARO RODRÍGUEZ

ZACATECAS, ZACATECAS

DICIEMBRE 2017



AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la oportunidad de dar un paso más en mi vida profesional.

Al Dr. Omero Alonso director de esta investigación, por su supervisión y seguimiento de la misma, y especialmente por el apoyo recibido durante la duración de mis estudios de maestría.

Del mismo modo agradezco al Dr. Simón Bello por su apoyo, los consejos y la colaboración en la realización del presente trabajo. Así mismo al Dr. Juan Antonio González, Dr. Sergio Haro y el Dr. Francisco Alvarado que aportaron al conocimiento durante el posgrado.

Un agradecimiento muy especial por el apoyo recibido de mi familia, amigos, profesores y personas especialmente cercanas.

Finalmente, agradezco de manera especial a CONACYT por la beca para estudios de maestría otorgada (Número de apoyo: 430714) y al proyecto ZAC2013/222922.

RESUMEN

En la actualidad, se están desarrollando procesos para recuperar metales preciosos a partir de minerales refractarios, tales como telururos (e.g. AuTe_2 , Ag_3AuTe_2) y selenuros (e.g. Ag_2Se). Cuando el telurio y el selenio se encuentran en cantidades excesivas en la solución de lixiviación, interfieren en los procesos posteriores, disminuyendo la recuperación de los metales preciosos. Por lo tanto, éstos deben removerse antes de continuar el proceso. México cuenta con yacimientos de minerales preciosos asociados con telurio y selenio; los más importantes se encuentran localizados en el estado de Sonora.

En este trabajo se propone realizar la remoción del telurio y selenio de solución de cianuración proveniente del proceso de lixiviación del oro mediante la técnica de extracción con solventes y electrodeposición, con el objetivo de purificar la solución con cianuro en solución y poder reciclarla de vuelta al proceso de lixiviación. Para la técnica de extracción con solventes se evaluó el uso de aminas cuaternarias (quartamin TPR y amina F) en una concentración de .022 mol/L para remover complejos de telurio y selenio. Se logró extraer un 83 % de Se a un pH de 11 ($[\text{Se}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $[\text{CN}]_{\text{T}} = 26.36 \text{ mg/L}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y un 10 % de Te ($[\text{Te}]_0 = 23 \text{ mg/L}$, $[\text{CN}]_{\text{T}} = 16.31 \text{ mg/L}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) empleando la amina quartamin TPR. La amina F mostró recuperaciones menores para ambos elementos. En la técnica de electrodeposición se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal, electrodo de disco rotatorio y cronoamperometría. Se encontró que el ion telurito (TeO_3^{2-}) se reduce a telurio elemental a un potencial de -1.062 V (vs electrodo de calomel saturado, ECS) en medios alcalinos, y el ion selenito (SeO_3^{2-}) es reducido a selenio elemental a un potencial de -0.80 V vs ECS en medio ácido. Finalmente, se realizó una prueba de electrodeposición masiva de telurio en medio alcalino, a nivel laboratorio y se encontró un compuesto formado únicamente por Te elemental.

ABSTRACT

Currently, processes are being developed to recover precious metals from refractory minerals, such as tellurides (e.g. AuTe_2 , Ag_3AuTe_2) and selenides (e.g. Ag_2S). When Te and Se are found in the leaching solution, they interfere with subsequent processes, decreasing the recovery of precious metals. Therefore, they should be removed before continuing the process. Mexico has deposits of precious minerals associated with Te and Se; the most important are located in the state of Sonora.

In this work it is proposed the removal of Te and Se from cyanide solution of gold leaching by solvent extraction and electrowinning techniques, with the aim of purifying the solution of cyanidation and recycling it back to the leaching process. With the solvent extraction technique, it was evaluated the use of quaternary amines (quartamin TPR and amine F) with a concentration of 0.022 mol/L to remove Te and Se complexes. It was extracted 83% of Se at pH 11 ($[\text{Se}]_0 = 20$ mg/L, $[\text{CN}]_T = 26.36$ mg/L at 25 °C) and 10 % of Te ($[\text{Te}]_0 = 23$ mg/L, $[\text{CN}]_T = 16.31$ mg/L at 25 °C) using quatarmin TPR. Amine F showed lower recoveries for the complexes of both elements. In the electrochemistry study, it was used the following techniques: cyclic voltammetry, linear voltammetry, voltammetry with rotating disc electrode and chronoamperometry. It was found that tellurite ion (TeO_3^{2-}) is reduced to metallic tellurium at a potential of -1.062 V (vs saturated calomel electrode, SCE) in alkaline media. The selenite ion (SeO_3^{2-}) is reduced to metallic Se at -0.80 V (vs SCE) in acidic media. Finally, it was performed massive electrowinning tests of Te in alkaline media and it was found the deposition of only metallic Te.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iii
Índice general	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	xi
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación del estudio	3
1.3 Hipótesis	4
1.4 Objetivos de la investigación	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos particulares	4
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO	6
2.1 Recuperación de metales preciosos	6
2.1.1 Inicios de la extracción del oro	6
2.1.2 Cianuración	7
2.2 Minerales refractarios	9
2.2.1 Teluros y selenuros en México y el resto del mundo	9
2.2.2 Pretratamientos a telururos y selenuros de metales preciosos	10
2.2.3 Producción de teluro y selenio	12

2.3 Concentración de telurio y selenio.....	12
2.3.1 Extracción con solventes.....	12
2.3.2 Electrodeposición	13
2.3.3 Técnicas electroquímicas	14
2.3.4 Electrodeposición masiva a nivel laboratorio.....	21
CAPÍTULO 3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS	23
3.1 Diagramas de distribución de especies para el sistema Te-CN-H ₂ O y Se-CN-H ₂ O.	23
3.2 Diagramas de Eh-pH para el sistema Te-CN-H ₂ O y Se-CN-H ₂ O.	28
3.2.1 Te-CN-H ₂ O.....	28
3.2.2 Se-CN-H ₂ O.....	31
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Extracción con solventes	33
4.1.1 Preparación de soluciones acuosas.....	33
4.1.2 Preparación de soluciones orgánicas.....	34
4.1.3 Procedimiento experimental	35
4.1.4 Método de análisis.	36
4.2 Electrodeposición	36
4.2.1 Técnicas electroquímicas	36
4.2.2 Soluciones electrolíticas.....	36
4.2.3 Electroodos	37
4.2.4 Procedimiento experimental.....	37
4.2.5 Método de análisis	39
4.3 Electrodeposición masiva.....	39
4.3.1 Solución electrolítica.....	40

4.3.2 Electroodos	40
4.1.1 Procedimiento experimental	40
4.1.2 Método de análisis	42
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.1 Extracción con solventes	43
5.1.1 Efecto del pH.....	44
5.1.2 Isoterma de extracción de selenio y telurio en solución de cianuro.	48
5.2 Estudio electroquímico de las reacciones de reducción del Se y Te ...	49
5.2.1 Te-H ₂ O	49
5.2.2 Sistema Te-CN-H ₂ O	53
5.2.3 Sistema Se-H ₂ O	55
5.2.4 Sistema Se-CN-H ₂ O	57
5.2.5 Sistema Te-Se-H ₂ O	59
5.2.6 Sistema Te-Se-CN-H ₂ O	61
5.3 Electrodeposición masiva a nivel laboratorio	65
5.3.1 Caracterización del depósito mediante MEB.....	65
5.3.2 Caracterización mediante DRX	69
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	71
Sugerencias para trabajo futuro	74
Referencias bibliográficas.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de distribución de especies para el sistema CN-H ₂ O, actividad de las especies 10 ⁻³ M (KTH Medusa v.1).	8
Figura 2.2. Señales de perturbación y respuesta para la técnica de voltametría cíclica (Bard y Faulkner, 1980).	16
Figura 2.3. Voltamperograma cíclico típico (Bard y Faulkner, 1980).....	17
Figura 2.4. Señal de perturbación en voltametría de barrido lineal (Scholz, 2010).....	18
Figura 2.5. Voltamperograma lineal típico (Scholz, 2010).....	18
Figura 2.6. Esquema de señal producida en la técnica de electrodo de disco rotatorio para diferentes velocidades de rotación (Carrazón y Batanero, 1999).	20
Figura 2.7. Señal de entrada para la técnica de cronoamperometría (Carrazón y Batanero, 1999).	21
Figura 2.8. Cronoamperograma típico (Carrazón y Batanero, 1999).	21
Figura 3.1. Diagramas de distribución de especies para una solución que contiene 23 mg/L de telurio y 20 mg/L de Se a 25 °C; (a) sistema Te-CN-H ₂ O, (b) sistema Se-CN-H ₂ O (KTH Medusa v.1).....	25
Figura 3.2. Diagrama Eh-pH para el sistema Te-H ₂ O a 25°C, actividad de las especies 10 ⁻³ M (KTH Medusa v.1).....	28
Figura 3.3. Diagrama Eh-pH para al sistema Se-H ₂ O a 25°C, actividad de las especies 10 ⁻³ M (KTH Medusa v.1).	31

Figura 4.1. Equipo experimental utilizado con la técnica de extracción con solventes: a) contacto de la solución A/O, b) separación de las soluciones y toma de muestras.	35
Figura 4.2. Equipo experimental utilizado para realizar los análisis mediante técnicas electroquímicas: a) celda electrolítica, b) potencióstato VersaSTAT 3.	39
Figura 4.3. Equipo experimental utilizado con la técnica de electrodeposición: a) potencióstato Tektronix PWS 4305, b) celda electrolítica.	41
Figura 5.1. Efecto de pH y concentración de extractantes sobre complejos disueltos en cianuro a 25 °C, A/O = 1, tiempo de contacto 10 minutos y 1000 rpm. a) Se, b) Te.	45
Figura 5.2. Isotherma de extracción para quartamin TPR y amina F, con una concentración de 0.022 M, 1000 rpm, tiempo de contacto = 10 min, 25 °C y relación A/O de 1, 2, 4 y 8; (a) y (b) Se, (c) y (d) Te.	49
Figura 5.3. Efecto de la concentración de Te en el comportamiento electroquímico catódico mediante voltametría cíclica. pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.	51
Figura 5.4. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento electroquímico catódico del telurio mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.	52
Figura 5.5. Efecto de la relación molar CN:Te en el comportamiento electroquímico catódico del Te mediante voltametría cíclica. pH= 13, T= 25 °C. y velocidad de barrido = 20 mV/s.	54
Figura 5.6 Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del telurio mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 1:1 M CN, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.	55

Figura 5.7. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Se , T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.....	56
Figura 5.8. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Se, T= 25 °C y velocidades de barrido = 20 mV/s.	56
Figura 5.9. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Se, 1:1 M CN, T= 25 °C y velocidad de barrido de: 20 mV/s. a) pH 4 a 13, b) pH 2 y 3.....	58
Figura 5.10. Efecto de la adicción de selenio en el comportamiento electroquímico catódico del Te mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se. pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.....	59
Figura 5.11. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Te y Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.	60
Figura 5.12. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Te y Se en presencia de cianuro mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, 1:1 M (Te:CN), T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s....	61
Figura 5.13. Efecto de la velocidad del electrodo de trabajo (WE) en el comportamiento electroquímico catódico del sistema Te-CN-H ₂ O mediante voltametría de barrido lineal. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, 1:1 M (Te:CN), pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.	62
Figura 5.14. Cronoamperograma de la reacción de reducción del Te. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, CN 1:1 M (Te:CN) y velocidad de rotación = 100 rpm.....	64
Figura 5.17. Efecto del pH en la morfología del depósito catódico, solución electrolítica 0.5 g/L Te, 0.5g/L Se, 1:1 M CN (Te:CN), a) 2.5 V, 1 A pH 13, b) 2.5 V, 1 A, pH 11, c) 2.5 V, 1 A, pH 13, j = 166.66 A/m ² , tiempo = 60 min....	66

Figura 5.18. Espectro de EDS realizado al depósito de Te obtenido a una concentración de 1 g/L Te, 1 g/L Se, 1:1 M CN (Te:CN), a) pH 9, b) pH 11, c) pH 13. 68

Figura 5.19. Espectro de DRX realizado a los depósitos obtenidos en el proceso de electrodeposición del Te. 0.5 g/L de Te, 0.5 g/L Se, 1:1 M CN (Te:CN), 2.5 V, 1 A: a) pH 9, b) pH 11, c) pH 13..... 70

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Ecuaciones empleadas para la construcción de los diagramas de distribución de especies Te-CN-H ₂ O y Se-CN-H ₂ O a 25 °C.	26
Tabla II. Porcentaje y concentración molar de complejos de telurio y selenio en el rango de pH estudiado en este trabajo.	26
Tabla III. Reacciones de oxidación-reducción empleadas para la construcción del diagrama Eh-pH de Te-H ₂ O a 25 °C.	29
Tabla IV. Reacciones de oxidación-reducción empleadas para la construcción del diagrama Eh-pH de Se-H ₂ O a 25 °C.	32
Tabla V. Aminas cuaternarias evaluadas para la remoción de iones de telurio y selenio a pH alcalino con extracción con solventes.	34
Tabla VI. Coeficiente de distribución (D) y especies telurio-cianuro en equilibrio (mol/L) para la remoción de complejos de telurio con quartamin TPR y amina F, a diferentes valores de pH. [Te] ₀ = 23 mg/L T =25 °C, A/O = 1, 1000 rpm y tiempo de contacto de 10 min.	46
Tabla VII. Coeficiente de distribución (D) y especies selenio-cianuro en equilibrio (mol/L) para la remoción de complejos de telurio con quartamin TPR y amina F, a diferentes valores de pH. [Se] ₀ = 20 mg/L, T =25 °C, A/O = 1, 1000 rpm y tiempo de contacto de 10 min.	47

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Durante los 70's y 90's hubo grandes esfuerzos dirigidos al tratamiento de los minerales llamados refractarios, que son minerales que no pueden ser efectivamente tratados por simple cianuración. Históricamente, los minerales refractarios son: telurios, carbonáceos, sulfuros o una combinación de estos, los cuales han sido sometidos a procesos de tostación para oxidar los complejos de la porción refractaria y hacer que los minerales de interés puedan ser lixiviables. El oro asociado a los minerales de telurio; y la plata asociado a minerales de selenio son difíciles de recuperar en un proceso convencional de cianuración, debido a los requerimientos de su procesamiento. Además, disuelven muy lentamente en soluciones de cianuración y requieren una etapa de oxidación para obtener extracciones viables de comercialización. En la actualidad se trabaja en pretratamientos para permitir la lixiviación de los minerales refractarios.

Los telurios de oro más importantes son calaverita (AuTe_2), petzita (Ag_3AuTe_2) y silvanita ($(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$) (Marsden y House, 2006). Por lo que respecta a la producción o beneficio del telurio en México, no se conoce que se haya realizado a la fecha, los datos oficiales no consignan si el telurio se recupera de las fundiciones o refinerías existentes. Durante más de cincuenta años la única localización conocida de minerales de telurio en México fue la mina la

Bambolla en Moctezuma, Sonora. En 1989 se registró la segunda localización en el yacimiento san Francisco a 145 km al norte de Hermosillo (Aguayo y col., 1996). El selenio se recupera como subproducto en la refinación electrolítica del cobre (Robles-Vega y col., 2009).

Ante la necesidad de recuperar metales preciosos a partir de minerales refractarios, es necesario el desarrollo de procesos que permitan la recuperación de estos metales de la solución de cianuración, para obtener la formación de productos de alto valor agregado y permitir que la solución sea reciclada al proceso de lixiviación.

La siguiente investigación de tesis, tiene como propósito principal explorar la viabilidad de utilizar las técnicas de extracción con solventes y electrodeposición para remover los complejos de telurio y selenio de los efluentes de cianuración provenientes del procesamiento de telururos de oro y selenuros de plata.

1.1 Planteamiento del problema

El telurio, junto al azufre y el selenio, son componentes primarios de las rocas magmáticas, de gases volcánicos, y, por lo tanto, de los depósitos volcánicos de azufre. El telurio se encuentra asociado a sulfuros y selenuros, formando los telururos correspondientes, frecuentemente isomorfos (e.g. hierro, cobre, plomo, bismuto y plata). En minerales oxidados, suele encontrarse como telurito, TeO_2 (Lenher y Kao, 1925).

El telurio y el selenio son de los pocos elementos que se encuentran combinados con el oro y la plata. Cuando el telurio se presenta en cantidades excesivas interfiere en la amalgamación, cloración y cianuración, disminuyendo de este modo la recuperación de los metales preciosos. En los minerales de oro, ricos en telurio, debe eliminarse antes de que sean

procesados. Es muy importante la eliminación total del telurio y del selenio en la producción de oro, puesto que si están presentes en concentraciones superiores a 0.01%, el oro resulta demasiado frágil e imposible de laminar (Lansche y Davidson, 1967).

1.2 Justificación del estudio

Las menas que contienen minerales refractarios son más difíciles de procesar por el método convencional de cianuración, provocando una disminución de extracción del oro en el proceso de lixiviación, para ello se han implementado diferentes pretratamientos para disminuir la refractariedad y aumentar el porcentaje de recuperación del oro (tostación, cloración, molienda fina). La solución de cianuración rica en oro se le da un tratamiento de precipitación mediante el proceso Merrill-Crowe, el precipitado obtenido se lleva a fundir hasta lograr un doré, una vez retirado el oro de la solución de cianuración, El cianuro libre es recirculado al circuito (Zhang y col., 2010).

Cuando se procesan minerales que contienen telurio y selenio, la solución estéril se va concentrando de complejos aniónicos de selenio y telurio, provocando una disminución de la disolución de los metales preciosos mediante cianuración.

La necesidad de mejorar el proceso de obtención de metales preciosos ha sido un problema frecuente. Por tal motivo, es de suma importancia encontrar un método de remoción de telurio y selenio de soluciones de cianuro.

La presente tesis, tiene como justificación aportar una vía para la obtención del telurio y selenio que queda en solución de cianuración después de haber sido recuperado el oro, obteniendo una solución de cianuración libre para su recirculación, y por lo tanto, agregar un valor económico al proceso al aprovechar el uso del telurio y selenio en la que destacan, la industria de

semiconductores, manufactura de instrumentos, protección de cables eléctricos, vulcanización del caucho, en la industria metalúrgica, en la manufactura del vidrio, etc.

1.3 Hipótesis

En el presente trabajo de investigación se plantea que las especies iónicas de telurio (TeO_3^{2-}) y selenio (SeO_4^{2-}) presentes en los efluentes de cianuración se pueden remover utilizando las técnicas de extracción con solventes (SX) y electrodeposición (EW).

