



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Tesis Doctoral

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PARA LA
RECUPERACIÓN DE ANTIMONIO DE
EFLUENTES DEL ELECTRO-REFINADO DE
COBRE POR ELECTRODEPOSICIÓN

Lorena Hernández Pérez

Dirigida por:

Dra. Maria Teresa Montañés Sanjuan

Dr. Manuel César Martí Calatayud

Valencia, marzo 2024

Universitat Politècnica de València

Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**



**Estudio electroquímico para la recuperación de
antimonio de efluentes del electro-refinado de cobre
por electrodeposición**

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

Tesis Doctoral

Lorena Hernández Pérez

Dirigida por:

Dra. Maria Teresa Montañés Sanjuan

Dr. Manuel César Martí Calatayud

Valencia, marzo 2024

AGRADECIMIENTOS

Quería aprovechar estas líneas para dedicar unas palabras a las personas que directa o indirectamente han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral. En primer lugar, a mis directores, Tere y César, y a Valentín por su apoyo y dedicación durante todo este periodo. Gracias a Tere por recordar a sus antiguos alumnos y brindarme esta oportunidad; y, a César por su paciencia infinita y motivación contagiosa.

También quería mostrar mi gratitud al resto del equipo del Grupo IEC por su predisposición para ayudar, colaborar o resolver dudas siempre que lo he necesitado.

Me gustaría agradecer la financiación a la Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) (España) bajo el proyecto PCI2019-103535, gracias al cual he podido desarrollar la presente Tesis Doctoral, y a FEDER Una manera de hacer Europa.

Muchas gracias a mi familia por todo el apoyo y cariño que todos y cada uno de ellos me ha dado, en esta etapa y siempre. En especial, a mi madre y a mi padre, por todo el esfuerzo que han hecho para que llegue hasta aquí, por los valores que me han enseñado y por confiar siempre en mí. Gracias a Sergio por ser mi compañero de viaje y apoyo incondicional.

Por último, pero no menos importante, a mis compañeros de laboratorio, que han sido un componente fundamental en este proceso. A las personas que me han acompañado desde el principio, las que han cambiado su rumbo y las que han llegado al final: gracias por hacer este camino más fácil.

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.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis focuses on the recovery by electrodeposition of Sb present in an effluent from the copper metallurgy. The effluent on which this study is based is generated during the regeneration with concentrated hydrochloric acid of the ion exchange resins used in one of the sub-stages of copper electro-refining. It is an acid electrolyte containing several impurities, among them, antimony and bismuth, which are considered critical raw materials by the European Union due to their supply risk and economic relevance.

The aim of this Doctoral Thesis is the recovery of Sb and reuse of HCl. To achieve both objectives, electrodeposition has been studied as a separation operation for the treatment of the effluent. This operation has been investigated through electrochemical techniques, primarily, cyclic and linear sweep voltammetry.

First, the study has been conducted with synthetic solutions emulating the effluent generated in the Chilean metallurgy industries. The electrochemical characterization of the Sb solution in the HCl medium has shown that, mass-transfer limits the reduction of Sb(III) to metallic Sb and a high HCl concentration favors the electrochemical recovery of Sb. From the electrodeposition tests the relevance and negative influence on Sb deposition of the secondary reactions, the hydrogen evolution reaction (HER) and the chlorine generation, has been proven. The HER occurs at the cathode and involves the generation of hydrogen bubbles at high current densities, which decrease the effective surface area of the working electrode and even cause the detachment of the Sb deposits. The chlorine generation at the anode leads to the redissolution of the Sb deposits detached by the HER. After conducting these experiments, it has been concluded that it is possible to increase the Sb recovery rate, if higher concentrations of this element are present in the solution or the hydrodynamic conditions of the electrodeposition process are improved.

The influence of the presence of Bi in the synthetic solution on the Sb electrodeposition has also been investigated. The reduction potential of both elements is similar, implying that the individual recovery of Sb by electrodeposition is challenging. However, if the operating conditions do not imply exceeding the limiting current density of the system, a high electrodeposition selectivity towards Sb is achieved. At high current densities, the process is not selective towards any of the elements. If the concentration of Bi in the solution is higher than that of Sb, the simultaneous electrodeposition of both elements takes place, but, on the contrary, a high value of current efficiency is obtained because the influence of the HER on Bi reduction is not as significant as that on Sb deposition.

The application of the previously analyzed techniques has been studied with a real effluent, that was provided by a Spanish company. It has been proven that the conclusions obtained with the synthetic solutions can be applied to a real effluent. It has been confirmed that, as the applied current density increases, the Sb deposition worsens due to the relevance of the other reactions that take place during the process: the reduction of the other elements and the evolution of the medium. The deposits obtained contain some elements present in the real effluent: Sb, Bi, As and Cu, the most significant being the first. From this study, it has been concluded that purifying the HCl by removing the elements contained in the electrolyte via electrodeposition is possible.

