
RESUMEN

Esta Tesis Doctoral se centra en la recuperación mediante electrodeposición del Sb presente en un efluente residual proveniente de la metalurgia del cobre. El efluente en el que se basa este estudio se produce en el proceso de regeneración con ácido clorhídrico concentrado de las resinas de intercambio iónico de una de las subetapas del electro-refinado del cobre. Se trata de un electrolito ácido que contiene diversas impurezas, entre las que destacan, antimonio y bismuto, que son considerados materias primas críticas por la Unión Europea, debido al riesgo de suministro que presentan y a su importancia en la economía.

El objetivo de esta Tesis Doctoral es la recuperación del Sb y la reutilización del HCl. Para alcanzar ambos propósitos se ha estudiado el empleo de la electrodeposición como operación de separación para el tratamiento del efluente. Este proceso se ha investigado mediante técnicas electroquímicas, en particular, voltametría cíclica y de barrido lineal.

En primer lugar, se ha realizado el estudio con disoluciones sintéticas que emulan las características del efluente generado en las metalurgias chilenas. La caracterización electroquímica de la disolución de Sb en medio HCl ha permitido probar que la reducción del Sb(III) a Sb metálico está limitada por la transferencia de materia y que una concentración elevada de HCl favorece la recuperación electroquímica del Sb. Los ensayos de electrodeposición han puesto de manifiesto la relevancia de las reacciones secundarias, la reacción de evolución del hidrógeno (HER) y la generación de cloro, y su influencia negativa sobre la deposición de Sb. La HER tiene lugar en el cátodo y conlleva la generación de burbujas de hidrógeno a elevadas densidades de corriente, lo cual reduce la superficie útil del electrodo de trabajo e incluso causa el desprendimiento del depósito de Sb. Por su parte, la generación de cloro gas en el ánodo provoca la redisolución de los depósitos de Sb que se han desprendido a causa de la HER. Tras la realización de estos ensayos se ha concluido que se puede obtener un aumento en la tasa de recuperación de

Sb si se tienen mayores concentraciones del elemento en la disolución o si se mejoran las condiciones hidrodinámicas del proceso de electrodeposición.

Se ha analizado también cómo influye la presencia de Bi en la disolución sintética durante el proceso de electrodeposición del Sb. El potencial de reducción de ambos elementos es similar, lo que implica que la recuperación individual de Sb mediante electrodeposición sea compleja. No obstante, si se trabaja bajo condiciones en las que no se supere la densidad de corriente límite del sistema, se logra una elevada selectividad de electrodeposición hacia el Sb. A elevadas densidades de corriente, el proceso no presenta selectividad hacia ninguno de los elementos. Si la concentración de Bi en la disolución es superior a la de Sb, se produce la electrodeposición conjunta de ambos elementos pero, en contraposición, se logra un elevado valor de eficiencia de corriente, debido a que la influencia de la HER sobre el Bi no es tan fuerte como la que experimenta la deposición de Sb.

A continuación, se ha estudiado la aplicación de las técnicas previamente analizadas con un efluente real, facilitado por una empresa española. Se ha verificado que las conclusiones obtenidas con las disoluciones sintéticas son aplicables al efluente real. En particular, se ha confirmado que, al aumentar la densidad de corriente aplicada, la deposición de Sb se ve mermada debido a la relevancia del resto de reacciones que tienen lugar durante el proceso: la reducción de los demás elementos y la evolución del medio. Los depósitos obtenidos contienen algunos de los elementos presentes en el efluente real: Sb, Bi, As y Cu, siendo mayoritario el primero. Como resultado, se ha concluido que es posible purificar el HCl mediante la electrodeposición de los elementos contenidos en el electrolito.

Finalmente, se ha planteado la posibilidad de sustituir el HCl empleado como regenerante por un disolvente eutéctico profundo, debido a sus características, como una alta solubilidad de metales y su procedencia de fuentes renovables. En particular, la investigación se ha llevado a cabo con la oxalina, la cual se ha comprobado que presenta una elevada capacidad de disolución para el Sb y una amplia ventana de potencial que beneficiaría la aplicación de la técnica de electrodeposición para la recuperación del Sb captado durante el proceso de regeneración de las resinas.