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 Objetivo general

El objetivo del presente proyecto de investigación es proponer diferentes alternativas para remover los aniones de telurio y selenio de los efluentes de cianuración y así lograr reciclar la solución que contiene cianuro libre al proceso de lixiviación con cianuro.

1.4.2 Objetivos particulares

- Realizar una revisión bibliográfica de la termodinámica del sistema telurio-cianuro-agua y selenio-cianuro-agua y calcular las constantes termodinámicas de estabilidad, que predigan las cantidades relativas de las especies de telurio, selenio y cianuro presentes en la solución en función del pH.

- Evaluar la factibilidad de emplear la técnica de extracción con solventes empleando sales de amonio cuaternario para la extracción de los complejos aniónicos de telurio (TeO_3^{2-}) y selenio (SeO_3^{2-}) presentes en los efluentes de cianuración del oro.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de telurio y selenio, contenido en soluciones de cianuro.
- Realizar pruebas preliminares de electrodeposición de telurio y selenio

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

Este capítulo se ha dividido en tres secciones para facilitar la presentación de la revisión bibliográfica relevante para este estudio. Las secciones cubren los siguientes tópicos:

1. Recuperación de los metales preciosos
2. Minerales refractarios
3. Concentración de Teluro y Selenio

2.1 Recuperación de metales preciosos

2.1.1 Inicios de la extracción del oro

El oro y el cobre fueron los primeros metales usados por la humanidad, debido a que su ocurrencia era en estado nativo y además podían ser trabajados fácilmente con herramientas primitivas. Los usos iniciales del oro fueron en el medio oriente, durante la edad neolítica, donde el oro era colectado en los cauces de los ríos de manera manual o por métodos de concentración gravimétrica.

Conforme el ritmo de extracción fue incrementando, el oro fue encontrándose asociado a otros elementos, formando sus respectivos minerales, lo que

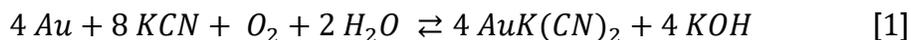
complicó su extracción. En el 1000 a.c. la amalgamación inicia su aplicación aprovechando la afinidad del mercurio para asociarse al oro.

En Turquía alrededor del 700 a.c. fueron producidas las primeras monedas de oro. Esto fue posible solo después de un proceso de refinación donde se utilizaba sal para remover la plata, como cloruro de plata, dejando al oro libre.

La predominancia de la cianuración como principal técnica de extracción del oro data del siglo XIX, en tanto que la aceptación industrial de otras técnicas hidrometalúrgicas, tal como la lixiviación por montones y adsorción con carbón data de los 70's y 80's, del siglo pasado (Marsden y House, 2006).

2.1.2 Cianuración

La disolución del oro en soluciones de cianuro aireadas, y el papel del oxígeno en el mecanismo fue investigado por Elsner en 1846 y la reacción propuesta fue la siguiente:



El proceso de cianuración tal y como se conoce en la actualidad fue patentado entre 1887 y 1888 por McArthur y los hermanos Forrest (Marsden y House, 2006) en donde las sales de cianuro, como sodio, potasio, y cianuro de calcio, se disuelven y ionizan en agua para formar sus respectivos cationes metálicos y iones libres de cianuro como sigue:



Aproximadamente a un pH de 9.3, la mitad del total del cianuro existe como cianuro de hidrogeno (HCN) y la otra mitad como iones de cianuro libre (CN⁻). A un pH 10.2 más del 90% del total de cianuro está presente como cianuro

libre, mientras a un pH menor a 9.5 existe como ácido cianhídrico ($\text{HCN}_{(l)}$), como se muestra la Figura 2.1.

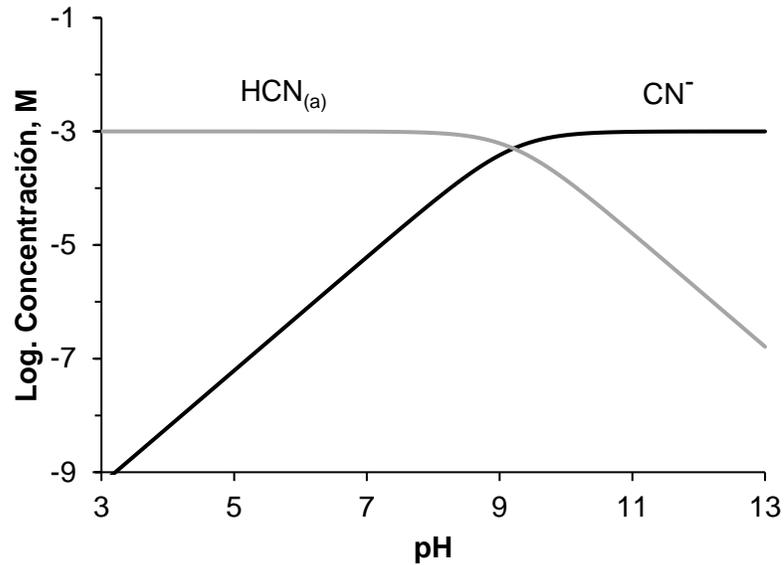


Figura 2.1. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{CN-H}_2\text{O}$, actividad de las especies 10^{-3} M (KTH Medusa v.1).

Esto es importante porque el cianuro de hidrogeno tiene una alta presión de vapor (100 Kpa a 26°C) (Perky y col., 1999) y por lo tanto, rápidamente se volatiliza de la superficie del líquido en condiciones ambientes, causando pérdida de cianuro en la solución. La velocidad de volatilización depende de la concentración de cianuro de hidrogeno (como función total de concentración de HCN y pH). Típicamente, en los circuitos de cianuración se trabaja por encima de un pH de 10.

2.2 Minerales refractarios

Entre 1970 y 1990, importantes esfuerzos fueron dirigidos al tratamiento de los llamados minerales refractarios, que son aquellos minerales que no pueden ser beneficiados efectivamente por el tratamiento simple de cianuración, históricamente minerales severamente refractarios como lo son sulfuros, carbonáceos, selenuros, telurios o combinaciones de estos, han sido calcinados para oxidar completamente la porción refractaria de los minerales y hacer que el oro sea lixiviado.

2.2.1 Teluros y selenuros en México y el resto del mundo

Durante más de 50 años la única localización conocida de minerales de telurios en México fue la mina La Bambolla, en las inmediaciones del poblado de Moctezuma, en el estado de Sonora. En 1989 se registró una segunda localización en el yacimiento de San Francisco, 145 km al norte de Hermosillo en el mismo estado de Sonora (Aguayo y col., 1996).

Hay otros yacimientos que presentan especies de telurios y selenuros de distintos tipos en varios distritos mineros de los estados de Chihuahua, Baja California, San Luis Potosí, Zacatecas y el Estado de México (Lansche y Davidson, 1967); también se señala su ocurrencia en el estado de Michoacán.

Además de México, hay otras áreas donde se ha reportado la aparición de depósitos conteniendo una gran variedad de minerales de telurios, incluyendo los de oro y plata, como en Fiji (depósitos Emperador y Tuvatu), en Europa (zona de los Alpes y los Balcanes), Colorado en Estados Unidos, Asia Central, China, Ucrania y diversas zonas de Canadá (Watterson y col., 1977).

En cuanto a los selenuros se tienen localizaciones en Coahuila, Chiapas, Durango, Guanajuato y Zacatecas. Aparece por lo regular en depósitos de

teluros junto a la plata, Oro, Bismuto y otros elementos asociados, pero día a día incrementan los depósitos descubiertos. (Savva y col., 2012)

2.2.2 Pretratamientos a teluros y selenuros de metales preciosos

Recientemente se ha incrementado el interés por los teluros y selenuros debido a que se encuentran asociados a metales preciosos en el caso del selenio formando complejos con la plata como lo son: Aguilarita (Ag_2Se) y Naumanita (Ag_2Pb) y el teluro combinado con el oro, formando: Calaverita (Au_2Te) y Silvanita ($(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$) (Lansche y Davidson, 1967).

Estos minerales son refractarios y por lo tanto se requiere una etapa de pre oxidación para recuperar los metales preciosos. Por ejemplo, en Kalgoorlie, Australia antes de la introducción a la flotación, el mineral de teluro se oxidaba y cianuraba simultáneamente utilizando bromocianógeno (Proceso Diehl) (Aguayo y col., 1996)

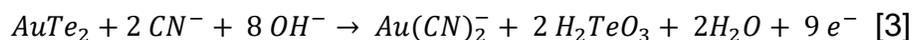
En la actualidad para minerales refractarios se utiliza la tostación del concentrado seguido por una cianuración del calcinado. Se sabe que Emperor, Fiji y Kalgoorlie (Australia) utilizan cloración y tostación, como un proceso de oxidación para promover la liberación del oro antes de la cianuración. Asimismo, Emperor es aparentemente la única planta en el mundo que ha recuperado y producido teluro a partir de teluros de oro utilizando un procesamiento de lixiviación con sulfuro de sodio y precipitación con sulfito de sodio.

Los tratamientos de teluros y selenuros dependen de la composición química, cantidades y propiedades de los elementos asociados. Las propiedades físicas y químicas del teluro y el selenio determinan los métodos de extracción.

El telurio puede solubilizarse tanto en medios ácidos como básicos requiriéndose la presencia de un oxidante, a este proceso se le conoce como lixiviación directa. Otra alternativa consiste en un pretratamiento del mineral para convertir el telurio a su estado tetravalente (Te^{4+}) o hexavalente (Te^{6+}) seguida de una lixiviación en medio básico o ácido, a este procedimiento se le denomina lixiviación indirecta.

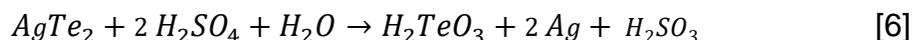
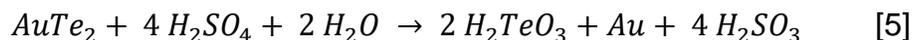
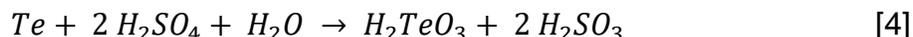
- Lixiviación en medios alcalinos

Para el caso de soluciones alcalinas en presencia de cianuro, se produce ácido teluroso. Por ejemplo, Jayasekera y col. (1996) propusieron que la disolución de calaverita en medio básico, en presencia de cianuro, ocurre mediante la siguiente reacción:



- Lixiviación en medios ácidos

El método consiste en poner en contacto el material con un ácido, preferiblemente sulfúrico, sin o en presencia de un oxidante. Dependiendo de las condiciones, el telurio puede pasar a solución o permanecer en el sólido. En el caso de utilizar ácido sulfúrico, la reacción para el telurio metálico, la calaverita y la hessita puede representarse por:



Los anteriores métodos descritos pueden aplicarse para los selenuros, pues Habashi (1997) ha reportado que el telurio y el selenio exhiben propiedades químicas similares.

anteriores métodos descritos pueden aplicarse para los selenuros, pues Habashi (1997) ha reportado que el telurio y selenio exhiben propiedades químicas similares.

2.2.3 Producción de telurio y selenio

El telurio puede ser recuperado como sub producto en el tratamiento de plomo, cobre, bismuto, metales preciosos, minerales de níquel, y de las plantas de ácido sulfúrico. La principal fuente son los lodos anódicos del cobre, que se depositan en el fondo de los tanques de refinación durante la electrodeposición del cobre puro. Los lodos anódicos contienen entre 0.5 a 10 % de telurio y un 12 % de selenio.

El telurio es recuperado junto con los metales preciosos en los lodos anódicos y tiene que ser separado de estos junto con el selenio, porque puede causar interferencia en la separación y refinación de los metales preciosos.

2.3 Concentración de telurio y selenio

2.3.1 Extracción con solventes

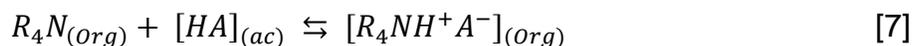
La extracción con solventes es una operación de transferencia de masa la cual se lleva a cabo entre dos fases inmiscibles que se ponen en contacto; una de estas fases está formada por un reactivo diluido (fase orgánica) y la otra por una solución de lixiviación (fase acuosa), la cual es tratada con el objeto de extraer uno o más componentes mediante un mecanismo de control reversible, el cual permite el posterior despojo del componente de interés de la fase orgánica cargada (Leobardo y col., 2011).

La técnica de extracción con solventes se ha propuesto para la purificación y la concentración del oro presente en soluciones de cianuración diluidas. Se han utilizado extractantes orgánicos tales como las aminas cuaternarias, para la remoción selectiva de especies iónicas de una solución acuosa. El extractante es disuelto en una matriz de soporte (o disolvente), como el keroseno, cuyo papel consiste en distribuir los grupos funcionales en una concentración óptima y mantener una buena extracción de los metales (Leobardo y col., 2011). Esta técnica se puede emplear en la extracción de otros complejos iónicos, como es el caso de los complejos telur y selenio.

En el proceso de extracción por solventes es necesario emplear los siguientes reactivos: Extractante, disolvente y modificador.

El funcionamiento de un extractante está basado en el principio de asociación iónica, en el cual una gran molécula orgánica de carga positiva provoca la extracción de un complejo metálico aniónico hacia la fase orgánica, con la correspondiente expulsión de un anión inorgánico pequeño hacia la fase acuosa.

Las ecuaciones [7] y [8] son representativas de la química con aminas. Los subíndices indican la fase a la cual se encuentra disuelto el respectivo compuesto:



2.3.2 Electrodeposición

La precipitación por reducción electrolítica, comúnmente conocida como electro-obtención o electrodeposición (electrowinning y electrorefining, EW y ER, por sus siglas en inglés) es actualmente uno de los procedimientos más

sencillos para recuperar metales disueltos, en forma pura y selectiva respecto a las impurezas existentes. Su característica principal radica en que el metal ya está en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en un electrodo (Regularmente el cátodo, mientras el ánodo es esencialmente insoluble). En la actualidad este proceso tiene una gran importancia económica, al permitir el beneficio de recursos lixiviables, entre los que se encuentran oro, plata y cobre, entre otros, cuyo tratamiento por otra vía resultaría económicamente inviable (Scholz, 2010).

2.3.3 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas que se utilizaron para el estudio de la electrodeposición de telurio y selenio fueron voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, voltamperometría empleando electrodo de disco rotatorio, crono amperometría 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 y selenio.

2.3.3.1 Potencial de circuito abierto

La medición del potencial de circuito abierto (open circuit, OC) consiste en la inmersión del electrodo de trabajo en la solución electrolítica, registrando los potenciales de equilibrio medidos por el potenciómetro interno del potencióstato después de un período de 5 minutos. Estos potenciales son medidos empleando un electrodo de referencia (Calomel) el cual tiene un potencial de 0.242V contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH).

2.3.3.2 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 conocer 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 la corriente medida desde el electrodo de trabajo contra el potencial aplicado durante el barrido. La Figura 2.2 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.

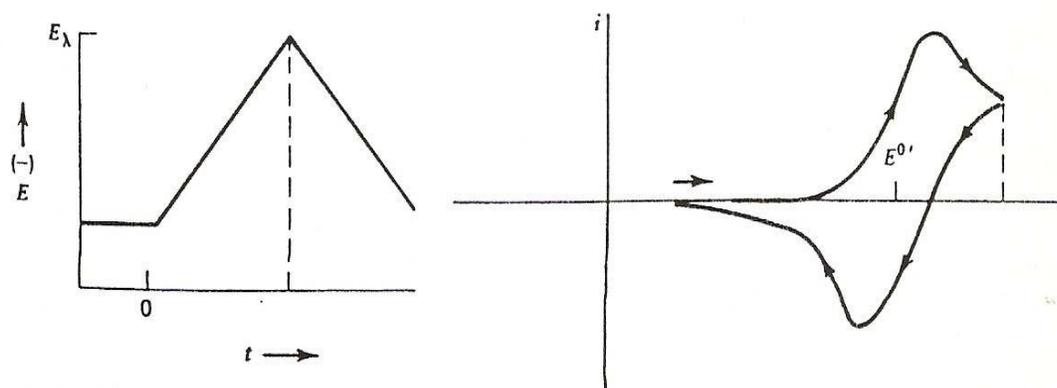


Figura 2.2. Señales de perturbación y respuesta para la técnica de voltametría cíclica (Bard y Faulkner, 1980).

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, en la Figura 2.3 se observa cada punto de estos, representados en un voltamperograma típico, además de los picos característicos de las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente (Bard y Faulkner, 1980).

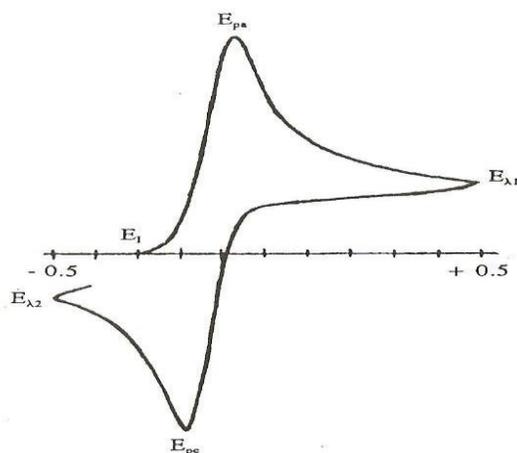


Figura 2.3. Voltamperograma cíclico típico (Bard y Faulkner, 1980).

2.3.3.3 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 10 y 80 mV/s

En la Figura 2.4 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 2.5 representa un Voltamperograma de barrido lineal típico ejemplificando un pico correspondiente a la reacción estudiada.

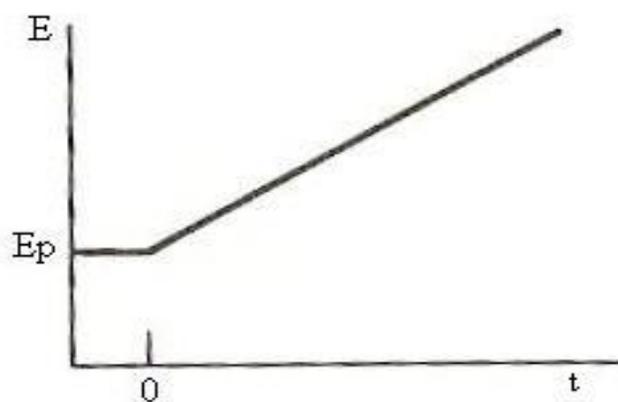


Figura 2.4. Señal de perturbación en voltimetría de barrido lineal (Scholz, 2010).