Finally, the possibility of replacing the HCl used as a regenerant with a deep eutectic solvent has been considered based on their properties, among which are a high solubility of metals and their synthesis from renewable sources. In particular, the research has been carried out with oxaline, which presents a high dissolution capacity for Sb and a wide potential window that would benefit the application of the electrodeposition technique to recover Sb captured during the resins regeneration process.

RESUM

Esta Tesi Doctoral se centra en la recuperació mitjançant electrodeposició del Sb present en un efluent residual provinent de la metal·lúrgia del coure. L'efluent en què es basa este estudi es produïx en el procés de regeneració amb àcid clorhídric concentrat de les resines d'intercanvi iònic d'una de les subetapes de l'electro-refinat del coure. Es tracta d'un electròlit àcid que conté diverses impureses, entre les quals destaquen, antimoni i bismut, que són considerats matèries primeres crítiques per la Unió Europea, a causa del risc de subministrament que presenten i a la seua importància en l'economia.

L'objectiu d'esta Tesi Doctoral és la recuperació del Sb i la reutilització de l'HCl. Per assolir aquests dos propòsits s'ha estudiat l'ús de l'electrodeposició com a operació de separació per al tractament de l'efluent. Este procés s'ha investigat mitjançant tècniques electroquímiques, en particular, voltametria cíclica i de rastreig lineal.

En primer lloc, s'ha realitzat l'estudi amb dissolucions sintètiques que emulen les característiques de l'efluent generat a les metal·lúrgies xilenes. La caracterització electroquímica de la dissolució de Sb en medi HCl ha permès provar que la reducció del Sb(III) a Sb metàl·lic està limitada per la transferència de matèria i que una concentració elevada de HCl afavorix la recuperació electroquímica del Sb. Els assajos d'electrodeposició han posat de manifest la rellevància de les reaccions secundàries, la reacció d'evolució de l'hidrogen (HER) i la generació de clor, i la seua influència negativa sobre la deposició de Sb. La HER té lloc al càtode i comporta la generació de bombolles d'hidrogen a elevades densitats de corrent, la qual cosa reduïx la superfície útil de l'elèctrode de treball i fins i tot causa el despreniment del depòsit de Sb. Per la seua banda, la generació de clor gas a l'ànode provoca la redissolució dels depòsits de Sb que s'han després a causa de la HER. Després de la realització d'estos assajos s'ha conclòs que es pot obtindre un augment en la taxa de recuperació de Sb si es tenen majors concentracions

de l'element en la dissolució o si es milloren les condicions hidrodinàmiques del procés d'electrodeposició.

S'ha analitzat també com influïx la presència de Bi en la dissolució sintètica durant el procés d'electrodeposició del Sb. El potencial de reducció dels dos elements és similar, la qual cosa implica que la recuperació individual de Sb mitjançant electrodeposició siga complexa. No obstant això, si es treballa sota condicions en què no se supere la densitat de corrent límit del sistema, s'aconsegueix una elevada selectivitat d'electrodeposició cap al Sb. A elevades densitats de corrent, el procés no presenta selectivitat cap a ningun dels elements. Si la concentració de Bi en la dissolució és superior a la de Sb, es produïx l'electrodeposició conjunta d'ambdós elements però, en contraposició, s'aconsegueix un elevat valor d'eficiència de corrent, pel fet que la influència de la HER sobre el Bi no és tan forta com la que experimenta la deposició de Sb.

A continuació, s'ha estudiat l'aplicació de les tècniques prèviament analitzades amb un efluent real, facilitat per una empresa espanyola. S'ha verificat que les conclusions obtingudes amb les dissolucions sintètiques són aplicables al efluent real. En particular, s'ha confirmat que, en augmentar la densitat de corrent aplicada, la deposició de Sb es veu minvada a causa de la rellevància de la resta de reaccions que tenen lloc durant el procés: la reducció dels altres elements i l'evolució del medi. Els depòsits obtinguts contenen alguns dels elements presents en el efluent real: Sb, Bi, As i Cu, sent majoritari el primer. Com a resultat, s'ha conclòs que és possible purificar l'HCl mitjançant l'electrodeposició dels elements continguts en l'electròlit.

Finalment, s'ha plantejat la possibilitat de substituir l'HCl emprat com regenerant per un dissolvent eutèctic profund, a causa de les seues característiques, com una alta solubilitat de metalls i la seua procedència de fonts renovables. En particular, la investigació s'ha dut a terme amb l'oxalina, la qual s'ha comprovat que presenta una elevada capacitat de dissolució per al Sb i una àmplia finestra de potencial que beneficiaria l'aplicació de la tècnica d'electrodeposició per a la recuperació del Sb captat durant el procés de regeneració de les resines.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