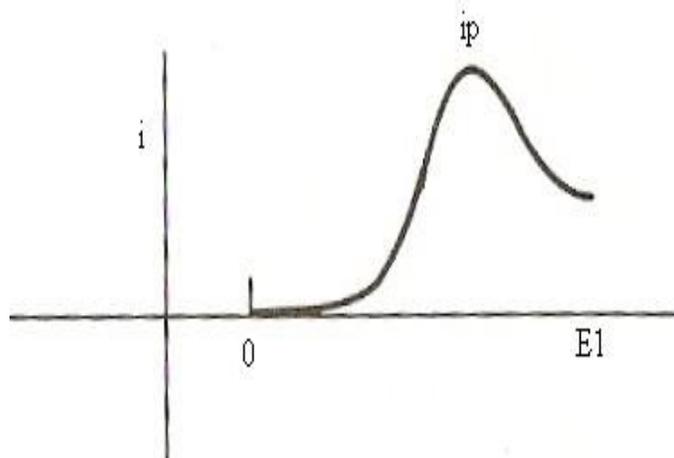


Figura 2.5. Voltamperograma lineal típico (Scholz, 2010).

2.3.3.4 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 (Ecuación 9).

$$J_i = (0.620)nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C \quad [9]$$

Donde J_i es la densidad de corriente límite (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), A es el área del electrodo (cm^2) y C es la concentración (mol/cm^3).

Es importante mencionar que el comportamiento electroquímico de las especies en solución no solo es función de la perturbación eléctrica, también es función 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 2.6, que la mayor corriente alcanzada (corriente límite) depende de la capa de difusión establecida en la interfase, como resultado de la rotación del electrodo y de la concentración de las especies en el electrolito.

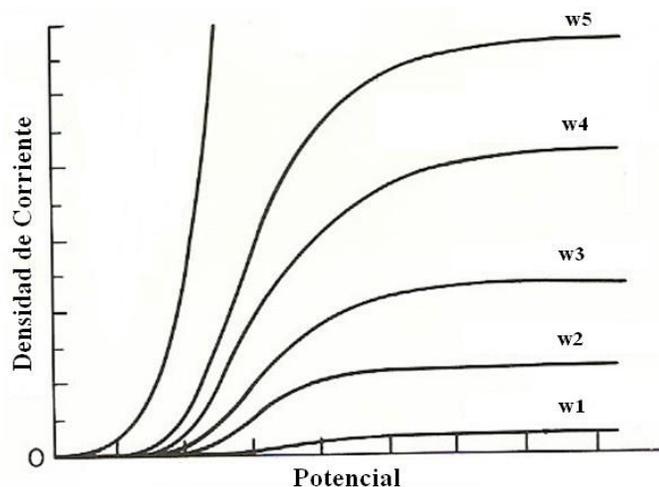


Figura 2.6. Esquema de señal producida en la técnica de electrodo de disco rotatorio para diferentes velocidades de rotación (Carrazón y Batanero, 1999).

2.3.3.5 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 por períodos relativamente cortos. El potencial E_2 se selecciona con base en los datos obtenidos con las técnicas de voltamperometría (Figura 2.7). Un cronoamperograma típico, el cual está constituido por la representación gráfica de la intensidad de corriente frente al tiempo como se muestra en la Figura 2.8.

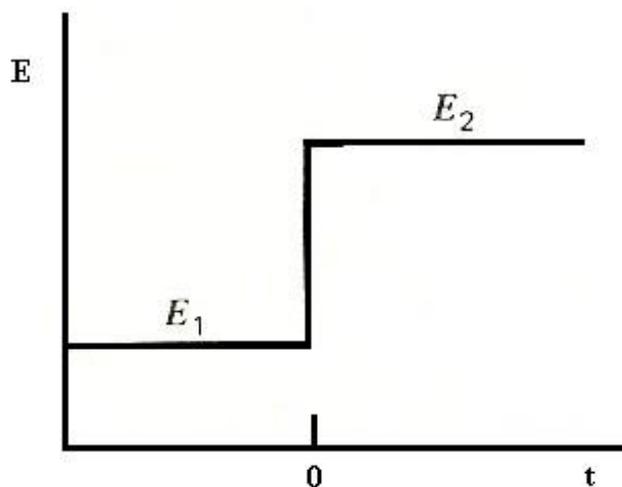


Figura 2.7. Señal de entrada para la técnica de cronoamperometría (Carrazón y Batanero, 1999).

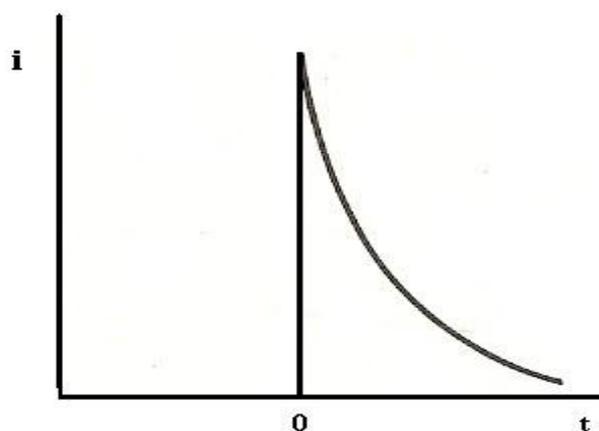


Figura 2.8. Cronoamperograma típico (Carrazón y Batanero, 1999).

2.3.4 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 los experimentos se desarrollen por períodos largos, 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 electrólisis. Los 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.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS TERMODINÁMICOS

El estudio termodinámico de un sistema definirá el estado de equilibrio al que se llegará bajo ciertas condiciones dadas, y aunque en la práctica no sea posible de alcanzar dicho estado, la termodinámica nos proporcionará una guía para saber qué reacción es posible y cuál no lo es.

En el presente trabajo se realizó una investigación relacionada con los sistemas telurio-cianuro-agua y selenio-cianuro-agua, para conocer los aspectos termodinámicos y así poder establecer las especies que se encuentran presentes a distinto pH, conocer la concentración de cada una de ellas y poder establecer las reacciones y sus constantes de equilibrio.

3.1 Diagramas de distribución de especies para el sistema Te-CN-H₂O y Se-CN-H₂O

La química de los minerales refractarios asociados con oro-telurio y plata-selenio es compleja cuando el cianuro está presente en el sistema. Estos minerales se disuelven lentamente en soluciones alcalinas de cianuro; el mecanismo de reacción ha sido poco investigado y no ha sido completamente entendido (Aguayo y col., 1996). Marsden y House (2006) demostraron que el telurio y el selenio no forman complejos estables con el cianuro, por esta razón

los diagramas de distribución de especies se construyeron considerando por separado el sistema Te-CN-H₂O y Se-CN-H₂O.

Es importante conocer las concentraciones de las especies de telurio y selenio presentes en el sistema. La concentración relativa de cada especie depende de: la concentración total de Telurio y Selenio, temperatura y pH. La Figura 3.1 (a)-(b) muestra los diagramas de distribución de especies para las soluciones empleadas en este trabajo: 23 mg/L de Te (1.57×10^{-4} M), 20 mg/L Se (2.53×10^{-4} M). El porcentaje de cada especie presente en el sistema varía en función del pH de la solución; por ejemplo, el anión TeO_3^{2-} se encuentra en una proporción mayor arriba de pH 10 y para el caso del SeO_3^{2-} , un 97% se encuentra presente a pH 10. La experimentación se desarrolló a pH alcalino considerando que el proceso de cianuración se lleva a cabo a un pH entre 10 y 12 con el objetivo de evitar las pérdidas de cianuro libre en forma de $\text{HCN}_{(g)}$.

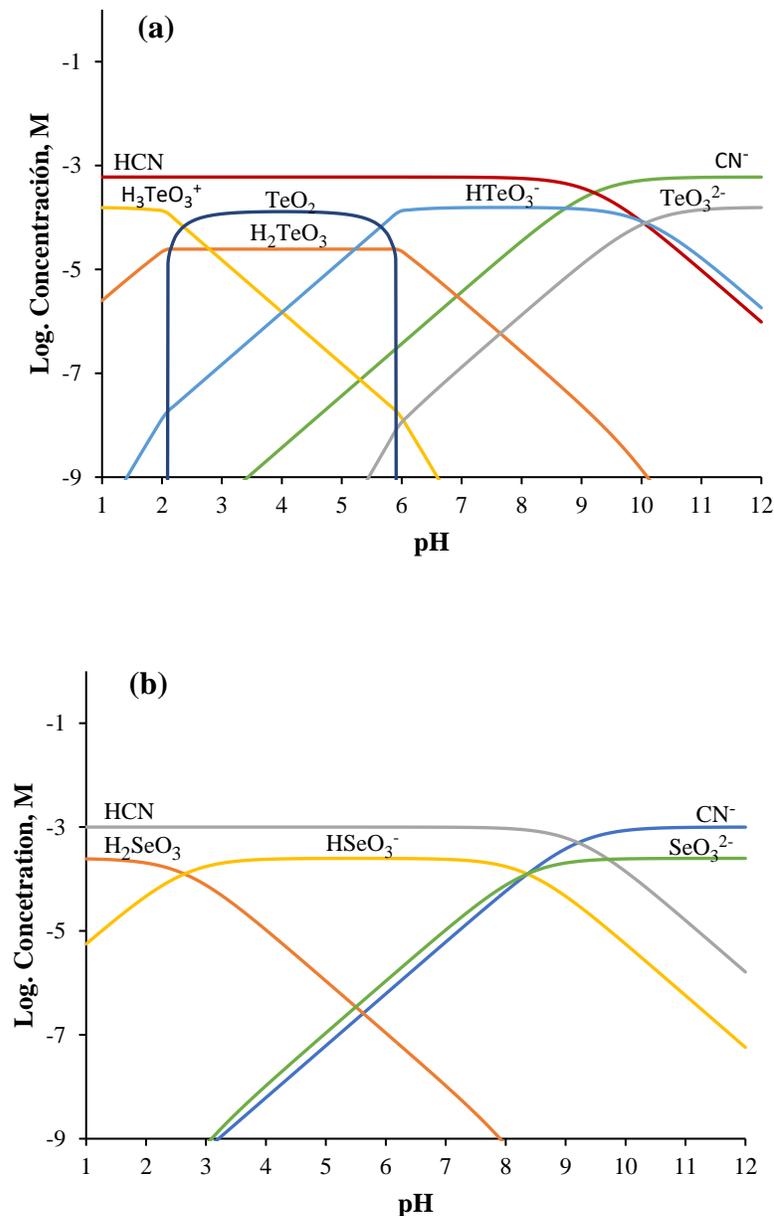


Figura 3.1. Diagramas de distribución de especies para una solución que contiene 23 mg/L de telurio y 20 mg/L de Se a 25 °C; (a) sistema Te-CN-H₂O, (b) sistema Se-CN-H₂O (KTH Medusa v.1).

Estos diagramas fueron construidos resolviendo el sistema de ecuaciones descrito en las ecuaciones [10]-[17]. Entre las constantes de equilibrio presentadas se encuentran las reportadas por Séby y col. (2001) y McPhail (1995).

Tabla I. Ecuaciones empleadas para la construcción de los diagramas de distribución de especies Te-CN-H₂O y Se-CN-H₂O a 25 °C.

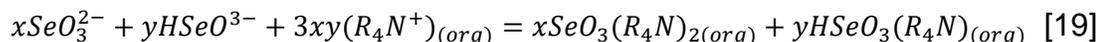
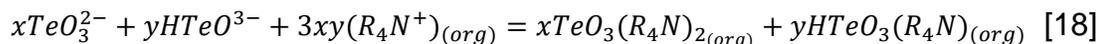
Reacción	Log K	
$HCN_{(aq)} = H^+ + CN^-$	+9.21	[10]
$TeO_{2(s)} + H^+ + H_2O = H_3TeO_3^+$	-1.82	[11]
$TeO_{2(s)} + H_2O = H_2TeO_{3(aq)}$	-4.61	[12]
$H_2TeO_{3(aq)} = H^+ + HTeO_3^-$	-5.22	[13]
$HTeO_3^- = H^+ + TeO_3^{2-}$	-10.07	[14]
$SeO_{2(s)} + H_2O = H_2SeO_{3(aq)}$	+2.84	[15]
$H_2SeO_{3(aq)} = H^+ + HSeO_3^-$	-2.64	[16]
$HSeO_3^- = H^+ + SeO_3^{2-}$	-8.36	[17]

A partir de los datos de la Figura 3.1, la cantidad de cada especie en equilibrio puede obtenerse para cada valor de pH. Se observa que las especies de selenio ($HSeO_3^-$, SeO_3^{2-}) estarán presentes en el pH de trabajo y que la concentración $HSeO_3^-$ disminuye cuando el pH se incrementa; para el caso de los complejos de telurio al mismo pH, las especies predominantes son $HTeO_3^-$ y TeO_3^{2-} a diferente porcentaje (ver Tabla II).

Tabla II. Porcentaje y concentración molar de complejos de telurio y selenio en el rango de pH estudiado en este trabajo.

Complejos	pH = 8		pH = 9		pH = 10		pH = 11		pH = 12	
	Molar	%								
TeO32-	1.29×10^{-6}	0.82	1.15×10^{-5}	7.32	7.24×10^{-5}	46.22	1.41×10^{-4}	90.13	1.48×10^{-4}	94.37
HTeO3-	1.55×10^{-5}	98.82	1.48×10^{-4}	94.37	8.32×10^{-5}	53.06	1.70×10^{-5}	10.84	2.00×10^{-6}	1.01
SeO32-	7.60×10^{-5}	30.39	2.03×10^{-4}	81.37	2.44×10^{-4}	97.76	2.49×10^{-4}	99.76	2.50×10^{-4}	99.97
HSeO3-	1.74×10^{-4}	69.61	4.66×10^{-5}	18.64	5.60×10^{-6}	2.24	5.71×10^{-7}	0.23	5.73×10^{-8}	0.02

Las reacciones de extracción consideradas para las especies de telurio (HTeO_3^- , TeO_3^{2-}) y selenio (SeO_3^- , HSeO_3^-) para ambas aminas cuaternarias (R_4N^+) se muestran en las ecuaciones [18] y [19]:



Donde HTeO_3^- , TeO_3^{2-} , HSeO_3^- y SeO_3^{2-} son los complejos en la fase acuosa, aquellos cuya concentración es calculado a partir de su análisis termodinámico, como se muestra en la Figura 3.1; x y y son la fracción molar de cada complejo al pH de la solución; R_4N^+ es el extractante en equilibrio con las especies de telurio y selenio remanentes; $\text{TeO}_3(\text{R}_4\text{N})_{2(org)}$, $\text{HTeO}_3(\text{R}_4\text{N})_{(org)}$, $\text{HSeO}_3(\text{R}_4\text{N})_{(org)}$ y $\text{SeO}_3(\text{R}_4\text{N})_{2(org)}$ son los complejos telurio-amina y selenio-amina en la fase orgánica. El coeficiente de distribución D , para el telurio y el selenio se puede expresar como:

$$D = \frac{\sum[\text{Te}]_{org}}{\sum[\text{Te}]_{aq}} = \frac{[\text{TeO}_3(\text{R}_4\text{N})_2]_{(org)} + [\text{HTeO}_3(\text{R}_4\text{N})]_{(org)}}{[\text{TeO}_3^{2-}]_{(aq)} + [\text{HTeO}_3^-]_{(aq)}} \quad [20]$$

$$D = \frac{\sum[\text{Se}]_{org}}{\sum[\text{Se}]_{aq}} = \frac{[\text{SeO}_3(\text{R}_4\text{N})_2]_{(org)} + [\text{HSeO}_3(\text{R}_4\text{N})]_{(org)}}{[\text{SeO}_3^{2-}]_{(aq)} + [\text{HSeO}_3^-]_{(aq)}} \quad [21]$$

3.2 Diagramas de Eh-pH para el sistema Te-CN-H₂O y Se-CN-H₂O

Los Diagramas de eh-pH fueron construidos para identificar las especies predominantes que pueden existir a 25°C y las regiones de estabilidad del sistema. En base a la información proporcionada por estos diagramas, es posible conocer las especies presentes en solución de acuerdo al pH y su potencial estándar de reducción.

3.2.1 Te-CN-H₂O

En la Figura 3.2 se presenta el diagrama para el sistema Te-H₂O a 25°C. Este diagrama muestra las zonas de estabilidad de las distintas especies de telurio bajo diferentes condiciones de potencial, pero no proporciona información sobre la rapidez de formación de estas. Como se observa en soluciones alcalinas, el telurio se encuentra como ion telurito (TeO_3^{2-}). En la Tabla III se muestran las reacciones para la construcción del diagrama de Pourbaix que se muestra en la Figura 3.2.

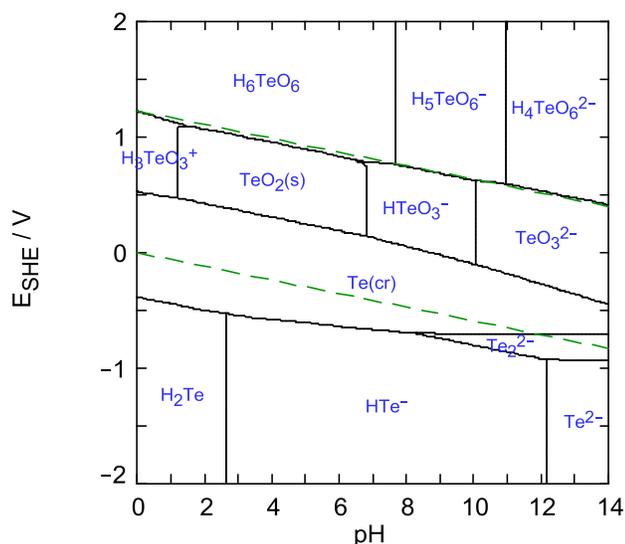


Figura 3.2 Diagrama Eh-pH para el sistema Te-H₂O a 25°C, actividad de las especies 10^{-3} M (KTH Medusa v.1).

Tabla III Reacciones de oxidación-reducción empleadas para la construcción del diagrama Eh-pH de Te-H₂O a 25 °C.

Reacción	E ₀ /V	
$Te^{4+} + 4e^{-} \rightleftharpoons Te_{(s)}$	+ 0.568	[22]
$Te^{4+} + 2H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons H_2Te_{(g)}$	+ 0.132	[23]
$HTeO_4^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons TeO_{2(s)} + 2H_2O$	+ 1.202	[24]
$H_2TeO_4 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons TeO_{2(s)} + 2H_2O$	+ 1.020	[25]
$HTeO_4^{-} + H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + H_2O$	+ 0.584	[26]
$HTeO_4^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HTeO_3^{-} + H_2O$	+ 0.813	[27]
$H_2TeO_4 + 3H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HTeO_2^{+} + 2H_2O$	+ 0.953	[28]
$TeO_3^{2-} + 6H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Te_{(s)} + 3H_2O$	+ 0.827	[29]
$TeO_4^{2-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + H_2O$	+ 0.892	[30]
$Te_{(s)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Te^{2-}$	- 0.739	[31]
$TeO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons TeO_{2(s)} + 2H_2O$	+ 1.509	[32]

Con base en la información termodinámica se propone que la remoción de telurio y selenio se llevará a cabo en un rango de pH de 8 a 12, pues es donde persiste la especie del ion telurito ($Te_3O_3^{2-}$) y selenito (SeO_3^{2-}).

3.2.1.1 Reacciones de oxidación-reducción del Te

El telurio disuelve en medios alcalinos y ácidos con la oxidación adecuada. Forma compuestos tanto con carga positiva (Te^{2+} , Te^{4+} y Te^{6+}) como con carga negativa (Te^{2-} , Te_2^{2-}), pero los compuestos de telurio IV son los más estables.

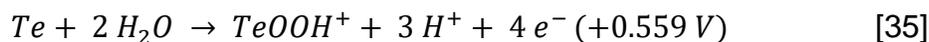
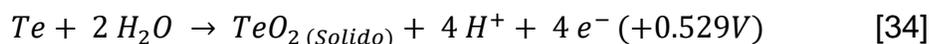
- Soluciones ácidas

Las valencias indican las características del grado de oxidación, y no las estructuras iónicas, Alekperov (1974) considera la siguiente reacción de reducción del telurio tetravalente:



También menciona que el potencial de equilibrio en la deposición de telurio en soluciones de ácido clorhídrico en el rango de 2 a 3 M, es casi independiente de la concentración de ácido (+0.584V), y al aumentar estos valores el potencial de reducción disminuye.

Bard y col. (1985) obtuvieron los siguientes datos mediante mediciones directas del potencial del sistema Telurio – ácido teluroso:

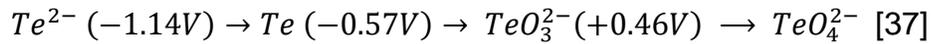


- Soluciones alcalinas

Cuando se incrementa el pH el potencial del telurio en soluciones alcalinas asume un valor negativo. En una solución de 1M de NaOH el potencial del sistema Te/TeO₃²⁻ es -0.395 V en términos de un electrodo de calomel saturado (ECS). El cambio brusco del potencial del electrodo de telurio en electrolitos alcalinos se debe a la reacción:



Los potenciales de los sistemas de telurio pueden ser representados esquemáticamente como sigue:



3.2.2 Se-CN-H₂O

Los principales estados de oxidación del selenio son +6 (Selenato), +4 (Selenito), 0 (Se elemental) y -2 (seleniuro).

El selenio IV (SeO_3^{2-}) es predominante en ambientes neutros a alcalinos y a potenciales redox altos y moderados, como se puede observar en la Figura 3.3, en cambio el selenio VI es predominante en condiciones ácidas.

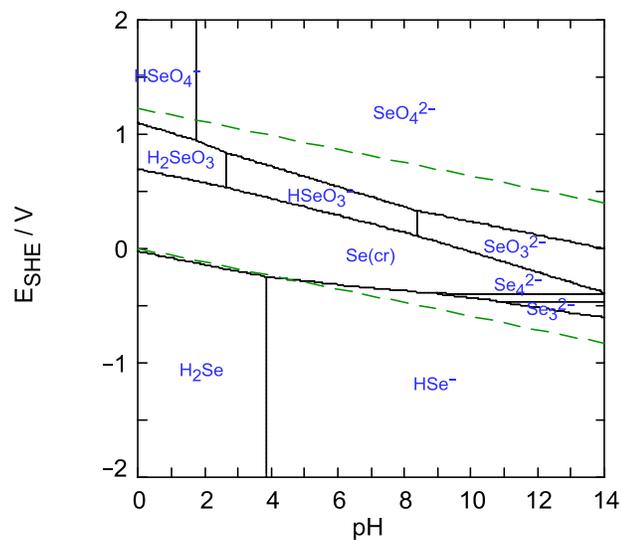


Figura 3.3. Diagrama Eh-pH para el sistema Se-H₂O a 25°C, actividad de las especies 10^{-3} M (KTH Medusa v.1).

Las reacciones empleadas para el diagrama eh-pH mostrado en la Figura 3.3 se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV. Reacciones de oxidación-reducción empleadas para la construcción del diagrama Eh-pH de Se-H₂O a 25 °C.

Reacción	E ₀ /V	
$SeO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.150 V	[38]
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + 2 OH^-$	0.050 V	[39]
$H_2SeO_3 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Se + 3 H_2O$	0.740 V	[40]
$SeO_3^{2-} + 3 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons Se + 6 OH^-$	-0.366 V	[41]
$HSeO_3^- + 4 e^- + 5 H^+ \rightleftharpoons Se + 3 H_2O$	0.778 V	[42]
$H_2SeO_3 + 6 H^+ + 6 e^- \rightleftharpoons H_2Se + 3 H_2O$	0.360 V	[43]
$SeO_3^{2-} + 6 H^+ + 6 e^- \rightleftharpoons Se^{2-} + 3 H_2O$	0.276 V	[44]
$HSeO_3^- + 6 e^- + 7 H^+ \rightleftharpoons H_2Se + 3 H_2O$	0.386 V	[45]
$Se + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2Se$	-0.369 V	[46]
$Se + 2 e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	-0.920 V	[47]

3.2.2.1 Reacciones de oxidación-reducción del Se

Es importante mencionar que el selenio (IV) es electroactivo y ha sido intensamente investigado; en cambio, el selenio VI no es electroactivo y se sabe que tiene baja adsorción y baja capacidad de precipitación en comparación con Se (IV).

En la Tabla IV. se muestran los potenciales estándar de formación de las reacciones relevantes del selenio en electroquímica. Estos valores de potencial de oxidación nos muestran un indicio de las condiciones a las que se debe llevar a cabo el proceso de electrodeposición. Sin embargo, se debe recordar la influencia de la cinética sobre las reacciones, por lo que es necesario realizar su estudio experimentalmente.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo de este capítulo es explicar la metodología que sustenta a este estudio.

El primer punto menciona la preparación de las soluciones (orgánicas y acuosas), el procedimiento experimental y el método de análisis utilizado en la técnica de extracción con solventes.

Para los experimentos electroquímicos se mencionan las soluciones electrolíticas empleadas, los electrodos utilizados, el procedimiento experimental y el método de análisis.

4.1 Extracción con solventes

A continuación, se describen las características de los reactivos empleados, así como los métodos de preparación de las diferentes soluciones utilizadas en la presente tesis.

4.1.1 Preparación de soluciones acuosas

Las soluciones acuosas se han preparado con sustancias grado reactivo, las cuales simulan la composición de los efluentes de cianuración con contenidos de telurio o selenio. Estas soluciones sintéticas se prepararon a partir de

solución estándar de telurio (1000 mg/L, Sigma-Aldrich 99%) o solución estándar de selenio (1000 mg/L, Sigma-Aldrich 99%), cianuro de sodio (NaCN Sigma-Aldrich 99%) y agua desionizada. El pH fue ajustado con hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). Las composiciones químicas de las soluciones usadas fueron las siguientes:

- a) 20mg/L telurio y cianuro total 16.31 mg/L
- b) 20mg/L Selenio y cianuro total 26.36 mg/L

4.1.2 Preparación de soluciones orgánicas

Las soluciones orgánicas se han preparado midiendo o pesando la cantidad de reactivo en cada caso y diluyendo hasta el volumen adecuado con el disolvente usado en cada ensayo. Los agentes de extracción utilizados se presentan en la Tabla V.

Tabla V. Aminas cuaternarias evaluadas para la remoción de iones de telurio y selenio a pH alcalino con extracción con solventes.

Compuesto	Formula	g/mol	Código
Cloruro sebo trimetil amonio	C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Cl	3447.66	Quartamin TPR
Cloruro hexadecil trimetil amonio	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Cl	319.64	Amina F

La concentración para las anteriores aminas cuaternarias fue de .022 mol/L. La solución orgánica (extractante + modificador + solvente), fue preparada con 2.2.4-trimethylpentano (Iso-octano, J.T. Baker, 97%) como disolvente orgánico para todas las pruebas y con nonilfenol (Sigma-Aldrich, 98%) como un modificador para evitar la formación de una tercera fase en el orgánico. Cabe mencionar que la relación molar entre modificador y amina fue de 1:1.

4.1.3 Procedimiento experimental

La extracción de complejos de telurio y selenio se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 300 mL, equipado con un pH metro, Thermo Scientific Orion 3 Star (Figura 4.1), 50 mL de la solución se colocó en el reactor y se agitó con la solución orgánica en una relación de volumen Acuoso/Orgánico de uno, con un agitador magnético a 1000 rpm por un intervalo de tiempo de 10 minutos. Las muestras de la fase acuosa se recolectaron para el análisis de contenido de telurio y selenio. Después de la extracción las fases fueron separadas en un embudo de separación, algunas de estas pruebas se realizaron variando la relación de volumen de contacto Acuoso/Orgánico (A/O) en una relación: 1, 2, 4 y 8.

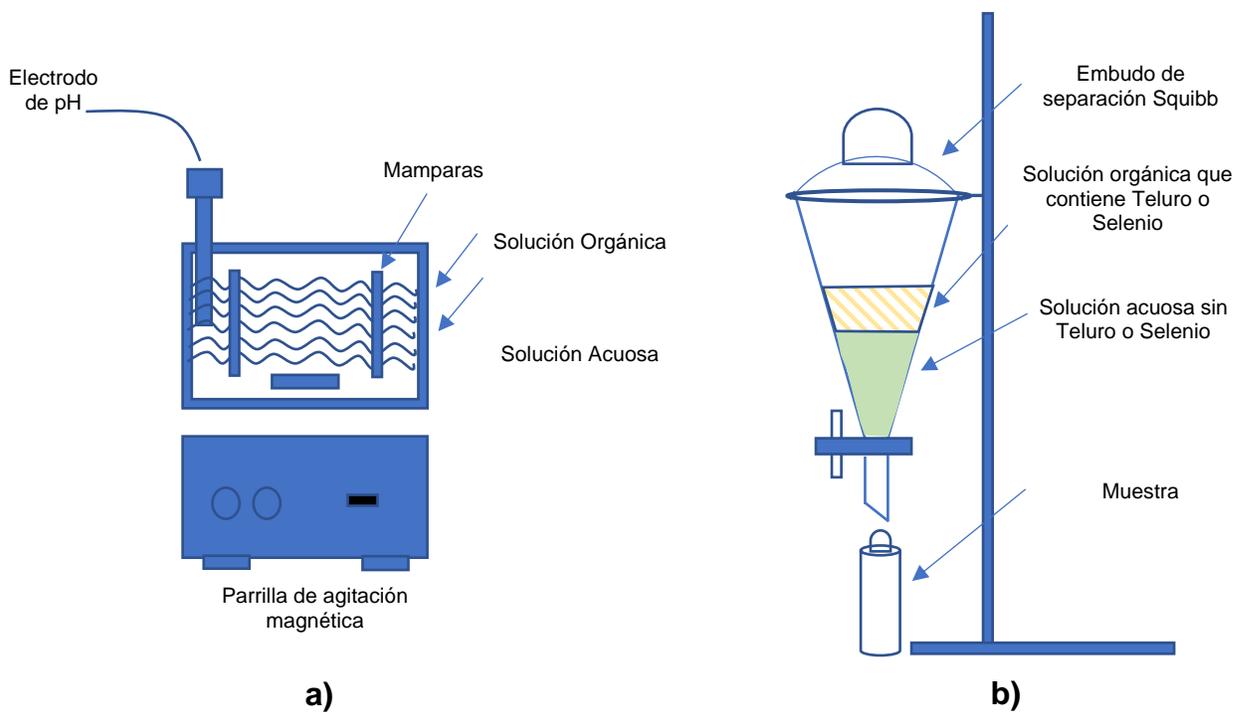


Figura 4.1. Equipo experimental utilizado con la técnica de extracción con solventes: a) contacto de la solución A/O, b) separación de las soluciones y toma de muestras.

4.1.4 Método de análisis.

Los metales en las soluciones fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) usando un Varian Spectra 220 FS. Todos los estándares para el análisis se prepararon con una matriz similar al de las muestras (medio alcalino y contenido de cianuro). El análisis de cianuro libre no se realizó debido a, que como se mencionó en la sección de introducción, las aminas cuaternarias no reaccionan con cianuro (CN⁻).

4.2 Electrodeposición

A continuación, se describen las características de los reactivos empleados, así como los métodos de preparación de las diferentes soluciones utilizadas para el estudio de las técnicas electroquímicas.

4.2.1 Técnicas electroquímicas

A continuación, se describen las características de los reactivos empleados, así como los métodos de preparación de las diferentes soluciones utilizadas para el estudio de las técnicas electroquímicas.

4.2.2 Soluciones electrolíticas

Las soluciones electrolíticas utilizadas para el estudio de las técnicas potenciométricas se prepararon empleando compuestos grado reactivo (de acuerdo con la American Chemical Society, a.c.s) y agua desionizada.

Las soluciones electrolíticas se prepararon con: dióxido de telurio (TeO₂, Sigma-Aldrich 99%), dióxido selenio (SeO₂, Sigma-Aldrich 99%), cianuro de

sodio (NaCN Sigma-Aldrich 99%) y agua desionizada. El pH fue ajustado con hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). Las composiciones químicas de las soluciones usadas fueron:

1. 500 mg/L telurio, 0.1 M NaOH
500 mg/L Se, 0.1 M NaOH
2. 500 mg/L Telurio, 1:1 M CN, 0.1M NaOH
3. 500 mg/L Selenio 1:1 M CN, 0.1 M NaOH
4. 500 mg/L Telurio, 500 mg/Se, 1:1 M Te/CN, 0.1 M NaOH

4.2.3 Electroodos

- El electrodo de trabajo (working electrode, WE) fue de acero inoxidable con un área superficial de .7125 cm² para voltametrías y .3166 cm² para las técnicas de disco rotatorio y cronoamperometría. Se construyó utilizando un disco de acero inoxidable encapsulado en resina epóxica conectado a una varilla para hacer contacto con ella en la superficie.
- Como electrodo de referencia (reference electrode, RE) se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS), con un potencial vs ENH de 0.242 V.
- El contra electrodo (CE) consistió en una varilla de grafito de 99% de Pureza

4.2.4 Procedimiento experimental

El objetivo de las técnicas potenciométricas fue estudiar el comportamiento electroquímico del telurio, selenio y cianuro bajo distintas condiciones y pH.

Las técnicas electroquímicas empleadas fueron: voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal, electrodo disco rotatorio y cronoamperometría.

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando un potencióstato/galvanostato VersaSTAT 3, conectado a una computadora en la cual se realizó el análisis de la información mediante el software VersaStudio. Se utilizó una celda electroquímica de 250 mL con cuatro cavidades para alojar el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (ER), el contra electrodo (CE) y una última para un burbujeador de vidrio, mediante el cual se realizó el burbujeo de N₂ con el objetivo de desoxigenar la solución. El diagrama de la celda electroquímica empleada se presenta en la Figura 4.2.

El procedimiento de las pruebas fue el siguiente:

1. Se preparó la solución electrolítica con el contenido deseado de telurio y/o selenio, a la cual se agregó cianuro de sodio (NaCN) en una relación molar 1:1 respecto al telurio.
2. El ajuste del pH de la solución se realizó mediante la adición de H₂SO₄ y NaOH.
3. Posteriormente la solución electrolítica fue vaciada en un reactor de 250 mL y se inyectaba nitrógeno por 20 minutos, con la finalidad de extraer el oxígeno por arrastre mecánico de la solución y mantener una atmósfera inerte al interior del reactor.
4. Después, se selló herméticamente el reactor y se introdujeron los electrodos (WE, SE, RE), y se procedió a realizar el análisis electroquímico.
5. Cabe señalar que entre cada prueba la superficie del electrodo de trabajo (WE) se renovó con una lija #600, con el objetivo de tener una superficie libre de impurezas, y después fue lavado con agua desionizada.

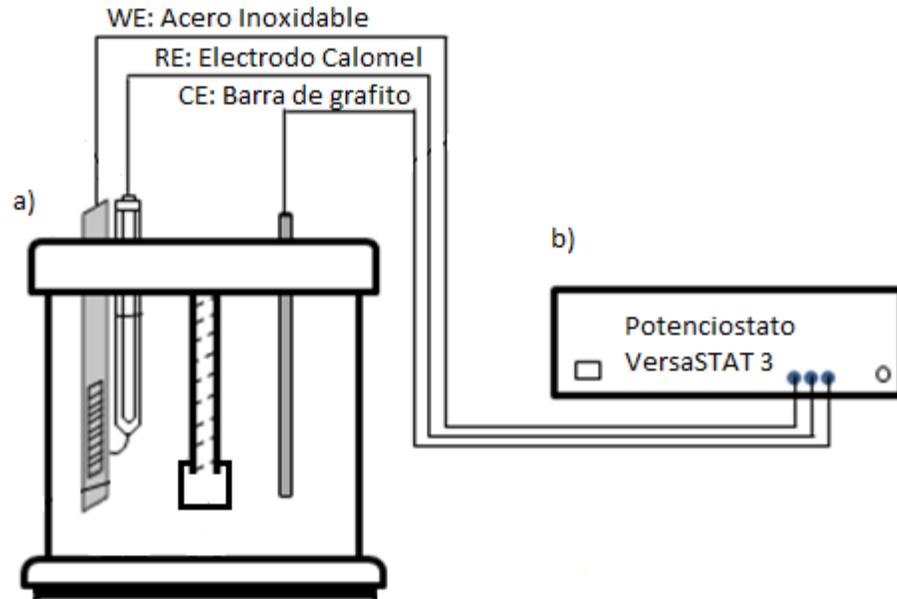


Figura 4.2. Equipo experimental utilizado para realizar los análisis mediante técnicas electroquímicas: a) celda electrolítica, b) potencióstato VersaSTAT 3.

4.2.5 Método de análisis

El método de análisis para las técnicas electroquímicas se ha llevado a cabo mediante el software VersaStudio, incluido en el potencióstato VersaSTAT 3. Mediante el análisis de la información de las gráficas proporcionadas por el software y comparando la información con la termodinámica del sistema estudiado.

4.3 Electrodeposición masiva

A continuación, se describen las características de los reactivos empleados, así como los métodos de preparación de las diferentes soluciones utilizadas en la electrodeposición masiva y el método de análisis de los resultados obtenidos.

4.3.1 Solución electrolítica

La solución electrolítica utilizada para el estudio de la electrodeposición masiva se preparó con base en los resultados obtenidos mediante las técnicas potenciométricas empleando compuestos grado reactivo (a.c.s) y agua desionizada. Los reactivos empleados fueron dióxido de Teluro (TeO_2 , Sigma-Aldrich 99%), dióxido de selenio (SeO_2 , Sigma-Aldrich 99%), cianuro de sodio (NaCN Sigma-Aldrich 99%). El pH fue ajustado con hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). La composición química de la solución electrolítica fue:

- a) 1000 mg/L Te, 1000 mg/L Se, y CN, en una relación molar 1:1 (Te/CN)

Y esta solución se evaluó a tres diferentes pH: 9, 11 y 13.

4.3.2 Electrodo

Los electrodos (Cátodo y Ánodo) utilizados para la electrodeposición masiva se prepararon con una lámina de acero inoxidable 304, con las siguientes medidas: 8 cm x 9.5 cm x 2mm, y el área expuesta fue de 60 cm^2 . La separación entre electrodos fue de 55 mm.

4.1.1 Procedimiento experimental

Los experimentos de electrodeposición se realizaron en un reactor de 250 ml de capacidad, y se utilizaron placas de acero inoxidable como cátodo y ánodo, la corriente se suministró con una fuente de poder Tektronix PWS4305. El diagrama de la celda electroquímica empleada se presenta en la Figura 4.3.

El procedimiento de las pruebas fue el siguiente:

1. Se preparó la solución electrolítica con el contenido deseado de telurio y selenio, a la cual se agregó cianuro de sodio (NaCN) en una relación molar 1:1 respecto al telurio.
2. Se realizó el ajuste del pH de la solución.
3. Se colocaron los electrodos, tanto el cátodo como el ánodo (ambos de acero inoxidable), dentro del reactor con una separación de 55 mm.
4. Posteriormente la solución electrolítica fue vaciada en un reactor de 250 mL.
5. Se procedió a conectar los electrodos a una fuente de poder marca Tektronics modelo PWS4305 y se inició la prueba de electrodeposición, la cual duró un tiempo de 60 minutos.
6. Al terminar la prueba, se sacó el cátodo y el ánodo, y se dejaron secar por aproximadamente 30 minutos.
7. Posteriormente el depósito generado en el cátodo se retiró de la placa de acero inoxidable y se realizó su caracterización mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

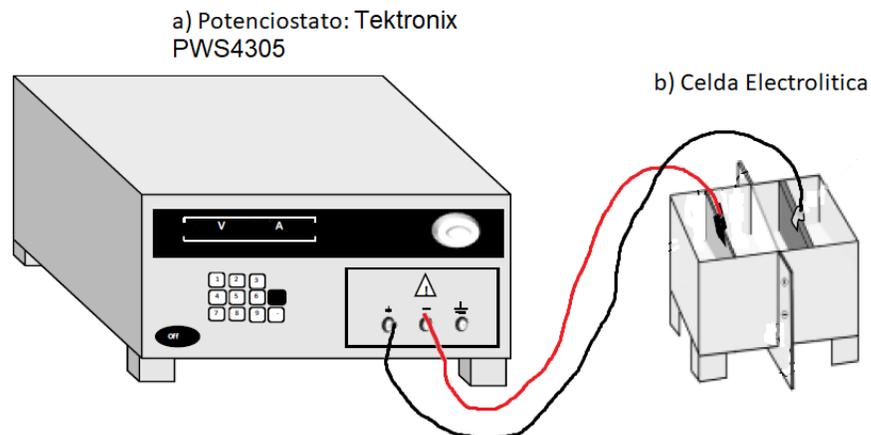


Figura 4.3. Equipo experimental utilizado con la técnica de electrodeposición: a) potenciostato Tektronix PWS 4305, b) celda electrolítica.

4.1.2 Método de análisis

Los depósitos obtenidos en la electrodeposición fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) con un microscopio marca Philips XL 30 ESEM. Se obtuvieron micrografías de los depósitos y se realizaron análisis semi cualitativos con la técnica de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS). Para completar los resultados los depósitos también se analizaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los datos obtenidos al utilizar la técnica de extracción por solventes y la técnica de electrodeposición para la remoción de telurio y selenio a pH alcalino.

El orden de presentación de los resultados obtenidos es el siguiente:

1. Extracción con solventes
 - a. Efecto del pH
 - b. Isotherma de extracción
2. Electrodeposición
 - a. Técnicas Electroquímicas
 - b. Electrodeposición masiva

5.1 Extracción con solventes

Se estudio experimentalmente la remoción de telurio y selenio de soluciones de cianuro utilizando la técnica de extracción con solventes, para ello se emplearon dos diferentes aminas cuaternarias como extractantes orgánicos.

En el apartado de marco teórico, se mencionó que la estructura de las aminas cuaternarias (Ec. [7] y [8]) son iones catódicos de alto peso molecular con la forma R_4N^+ , por lo tanto, por formación de par iónico, las aminas cuaternarias

remueven aniones disueltos en solución, cabe mencionar que es necesario agregarlas en exceso al sistema para lograr buenos porcentajes de extracción.

5.1.1 Efecto del pH

La extracción de aniones de telurio (HteO_3^- , TeO_3^{2-}) y selenio (HSeO_3^- , SeO_3^{2-}) con extractantes orgánicos se evaluó a 5 valores de pH y a una concentración de 0.022 mol/L para ambas aminas. Los resultados se presentan en la Figura 5.1. Se observa que la remoción de selenio es más eficiente que la remoción del telurio. Para la extracción del selenio (Figura 5.1a) se obtuvo un comportamiento similar con ambos extractantes, sin embargo, la amina quartamin TPR mostro más capacidad de extracción que la amina F. Se alcanzó un máximo de 82 % de selenio removido a pH 11; cuando el pH se incrementó hasta 12, la extracción disminuyó, lo cual indica que, a este valor de pH se está llevando a cabo el despojo de los aniones metálicos.

En la extracción del telurio (Figura 5.1b), se observa baja remoción en el rango de pH evaluado, la máxima extracción del telurio fue alrededor de 10 % entre pH 10 y 11, y una disminución en la remoción se obtuvo a pH 12, en un camino similar al selenio, la pobre extracción del telurio lograda en este trabajo se debe a la recuperación observada por Havezov y Jordanov (1974) quienes encontraron que la extracción del Te(IV) depende de la naturaleza polar del solvente, los autores concluyen que el telurio(IV) puede ser extraído si está formando complejos con otros compuestos tal como bromuro y yoduro. En este trabajo, el Te(IV), no está formando complejos con ningún otro compuesto en solución, y, en consecuencia, se observa una baja remoción.

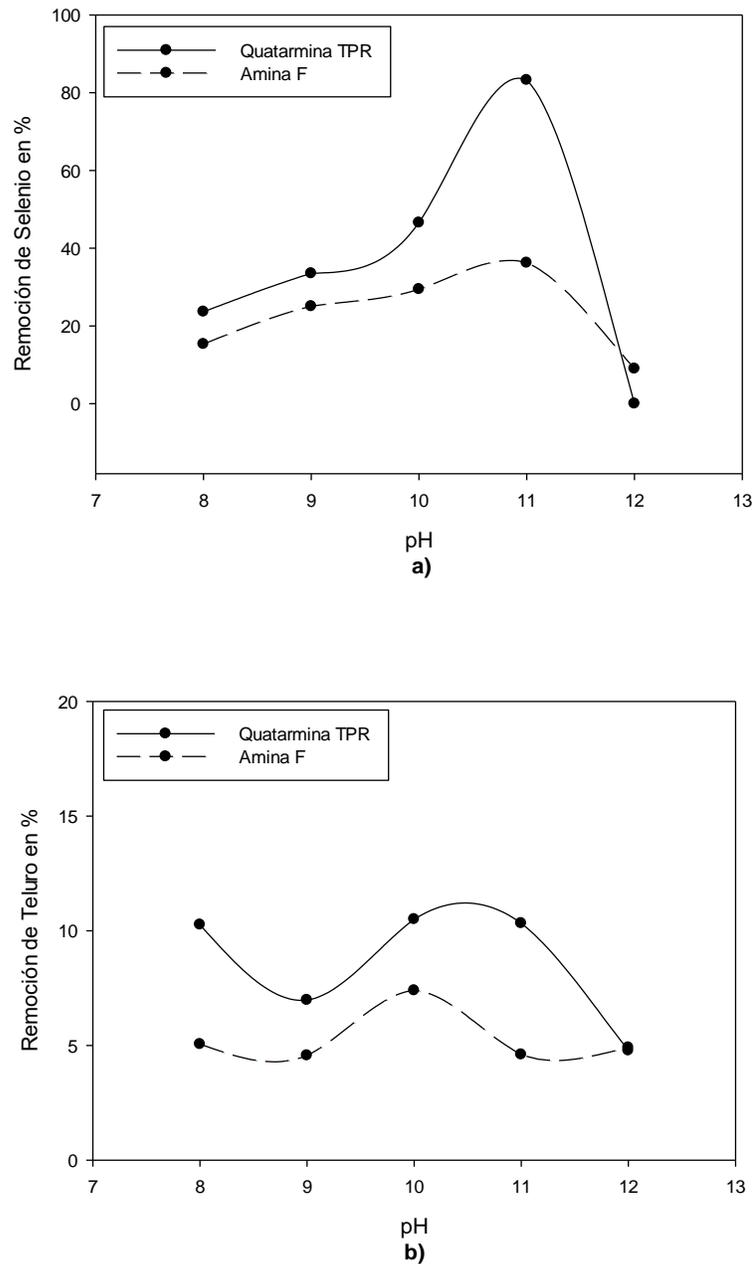


Figura 5.1. Efecto de pH y concentración de extractantes sobre complejos disueltos en cianuro a 25 °C, A/O = 1, tiempo de contacto 10 minutos y 1000 rpm. a) Se, b) Te.

Como ya se mencionó anteriormente, de la información termodinámica, en la Figura 3.1 la cantidad de HTeO_3^- , TeO_3^{2-} , HSeO_3^{2-} y SeO_3^{2-} para cada valor

de pH puede ser estimado, se supuso que la solubilidad de los extractantes y el modificador en la fase acuosa es despreciable y que el Se y Te solo están presentes como complejos Teluro-amina y Selenio-amina como se describe en las ecuaciones [18] y [19]. Para las pruebas presentadas en la Figura 5.1 se calculó la cantidad de especies de teluro y selenio para cada valor de pH, también llamado coeficiente de distribución (D), el cual indica la fuerza impulsora global de la reacción planteada en ecuaciones [20] y [21] y se presentan en la Tabla VI y Tabla VII.

Tabla VI. Coeficiente de distribución (D) y especies teluro-cianuro en equilibrio (mol/L) para la remoción de complejos de teluro con quartamin TPR y amina F, a diferentes valores de pH. $[Te]_0 = 23$ mg/L T = 25 °C, A/O = 1, 1000 rpm y tiempo de contacto de 10 min.

pH	Te (mg/L)	$HTeO_3^-$ aq	TeO_3^{2-} aq.	$TeO_3(R_4N)_2$ org	$HTeO_3(R_4N)_2$ org	D
0.022 mol/L Quartamin TPR $[Te]_0 = 23$ mg/L						
8	21.140	1.63×10^{-6}	1.36×10^{-6}	1.55×10^{-7}	1.87×10^{-5}	0.114422
9	21.915	1.62×10^{-4}	1.25×10^{-5}	9.43×10^{-7}	1.21×10^{-5}	0.075014
10	21.086	8.76×10^{-5}	7.63×10^{-5}	8.96×10^{-6}	1.02×10^{-5}	0.117329
11	21.126	1.79×10^{-6}	1.49×10^{-4}	1.71×10^{-5}	2.06×10^{-6}	0.115161
12	22.434	1.77×10^{-6}	1.65×10^{-4}	8.32×10^{-6}	8.23×10^{-8}	0.050192
0.022 mol/L Amina F $[Te]_0 = 21$ mg/L						
8	20.669	1.60×10^{-4}	1.33×10^{-6}	7.09×10^{-8}	8.52×10^{-6}	0.053268
9	20.776	1.53×10^{-4}	1.19×10^{-5}	5.70×10^{-7}	7.34×10^{-6}	0.047793
10	20.159	8.38×10^{-5}	7.30×10^{-5}	5.83×10^{-6}	6.70×10^{-6}	0.079915
11	20.768	1.76×10^{-5}	$.46 \times 10^{-4}$	7.07×10^{-6}	8.50×10^{-7}	0.048247
12	20.701	1.64×10^{-6}	1.53×10^{-4}	7.89×10^{-6}	8.46×10^{-8}	0.051589

Tabla VII. Coeficiente de distribución (D) y especies selenio-cianuro en equilibrio (mol/L) para la remoción de complejos de telurio con quartamin TPR y amina F, a diferentes valores de pH. $[\text{Se}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $A/O = 1$, 1000 rpm y tiempo de contacto de 10 min.

pH	Se (mg/L)	HSeO_3^- aq	SeO_3^{2-} aq.	$\text{SeO}_3(\text{R}_4\text{N})_{2 \text{ org}}$	$\text{HTeO}_3(\text{R}_4\text{N})_{2 \text{ org}}$	D
0.022 mol/L Quartamin TPR $[\text{Se}]_0 = 20 \text{ mg/L}$						
8	15.208	1.34×10^{-4}	5.85×10^{-5}	1.81×10^{-5}	4.15×10^{-5}	0.309508
9	13.240	3.13×10^{-5}	1.36×10^{-4}	6.88×10^{-5}	1.58×10^{-5}	0.504154
10	10.640	3.02×10^{-6}	1.32×10^{-4}	1.15×10^{-4}	2.63×10^{-6}	0.871711
11	3.3310	9.70×10^{-8}	4.21×10^{-5}	2.10×10^{-4}	4.83×10^{-7}	4.978685
12	19.915	5.04×10^{-7}	2.52×10^{-4}	0	0	0
0.022 mol/L Amina F $[\text{Se}]_0 = 20 \text{ mg/L}$						
8	17.400	1.53×10^{-4}	6.70×10^{-5}	1.00×10^{-5}	2.29×10^{-5}	0.149425
9	15.400	3.64×10^{-5}	1.59×10^{-4}	4.74×10^{-5}	1.09×10^{-5}	0.298701
10	14.500	4.11×10^{-6}	1.80×10^{-4}	6.81×10^{-5}	1.56×10^{-6}	0.379310
11	13.100	3.82×10^{-7}	1.66×10^{-4}	8.72×10^{-5}	2.01×10^{-7}	0.526718
12	18.700	4.74×10^{-8}	2.37×10^{-4}	1.65×10^{-5}	3.29×10^{-9}	0.069519

Del análisis de la información presentada en la

Tabla VII, se encuentra que el coeficiente de distribución (D) aumenta al elevarse el pH, alcanzando un máximo a pH 11, lo cual indica que en estas condiciones la fuerza global impulsora para la reacción es alta ($D = 4.97$), de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 5.1, la máxima extracción de selenio tiene lugar en esas condiciones.

5.1.2 Isotherma de extracción de selenio y telurio en solución de cianuro

La Figura 5.2 muestra las isothermas de extracción, que indican la concentración de equilibrio de los complejos de telurio y selenio en la fase orgánica y acuosa, generada a 25°C, pH 11 y a diferentes relaciones A/O, en la Figura 5.2 (a) y (b) se presentan las isothermas de remoción de selenio, y se aprecia que la amina quartamin TPR presenta capacidades de extracción fuertes comparadas con la amina F, la buena capacidad de extracción de la amina quartamin TPR (Figura 5.2a) es representada por el diagrama McCabe-Thiele diagrama, el cual fue construido con la línea de operación y la isoterma de extracción, este diagrama indica el número de etapas teóricas requeridas para obtener una buena remoción, y se encontró que con tres etapas son necesarias para alcanzar la extracción máxima de selenio.

Las isothermas descritas en la Figura 5.2 (c) y (d) indican que ambos extractantes tienen una pobre selectividad por los complejos de telurio, como fue descrito en la sección 5.1.1 (Efecto del pH) debido a la baja remoción observada, el diagrama McCabe-Thiele no fue construido.

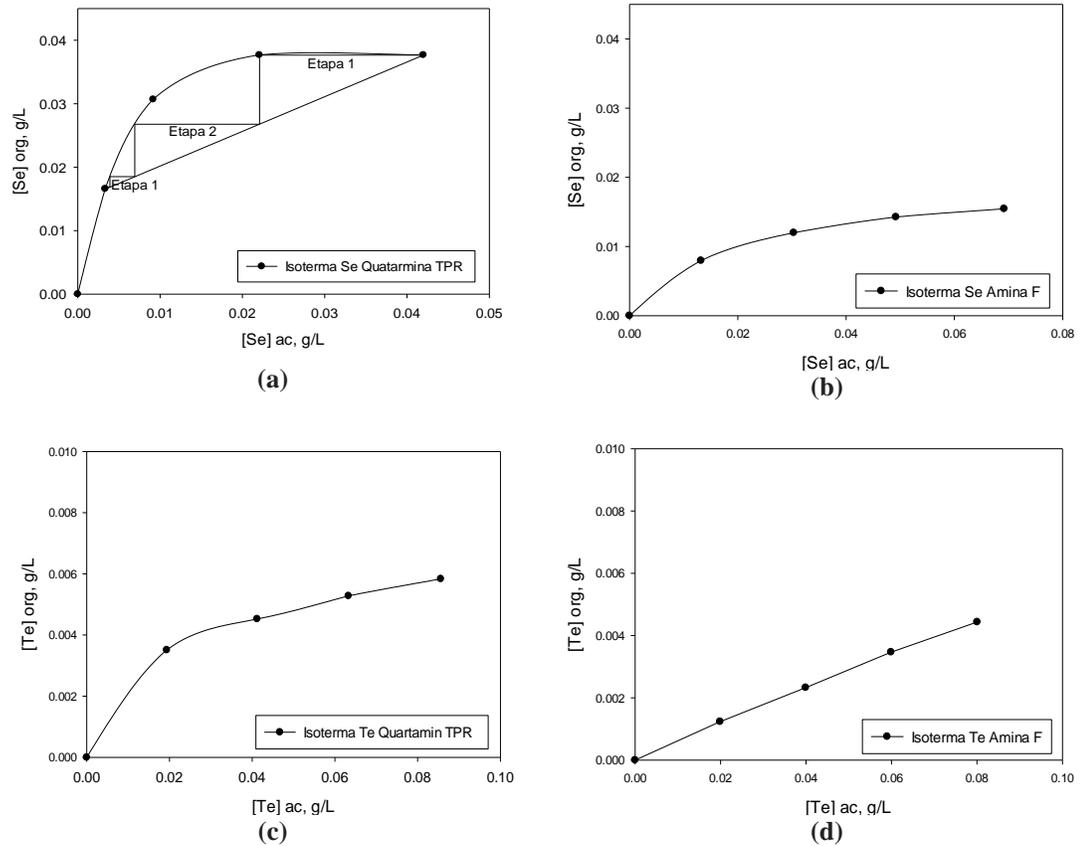


Figura 5.2. Isotherma de extracción para quartamin TPR y amina F, con una concentración de 0.022 M, 1000 rpm, tiempo de contacto = 10 min, 25 °C y relación A/O de 1, 2, 4 y 8; (a) y (b) Se, (c) y (d) Te.

5.2 Estudio electroquímico de las reacciones de reducción del Se y Te

5.2.1 Te-H₂O

5.2.1.1 Voltamperometría Cíclica

Además de la identificación de la región de potencial correspondiente a la reacción de reducción del telurio, los experimentos de voltamperometría cíclica también se enfocaron en el análisis de los efectos que tiene la variación de la concentración y la velocidad de barrido.

a) Identificación de la zona de reacción

Considerando que, en las condiciones estudiadas (medio alcalino), la electrodeposición de telurio se atribuye a la reducción electrolítica del ion telurito a telurio metálico (ver Figura 3.2), se exploró la región de potencial a valores más negativos, con respecto al potencial de circuito abierto. En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos al utilizar un límite catódico de hasta -1.2 V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Se encontró que cuando el límite catódico sobre pasa 0.9 V, se detecta la formación de un proceso catódico en forma de pico (de signo negativo en la gráfica), la magnitud de esta corriente catódica aumenta al variar la concentración del telurio en la solución. Además, la corriente catódica empieza a disminuir en la forma típica de un proceso controlado por la difusión de la especie reactiva, al observar el electrodo se verifico si existía la formación de un depósito de color gris oscuro.

Se realizaron pruebas electroquímicas a soluciones que contenían telurio disuelto en 0.1 M de hidróxido de sodio, con el fin de observar el comportamiento del sistema en medios alcalinos. En la

Figura **5.3** se presentan los voltamperogramas obtenidos a diferentes concentraciones de telurio en solución, en un rango de potencial (V vs ECS) de -1.2 V a 0.4 V y empleando una velocidad de barrido (v) de 20 mV/s.

Alrededor de -1.024 V se observa la formación de un pico, lo que indica que ocurre una reacción, en este caso de reducción, atribuida a la reducción del Te (IV, TeO_3^{2-}), a Te metálico (Ec. [29]) Además se aprecia, que, al aumentar la concentración de telurio en el sistema, se incrementa la intensidad del pico de reducción.

Los resultados anteriores permiten concluir que la reacción de interés se está llevando a cabo en la región de potencial entre 0.9V y -1.2 V y por lo tanto las técnicas posteriores se centraron en esta región de potencial.

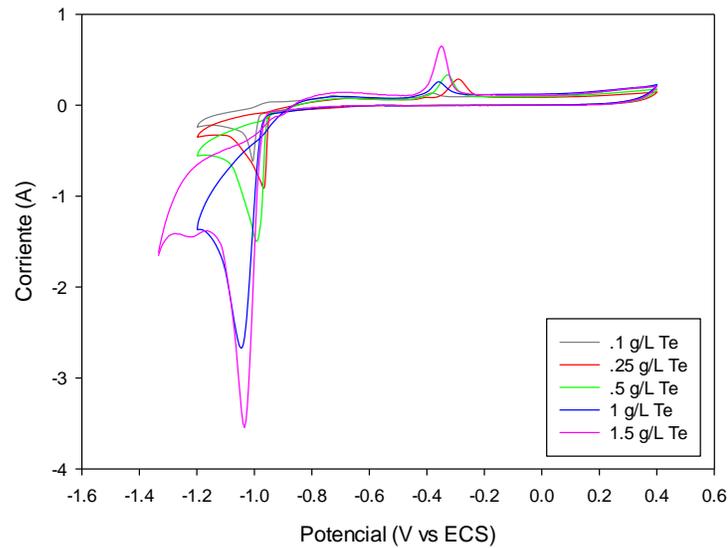


Figura 5.3. Efecto de la concentración de Te en el comportamiento electroquímico catódico mediante voltametría cíclica. pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

b) Efecto de la velocidad de barrido

Con el objetivo de encontrar la velocidad de barrido a la que se observa la mayor intensidad de la señal que indica la reacción de reducción del Teluro, se realizó un estudio a diferentes valores de velocidad de barrido de potencial, los valores estudiados fueron: 10, 20, 40 y 80 mV/s. En la Figura 5.4 se muestran los voltamperogramas obtenidos con estas velocidades de barrido de potencial.

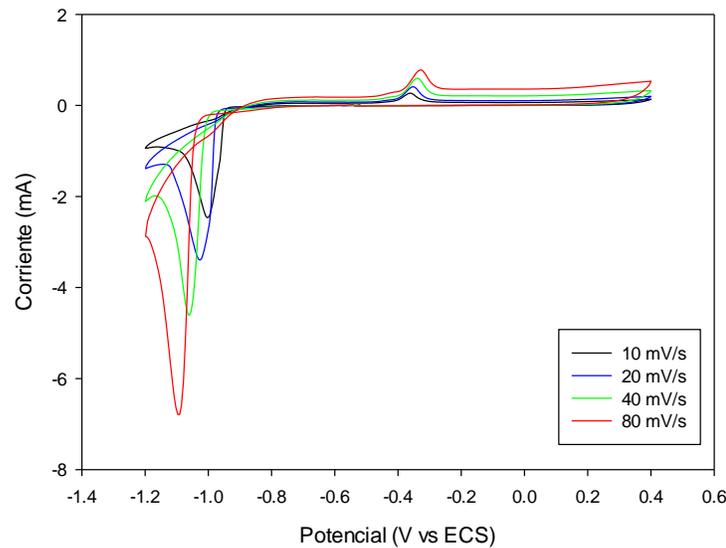


Figura 5.4. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento electroquímico catódico del telurio mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

La Figura 5.4 muestra que al incrementar la velocidad del barrido se produce una magnitud mayor de intensidad en los picos de reducción; esto podría deberse a que cuando la velocidad de barrido es lenta, el tiempo de permanencia del potencial donde se lleva a cabo la reacción es mayor. Por lo cual este comportamiento concuerda con lo señalado por la ecuación Randles-Sevick, que establece que la intensidad del pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido (Bard y Faulkner, 2000).

En Voltametría, la ecuación de Randles-Sevick, describe el efecto de la relación velocidad de barrido de potencial sobre la intensidad de pico i_p . Para eventos redox simples. Por lo tanto, i_p no sólo depende de la concentración y propiedades difusionales de la especie electroactiva, sino también de la velocidad de barrido.

$$i_p = 0.4463nFAC\left(\frac{nFvF}{RT}\right)^{1/2} \quad [48]$$

Donde:

i_p = Corriente máxima (A)

n = número de electrones transferidos en el evento redox (usualmente 1)

A = el área del electrodo en cm^2

F = Constante de Faraday en C/mol

D = Coeficiente de difusión cm^2/s

C = Concentración en mol/cm^3

v = Velocidad de barrido (V/s)

R = Constante de los gases en $\text{J}/\text{K}^*\text{mol}$

T = temperatura en $^{\circ}\text{K}$

5.2.2 Sistema Te-CN-H₂O

En la sección anterior se estudió el comportamiento electroquímico del Sistema Te-H₂O. En este apartado se presentan los resultados de las pruebas del sistema Te-CN-H₂O, para el comportamiento del telurio en presencia de cianuro debido a que el objetivo de este estudio es realizar electrodeposiciones de telurio y selenio de soluciones cianuradas alcalinas. En la Figura 5.5 se muestran los resultados de este estudio.

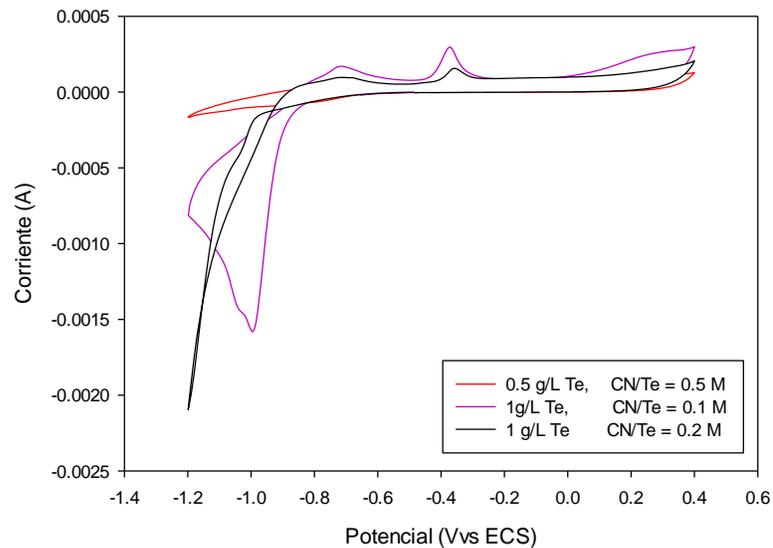


Figura 5.5. Efecto de la relación molar CN:Te en el comportamiento electroquímico catódico del Te mediante voltametría cíclica. pH= 13, T= 25 °C. y velocidad de barrido = 20 mV/s.

Se observó, que, al agregar cianuro al sistema Te-H₂O, en una mínima cantidad provoca interferencia en la voltamperometría del telurio, por lo tanto, no se muestra ningún comportamiento electroquímico en este pH (13).

En base a este resultado se procedió a realizar un estudio del efecto del pH para el mismo sistema (Te-CN-H₂O). En la Figura 5.6 se muestran los resultados.

Se encontró que al disminuir el pH y aumentar la relación molar Te:CN a uno, a partir de un pH aproximado de 10, se observa una señal de respuesta en forma de un pico aproximadamente a -1.2 V, al disminuir el pH aún más se obtiene una mayor definición del pico de reducción y este se da en un valor de potencial aproximado de -1.02 V.

Se concluye entonces que el cianuro interfiere en la voltamperometría del telurio en pH 13 aunque se encuentre en una mínima cantidad respecto al telurio, por otro lado, al disminuir el pH debajo de 10 aparece nuevamente el

pico de reducción del telurio, lográndose una mayor definición de la voltamperometría comparada a la del sistema Te-H₂O (Figura 5.4).

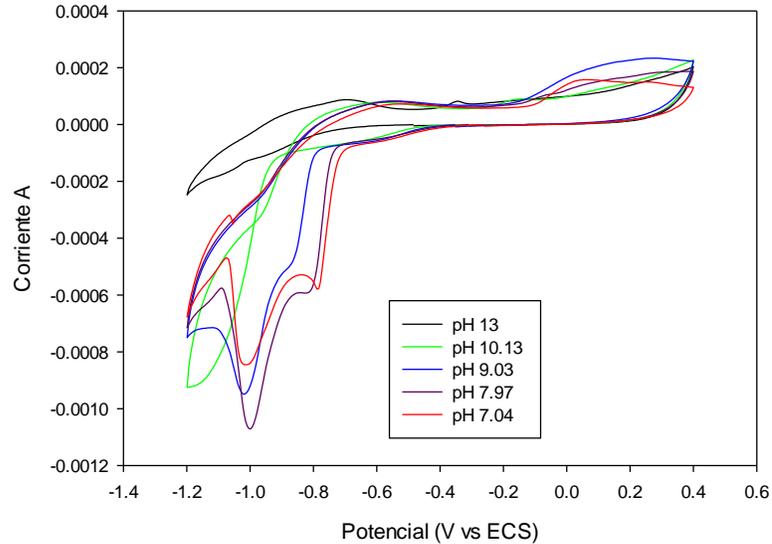


Figura 5.6 Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del telurio mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 1:1 M CN, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

5.2.3 Sistema Se-H₂O

5.2.3.1 Voltamperometría Cíclica

Se realizaron voltamperogramas para el Selenio, similares a las mostradas para el sistema telurio-agua, para este caso se agregó fuerza iónica mediante la adición de cloruro de sodio (NaCl) con la finalidad de aumentar la conductividad de la solución electrolítica. En la Figura 5.7 se muestra, que en el rango de pH de 4 a 13 no ocurre la formación de ningún pico en el lado catódico (reducción), y solo aparece un pico de lado anódico (oxidación), el cual incrementa su magnitud al disminuir el pH. Este pico es atribuido a la reacción de descomposición del agua, sin la intervención de las especies de Se.

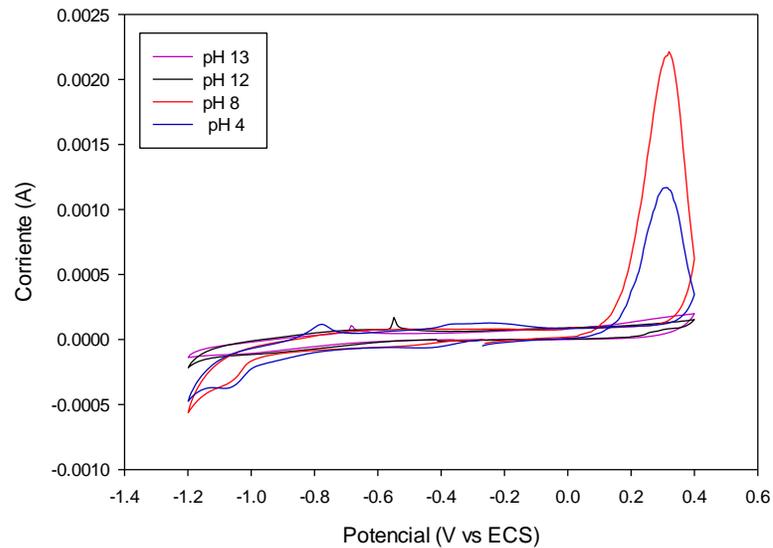


Figura 5.7. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Se , T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

En la Figura 5.8, se muestra el voltamperograma de la misma prueba realizada a pH 2, y aquí aparece perfectamente el pico de reducción del selenio, atribuido a la reducción del selenio (IV) a selenio metálico.

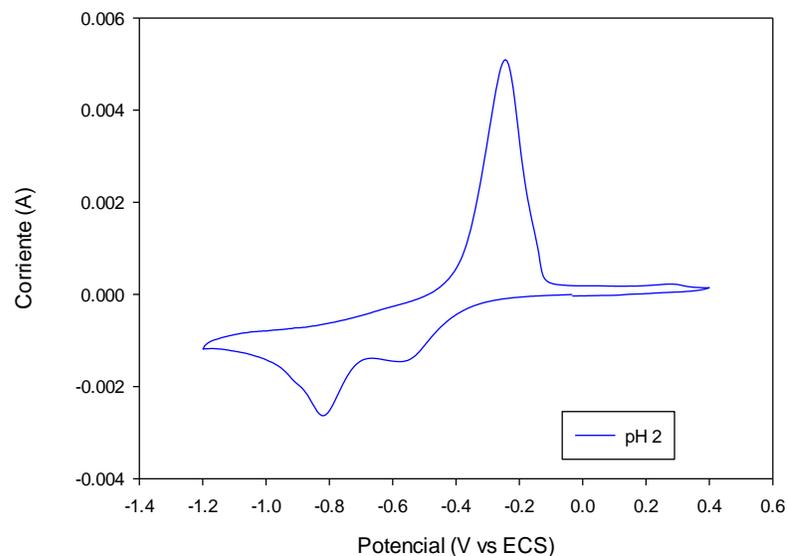
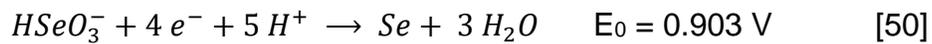
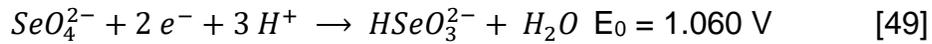


Figura 5.8. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Se, T= 25 °C y velocidades de barrido = 20 mV/s.

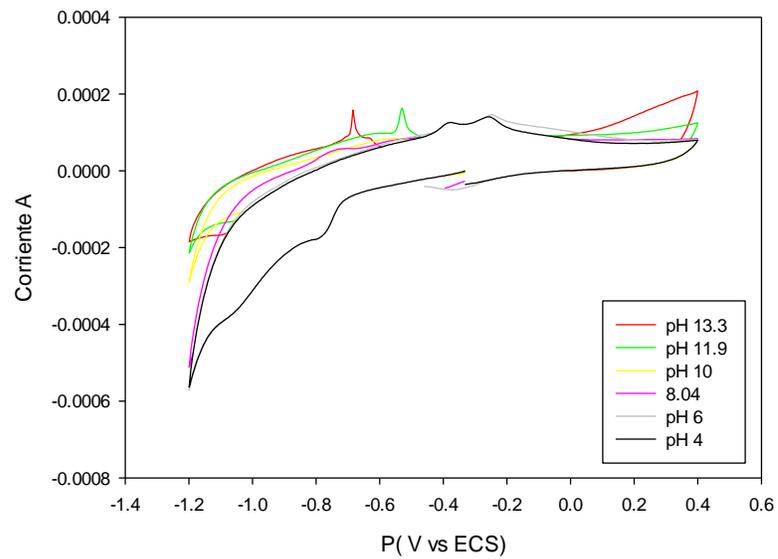
Según el diagrama de eh-pH del sistema Se-H₂O (Figura 3.3) a pH ácido se tiene el ion HSeO₃⁻ y el ion SeO₄²⁻. Baek y col. (2013) mencionan que a pH ácidos la reacción de reducción del selenio está dada por las siguientes reacciones:



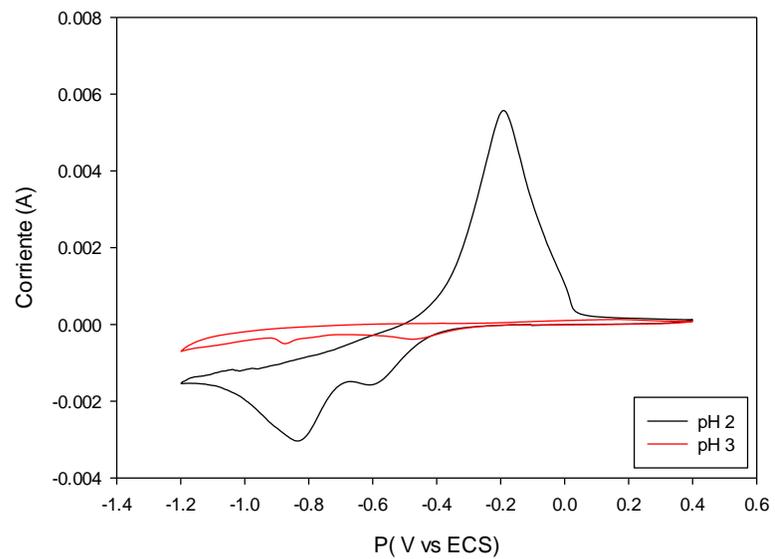
5.2.4 Sistema Se-CN-H₂O

En la Figura 5.8 ya se estudió el comportamiento electroquímico del Sistema Se-H₂O, encontrando que la señal de reducción del selenio se muestra alrededor de un pH de 2 y que se rige por la reducción del Selenato a Selenito y después a Selenio elemental (Ec. [49] y [50]). En base a este resultado en la Figura 5.9a se presentan los resultados del sistema Se-CN-H₂O donde se observa que el sistema Se-CN-H₂O exhibe el mismo comportamiento que el sistema Te-H₂O en el rango de pH de 4 a 13 (Figura 5.6) en el lado catódico, debido a que no aparece ningún pico típico de un proceso de reducción.

Debido a esto se realizaron voltametrías a pH más bajos de 2 y 3 (Figura 5.9b), y se encontró que el pico de reducción aparece en 0.83 V, en el mismo potencial que para el sistema Se-H₂O (ver Figura 5.8) también a pH 2. Se concluye entonces que el sistema Te-CN-H₂O y Se-H₂O, tienen el mismo comportamiento electroquímico, y se deduce que el cianuro no tiene interferencia alguna al estar presente con el selenio.



a)



b)

Figura 5.9. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Se, 1:1 M CN, T= 25 °C y velocidad de barrido de: 20 mV/s. a) pH 4 a 13, b) pH 2 y 3.

5.2.5 Sistema Te-Se-H₂O

5.2.5.1 Voltamperometría Cíclica

- pH alcalino

Con la información electroquímica obtenida para los sistemas Te-H₂O, Te-CN-H₂O, Se-H₂O y Se-CN-H₂O. Se procedió al estudio, el efecto de los sistemas combinados Te-H₂O y Se-H₂O en medio alcalino con la finalidad de observar el comportamiento electroquímico de la zona de reducción. El resultado se muestra en la Figura 5.10

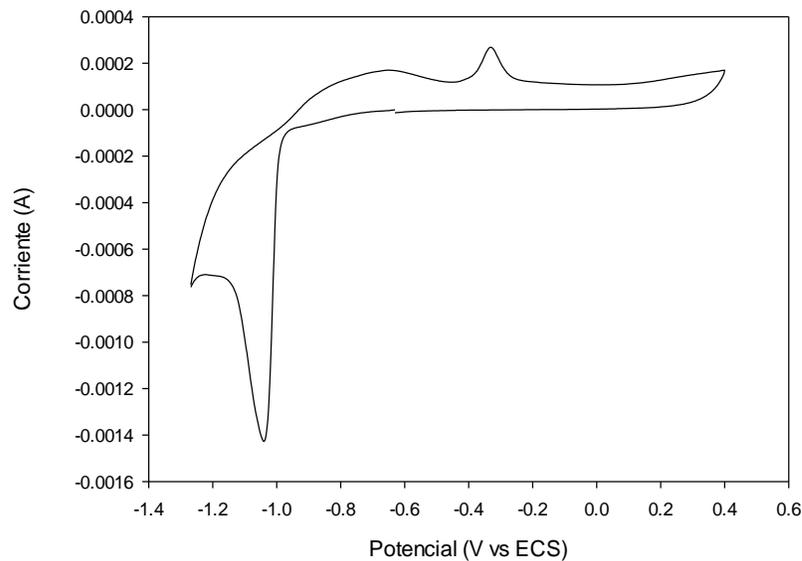


Figura 5.10. Efecto de la adición de selenio en el comportamiento electroquímico catódico del Te mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se. pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

Se observa, que la forma general del voltamperograma y el pico de reducción encontrado en -1.04 V (vs ECS) concuerda con el obtenido para el sistema Te-H₂O (Figura 5.4) para la condiciones usadas en esta prueba (0.5 g/L Te, 0.5 g/L Se, pH 13). Con esto se concluye que en medios alcalinos el selenio no muestra comportamiento electroquímico en presencia de telurio, además

concuera con la voltametría de selenio en medios alcalinos (Figura 5.7) donde tampoco hubo ninguna señal de respuesta.

5.2.5.2 pH Acido

Se estudio el efecto de los sistemas combinados Te-H₂O y Se-H₂O en medio ácido con la finalidad de contrastar los resultados con los sistemas individuales. Los resultado se muestran en la Figura 5.11, eso indica que el pico y la forma general del voltamperograma corresponde a las obtenidas para el sistema Se-H₂O (Figura 5.8) pues el pico de reducción aparece aproximadamente al mismo potencial (-0.890 V vs ECS). Esto nos indica que el telurio no es electroactivo a pH 2 (medio H₂SO₄).

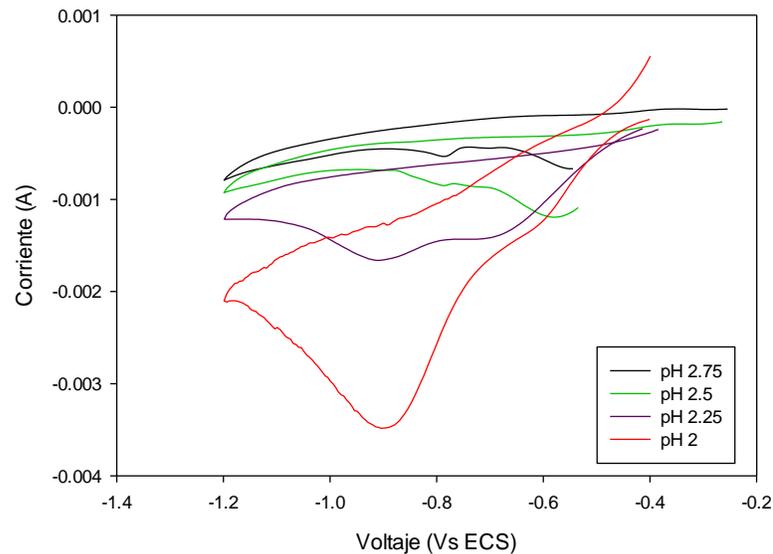


Figura 5.11. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Te y Se mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

5.2.6 Sistema Te-Se-CN-H₂O

Con todos los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas Te-H₂O, Te-CN-H₂O, Se-H₂O, Se-CN-H₂O y Te-Se-H₂O, se procedió a realizar el análisis electroquímico a un sistema que combina todos los compuestos (teluro, selenio y cianuro), con el objetivo de estudiar la reacción de reducción del Te en medio alcalino, en un rango de pH de 8 a 9.5. Los resultados presentan en la Figura 5.12.

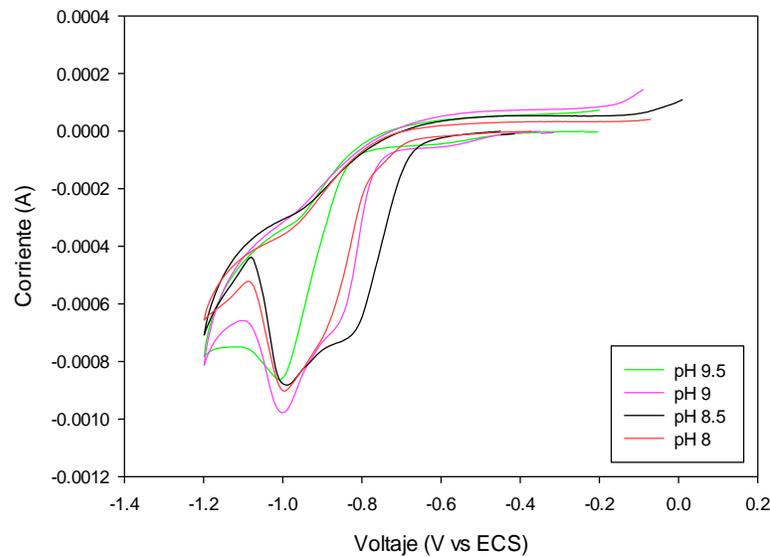


Figura 5.12. Efecto del pH en el comportamiento electroquímico catódico del Te y Se en presencia de cianuro mediante voltametría cíclica. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, 1:1 M (Te:CN), T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

En la Figura 5.12 se observa la formación de un pico que indica la existencia de una reacción de reducción a un voltaje cercano a -1.062 V. Este pico tiene su mayor intensidad a un pH de 9. Este dato será utilizado para realizar las pruebas de cronoamperometría y electrodo de disco rotatorio para ampliar el estudio de la reducción electroquímica del Te.

5.2.6.1 Estudio electroquímico empleando electrodo de disco rotatorio

Mediante la voltamperometría realizada con electrodo de disco rotatorio es posible conocer los efectos de la transferencia de masa sobre la reacción electroquímica. Con el objetivo de estudiar este fenómeno, se realizó la voltamperometría de barrido lineal comparando la información obtenida en un sistema con y sin agitación del electrodo de trabajo (WE). Estas pruebas se realizaron para estudiar la reducción del telurio en presencia de Se y CN, en medio alcalino y empleando un electrodo de trabajo con un área de 0.316 cm^2 (500 ppm Te, 500 ppm Se, relación molar Te:CN de 1:1).

En la Figura 5.13 se presenta la comparación del voltamperograma de barrido lineal sin rotación y con rotación, estudiando el lado catódico, en el que se ocurre la reacción de reducción del Te. De manera general, se observa que cuando el electrodo de trabajo tiene agitación la señal del pico de reducción presenta un incremento significativo en el valor de la corriente.

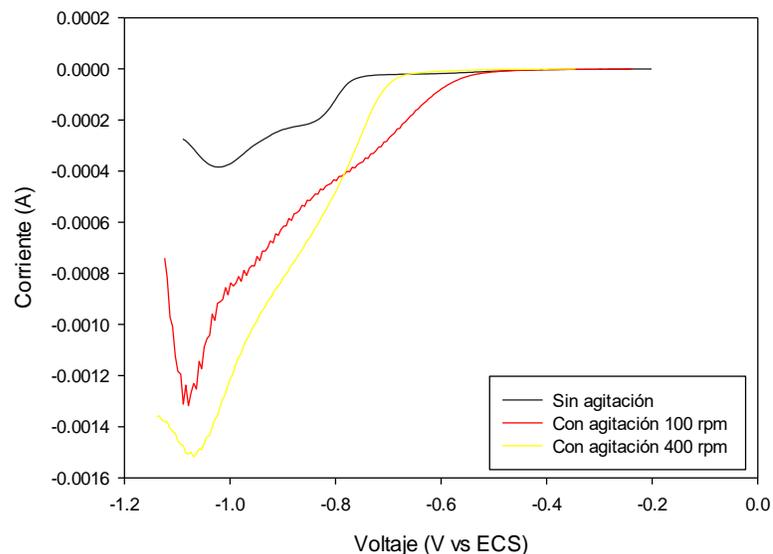


Figura 5.13. Efecto de la velocidad del electrodo de trabajo (WE) en el comportamiento electroquímico catódico del sistema Te-CN-H₂O mediante voltametría de barrido lineal. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, 1:1 M (Te:CN), pH= 13, T= 25 °C y velocidad de barrido = 20 mV/s.

De acuerdo con la Figura 5.13 , se encontró que cuando electrodo se encuentra en estado estacionario (sin movimiento), ocurre la formación de una película sobre la superficie del electrodo, por lo que ocurre la pasivación del electrodo. Esta capa enmascara a la reacción de reducción rápidamente, y no permite que exista más interacción entre el electrodo y el seno del líquido. Cuando existe agitación en el electrodo, el fenómeno de pasivación disminuye, debido a que el movimiento del electrodo retrasa la formación de la capa pasivante, lo que permite una mayor difusión de los electrones, por lo que la intensidad de la señal tiende a incrementar.

Esta técnica permite el cálculo del coeficiente de difusión que nos indica el tiempo que tarda la especie electroactiva en llegar al electrodo. Debido a que en este trabajo se explora de manera preliminar la factibilidad de la remoción de las especies de Se y Te, en este estudio no se realizará la estimación de estos coeficientes.

5.2.6.2 Cronoamperometría de la reacción de reducción del Te

Con la finalidad de evaluar el tiempo de pasivación del electrodo ocasionado por el proceso de difusión sobre la superficie del electrodo, se realizaron estudios de cronoamperometría con y sin movimiento. Mediante esta técnica se realizó la medición de la intensidad de corriente en función del tiempo. En la Figura 5.14, se presentan los cronoamperogramas obtenidos aplicando un potencial de -1.062 V (vs ECS), que corresponde a la reacción de reducción del Te.

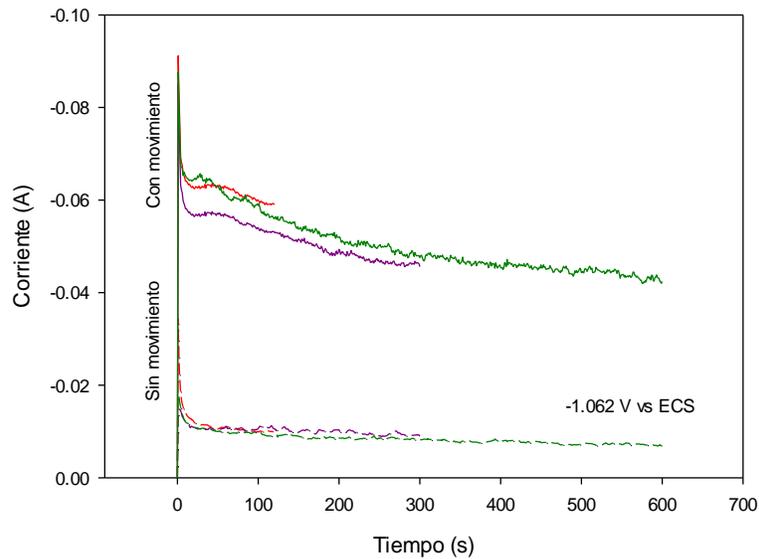


Figura 5.14. Cronoamperograma de la reacción de reducción del Te. 500 mg/L Te, 500 mg/L Se, CN 1:1 M (Te:CN) y velocidad de rotación = 100 rpm.

De acuerdo con los resultados en la Figura 5.14, cuando las pruebas se realizaron sin movimiento del electrodo, en los tres tiempos evaluados (120s, 300s, y 600s) la gráfica muestra una caída de en la intensidad de corriente al transcurrir los primeros 30 s, lo que se atribuye a que la formación del depósito limita la transferencia de masa del seno del líquido a la superficie del electrodo; una vez transcurrido ese tiempo, el cambio en la corriente es muy pequeño, lo que indica que se llegó a la corriente límite de difusión, y en el electrodo se ha formado una capa de depósito, generando la pasivación del mismo.

Por otro lado, cuando existe movimiento del electrodo, el comportamiento de la gráfica muestra que la caída de corriente es más prolongada con respecto al tiempo, sin que ésta llegue a ser constante aún a los 600 segundos. Este comportamiento se debe a que, al existir movimiento en la superficie del electrodo, el transporte de la especie electroactiva del seno del líquido al electrodo es incrementado, favoreciendo el proceso de adsorción de dicha especie sobre el electrodo.

5.3 Electrodeposición masiva a nivel laboratorio

Con el fin de saber si es posible una aplicación del método de reducción electroquímica del telurio y el selenio de manera masiva, se realizaron pruebas preliminares en una celda electrolítica a nivel laboratorio, partiendo de los resultados observados en las técnicas electroquímicas. Los experimentos se realizaron con una solución con un contenido de 1000 mg/L de Te, 1000 mg/L de Se, CN en una relación molar Te:CN de 1:1, fijando los valores de corriente y voltaje iniciales en 1 A y 2.5 V. Se evaluó el efecto del pH en 13, 11 y 9.

El tiempo de electrodeposición fue de 60 min. Es importante mencionar que, desde los primeros instantes, una vez iniciada la prueba, se observó la formación de depósito sobre la superficie del cátodo.

Con el fin de conocer la naturaleza de este depósito se procedió a analizar los sólidos obtenidos mediante MEB y DRX con el fin de conocer la composición química y la morfología de los depósitos formados. En la siguiente sección se presentan los resultados de la caracterización realizada.

5.3.1 Caracterización del depósito mediante MEB

Con el fin de observar la morfología del depósito se tomaron fotografías a los depósitos a 250 aumentos, para obtener una vista general del depósito y a 5000 aumentos para observar a mayor magnificación la morfología del depósito. Las micrografías obtenidas se presentan en la Figura 5.15.

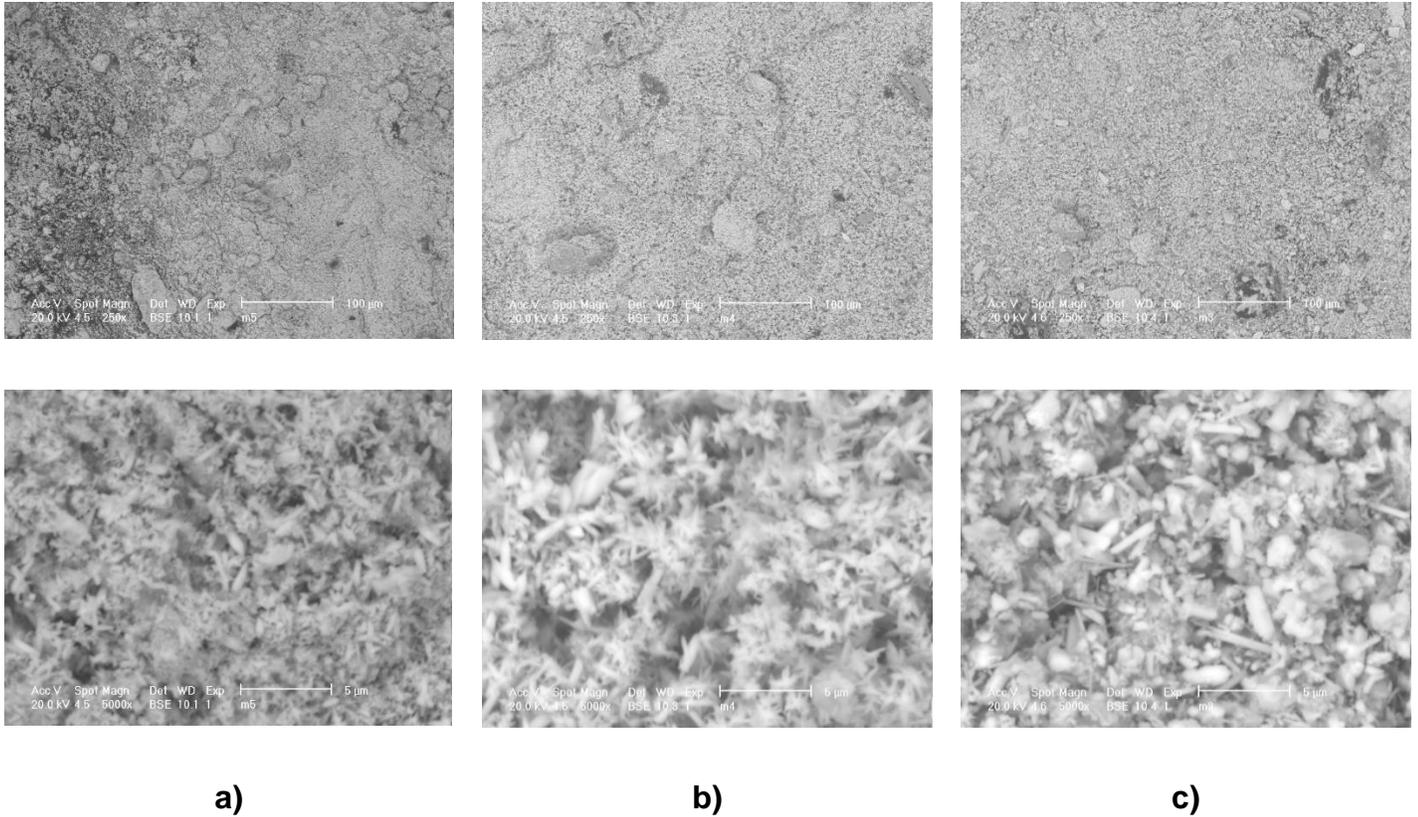


Figura 5.15. Efecto del pH en la morfología del depósito catódico, solución electrolítica 0.5 g/L Te, 0.5g/L Se, 1:1 M CN (Te:CN), a) 2.5 V, 1 A pH 13, b) 2.5 V, 1 A, pH 11, c) 2.5 V, 1 A, pH 13, $j = 166.66 \text{ A/m}^2$, tiempo = 60 min.

Podemos observar en la figura anterior que prácticamente no ocurre un cambio en los depósitos a los valores de pH propuestos para estas pruebas. Durante las pruebas se pudo observar que los depósitos en las láminas de acero inoxidable formaron una capa muy fina de material, pues los tres depósitos formados se hicieron pasar por la malla 200 (73 micras) sin necesidad de realizar un proceso de molienda. En esta misma figura se observa que a 5000 aumentos o magnificaciones, el depósito se presenta como pequeñas agujas o cristales. Con el fin de obtener un indicio de que elementos pudieran existir en este depósito, se utilizó la técnica de MEB-EDS, y los resultados se presentan en la siguiente sección.

5.3.1.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

Con la ayuda de esta técnica, es posible obtener información acerca de los elementos que se encuentran presentes en las muestras. Es importante recordar que esta técnica nos indica que elementos están presentes en determinada muestra, pero no indica los compuestos que están formando.

Los resultados se presentan en la Figura 5.16, en donde se observan los tres espectros obtenidos, correspondientes a cada prueba con diferente pH. Se encontró que el depósito está formado únicamente por telurio. Se muestran otros elementos como Cr y Fe, pero en una mínima proporción, lo que se atribuye a que es material desprendido del electrodo.

A partir de esta información es posible inferir que la deposición de telurio no se ve afectada por la presencia de selenio o cianuro en la solución electrolítica, pues no se deposita ninguno de estos elementos. Respecto al efecto del pH de la solución, se comprueba que, en el rango estudiado, éste no influye de manera significativa, aunque, como se ha mencionado previamente, en los procesos industriales de cianuración se opera pH arriba de 10.5 con el fin de evitar la evolución del cianuro de hidrógeno ($\text{HCN}_{(g)}$), ya que este es altamente volátil a temperatura y presiones ambiente. Para complementar la caracterización del depósito, se procedió a analizar por la técnica de difracción de rayos X.

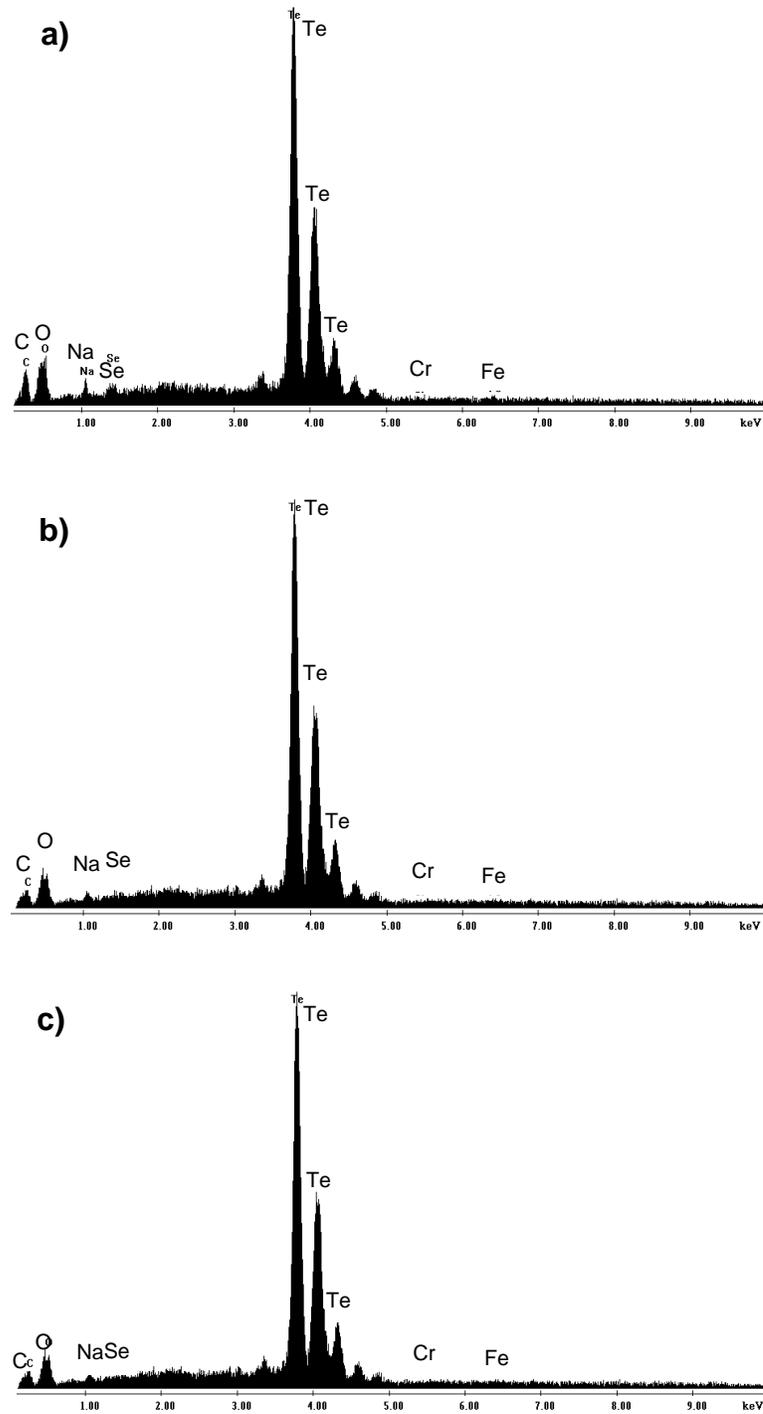


Figura 5.16. Espectro de EDS realizado al depósito de Te obtenido a una concentración de 1 g/L Te, 1 g/L Se, 1:1 M CN (Te:CN), a) pH 9, b) pH 11, c) pH 13.

5.3.2 Caracterización mediante DRX

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX, se encontró que el sólido únicamente está formado por telurio metálico, como se presenta en los difractogramas de la Figura 5.17 . Se encontró que el patrón de difracción obtenido para cada uno de los sólidos analizados a diferente pH, corresponde a la carta 96-900-8581 y PDF 96-231-0840, que es el patrón de difracción del telurio metálico.

Con la información anteriormente presentada, se comprobó que es posible llevar a cabo la obtención de telurio de alta pureza mediante electrodeposición, a partir de una solución con selenio y cianuro en solución, sin que estos últimos interfieran en la composición del sólido formado. Contrario a lo observado en la evaluación de las técnicas electroquímicas, es posible llevar a cabo este proceso a valores de pH mayores a 9, lo que es de mucha utilidad para el desarrollo de un proceso que permita la recuperación de este metal en un proceso industrial, en el que se busque su recuperación a partir de soluciones de cianuración de minerales refractarios de Au y Ag.

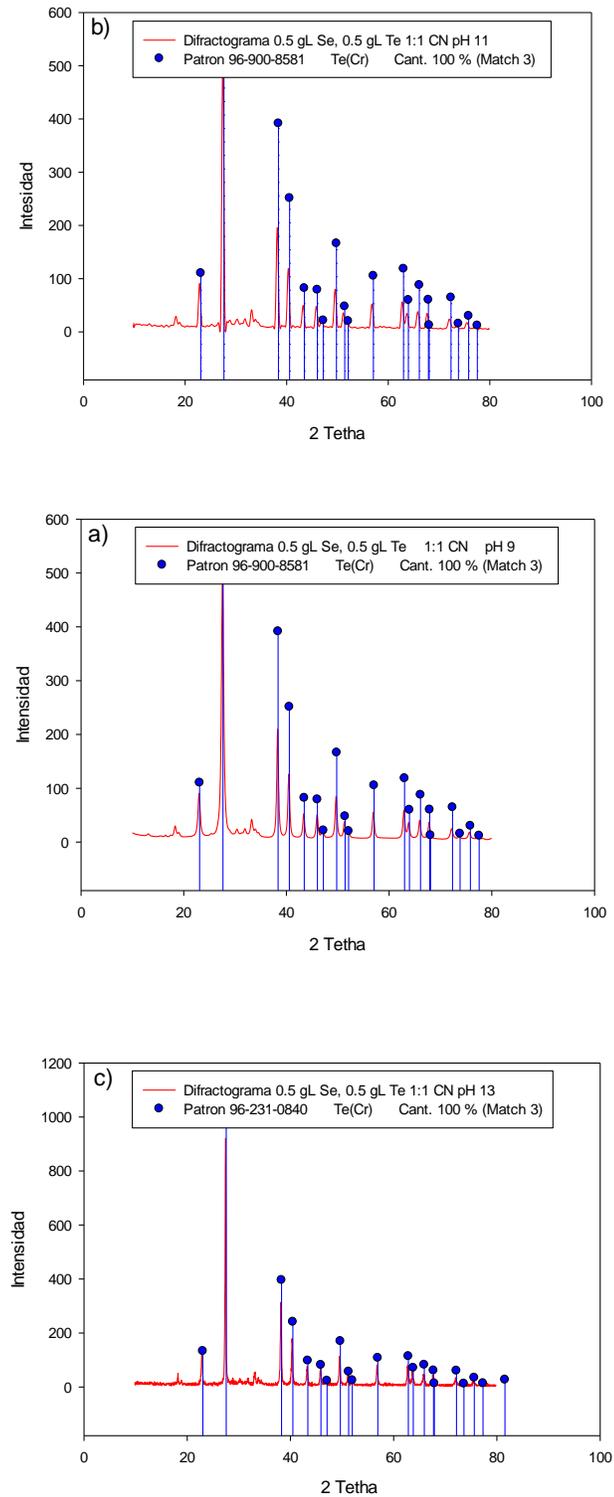


Figura 5.17. Espectro de DRX realizado a los depósitos obtenidos en el proceso de electrodeposición del Te. 0.5 g/L de Te, 0.5 g/L Se, 1:1 M CN (Te:CN), 2.5 V, 1 A: a) pH 9, b) pH 11, c) pH 13.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo de investigación:

Extracción con solventes

- Se encontró con el análisis termodinámico, que las especies predominantes en medio alcalino para el sistema Te-CN-H₂O son el ion telurito (TeO_3^{2-}) y el ion telurito de hidrogeno (HTeO_3^-). Y para el sistema Se-CN-H₂O es el ion selenito (SeO_3^{2-}) y el ion selenito de hidrogeno (HSeO_3^-).
- Se evaluaron las aminas cuaternarias, quartamin TPR y amina F, como extractantes para remover los complejos de telurio y selenio a una concentración de 0.022 mol/L.
- Se logró extraer un 83 % de Se a un pH de 11 ($[\text{Se}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $[\text{CN}]_{\text{T}} = 26.36 \text{ mg/L}$ a 25 °C) y un 10 % de Te ($[\text{Te}]_0 = 23 \text{ mg/L}$, $[\text{CN}]_{\text{T}} = 16.31 \text{ mg/L}$ a 25 °C) empleando la amina quartamin TPR. La amina F mostró recuperaciones menores de 20 % en ambos elementos.

- Se encontró que el coeficiente de distribución (D) incrementa al elevar el pH, alcanzando un máximo a pH 11, lo cual indica que bajo estas condiciones (la máxima extracción del selenio observada) la fuerza global de la reacción es $D = 4.97$.
- Se calculó la isoterma de extracción para el Te y Se empleando la amina quartamin TPR, y se observó que la amina quartamin es más eficiente para remover Se.
- Se construyó el diagrama McCabe-Thiele para el Se y se encontró que teóricamente son necesarias tres etapas de extracción para obtener buena extracción de complejos de selenio usando la amina Quartamin TPR.

Electrodeposición

- Se evaluaron las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal, electrodo de disco rotatorio (RDE) para los sistemas Te-H₂O, Te-CN-H₂O, Se-H₂O, Se-CN-H₂O, Te-Se-H₂O y Te-Se-CN-H₂O con el propósito de identificar el potencial de reducción del Te, y Se en medios alcalinos en soluciones cianuradas.
- Se detectó el potencial de reducción del Te a -1.062 V (vs ECS) en medios alcalinos. Y a -0.890 V (vs ECS) se observó la reducción electroquímica del Se en medios ácidos.
- Se comprobó mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio y cronoamperometría que la reacción de reducción del Te es afectada por los fenómenos de transferencia de masa, como resultado de la formación del depósito sobre la superficie del electrodo.

Electrodeposición masiva a nivel laboratorio

- Se realizó la electrodeposición masiva para sistema Te-Se-CN-H₂O a nivel laboratorio empleando una densidad de corriente de 166/m².
- Se analizó el deposito obtenido mediante el análisis de DRX y MEB-EDS y se encontró un compuesto formado únicamente por Te elemental.

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

- Realizar un estudio para establecer el mecanismo y los procesos involucrados en la reducción electroquímica del telurio y selenio.
- Realizar un estudio para identificar los mecanismos de nucleación y crecimiento involucrados en la reducción electroquímica del ion telurito y selenito.
- Estudiar en la electrodeposición a nivel laboratorio el efecto de la densidad de corriente, temperatura, el uso de aditivos sobre la morfología y adherencia del depósito.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguayo, S., Pérez, E. y Encinas, M.A., 1996. Recursos y alternativas de tratamiento para los minerales de telurio de Sonora. *Revista de Metalurgia*, 32(1): 33-39.
- Alekperov, A.I., 1974. Electrochemistry of Selenium and Tellurium. *Russian Chemical Reviews*, 43(4): 235.
- Baek, K., Kasem, N., Ciblak, A., Vesper, D., Padilla, I. y Alshawabkeh, A.N., 2013. Electrochemical Removal Of Selenate From Aqueous Solutions. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 215-216: 678-684.
- Bard, A.J., Parsons, R. y Jordan, J., 1985. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Taylor & Francis.
- Bard, A.J. y Faulkner, L.R., 2000. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- Carrazón, J.M.P. y Batanero, P.S., 1999. *Química electroanalítica: fundamentos y aplicaciones*. Síntesis.
- Habashi, F., 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, 3. WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2500 pp.
- Havezov, I. y Jordanov, N., 1974. Separation of tellurium(IV) by solvent extraction methods. *Talanta*, 21(10): 1013-1024.
- Jayasekera, S., Avraamides, J. y Ritchie, I.M., 1996. The electrochemical oxidation of gold telluride (AuTe₂) in perchloric acid solutions. *Electrochimica Acta*, 41(6): 879-885.
- Lansche, A.M. y Davidson, D.F., 1967. Selenium and tellurium, a materials survey. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines; [for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off.
- Lenher, V. y Kao, C.H., 1925. The separation of Selenium and Tellurium by sulfur dioxide in hydrochloric acid solution. *Journal of the American Chemical Society*, 47(3): 769-772.
- Leobardo, V.G.J., Salvador, A.S. y R, P.T.J., 2011. *Hidrometalurgia del Oro: Extracción por Solventes: Análisis y Selectividad del Extractante Base Guanidina para Iones Aurocianuro en Soluciones de Extracción por Solventes*. EAE.
- Marsden, J.O. y House, C.I., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Littleton, Colorado, USA.
- McPhail, D.C., 1995. Thermodynamic properties of aqueous tellurium species between 25 and 350°. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(5): 851-866.
- Perky, R., Browner, R.E., Dunnei, R. y Stoitis, N., 1999. Low pH cyanidation of gold. *Minerals Engineering*, 12(12): 1431-1440.

-
- Robles-Vega, A., Sanchez-Corrales, V.M. y Castillon-Barraza, F., 2009. Improved hydrometallurgical route for tellurium production. *Minerals & Metallurgical Processing*, 26(3): 169-173.
- Savva, N.E., Pal'yanova, G.A. y Byankin, M.A., 2012. The problem of genesis of gold and silver sulfides and selenides in the Kupol deposit (Chukotka, Russia). *Russian Geology and Geophysics*, 53(5): 457-466.
- Scholz, F., 2010. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, XXVII, 359 pp.
- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G. y Donard, O.F.X., 2001. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chemical Geology*, 171(3): 173-194.
- Watterson, J.R., Gott, G.B., Neuerburg, G.J., Lakin, H.W. y Cathrall, J.B., 1977. Tellurium, a guide to mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 8(1): 31-48.
- Zhang, J., Zhang, Y., Richmond, W. y Wang, H., 2010. Processing technologies for gold-tellurides ores. *International Journal of Mineral, Metallurgy and Materials*, 17(1): 1-10.