- **Hernández-Pérez, L.**; Carrillo-Abad, J.; Ortega, E.M.; Pérez-Herranz, V.; Montañés, M.T.; Martí-Calatayud, M.C. “Voltammetric and electrodeposition study for the recovery of antimony from effluents generated in the copper electrorefining process”. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 11 (1), 109139 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109139>
- **Hernández-Pérez, L.**; Martí-Calatayud, M.C.; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V. “Interplay between forced convection and electroconvection during the overlimiting ion transport through anion-exchange membranes: A Fourier transform analysis of membrane voltage drops”. **Membranes** 13 (3), 363 (2023).
<https://doi.org/10.3390/membranes13030363>
- **Hernández-Pérez, L.**; Carrillo-Abad, J.; Pérez-Herranz, V.; Montañés, M.T.; Martí-Calatayud, M.C. “Effluents from the copper electrorefining as a secondary source of antimony: Role of mass transfer on the recovery by electrodeposition”. **Desalination** 549, 116322 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116322>
- Martí-Calatayud, M.C.; **Hernández-Pérez, L.**; Bernardes-Moura, A.; Rodrigues M.A.S.; Cifuentes, G.; Riveros, G.; Pérez-Herranz, V. “Application of the electro-electrodialysis technology in the copper mineral processing industry: Recovery of antimony from mining tailings and recycling of the regenerated solution media”. **Materials Proceedings** 15 (1), 48 (2023).
<https://doi.org/10.3390/materproc2023015048>

- **Hernández-Pérez, L.**; Muñoz-Pérez, A.; Ortega, E.M.; Pérez-Herranz, V.; Montañés, M.T.; Martí-Calatayud, M.C. “Increasing the sustainability of copper electrorefining: Selective electrodeposition of antimony in the presence of bismuth from highly concentrated hydrochloric acid effluents”. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 12 (2), 112005 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112005>

PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

- **Hernández-Pérez, L.**; Martí-Calatayud, M.C.; Carrillo-Abad, J.; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V. “Electrochemical study on the recovery of Sb by electrodeposition from highly concentrated HCl solutions generated in the copper metallurgical industry”. 29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry 2021. *Online*.
 ☞ **Best poster award** in the 29th Topical Meeting of the ISE.
- Martí-Calatayud, M.C.; **Hernández-Pérez, L.**; Carrillo-Abad, J.; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V. “Electrochemical study of Bismuth recovery coming from highly concentrated HCl solutions”. Symposium of the Spanish Royal Society of Chemistry 2021. *Online*.
- **Hernández-Pérez, L.**; Martí-Calatayud, M.C.; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V. “Electrorecovery of bismuth from a copper waste effluent: an initial approach”. 6th Symposium on Circular Economy and Urban Mining (SUM 2022) (ISSN 9788862650274). Capri, Italy.
- **Hernández-Pérez, L.**; Montañés, M.T.; Martí-Calatayud, M.C.; Pérez-Herranz, V. “Preliminary study about the recovery of Bi from effluent wastes generated in the copper production”. 26th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2022). Prague, Czech Republic.
- **Hernández-Pérez, L.**; Montañés, M.T.; Martí-Calatayud, M.C.; Pérez-Herranz, V. “Electrochemical recovery of Sb from a waste effluent

generated in the copper production industry". 26th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2022). Prague, Czech Republic.

- Martí-Calatayud, M.C.; **Hernández-Pérez, L.**; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V. "Recovery of antimony by electrodeposition from highly concentrated HCl solutions". XXXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ 2022) (ISSN 978-84-09-42159-6). Granada, Spain.
- **Hernández-Pérez, L.**; Muñoz-Pérez, A.; Martí-Calatayud, M.C.; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V. "Recuperación por electrodeposición del Sb y Bi presentes en efluentes provenientes del proceso de electrorefinado del cobre". XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ) 2023. Ciudad Real, Spain.
- Martí-Calatayud, M.C.; **Hernández-Pérez, L.**; Bernardes-Moura, A.; Rodrigues M.A.S.; Cifuentes, G.; Riveros, G.; Pérez-Herranz, V. "Electro-electrodialysis technology on the copper electrorefining operation for the recovery of antimony and recycling of the solution media". 2nd International Conference on Raw Materials and Circular Economy (RawMat 2023). Athens, Greece.
- **Hernández-Pérez, L.**; Pérez-Herranz, V.; Martí-Calatayud, M.C.; Montañés, M.T. "Electrochemical recovery of Sb and Bi from elution solutions of ion-exchange resins used in the copper electrorefining industry". 14th European Congress of Chemical Engineering and 7th European Congress of Applied Biotechnology (ECCE-ECAB 2023). Berlin, Germany.

ÍNDICE

Resumen	V
Abstract	VII
Resum	IX
Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral	XI

Capítulo 1. Introducción

1.1. Materias primas críticas: antimonio.....	3
1.1.1. Aplicaciones del antimonio	4
1.1.2. Producción primaria	5
1.1.3. Recuperación de fuentes secundarias.....	8
1.2. Metalurgia del cobre	10
1.3. Efluente residual objeto de la investigación	14
1.3.1. Características del efluente	14
1.3.2. Estado del arte del tratamiento del efluente.....	17
1.4. Técnicas para la recuperación de metales	18
1.4.1. Técnicas fisicoquímicas	18
1.4.2. Técnicas electroquímicas	19
1.5. Uso de disolventes alternativos	23
1.6. Bibliografía.....	30

Capítulo 2. Objetivos

2.1. Objetivos de la Tesis Doctoral	45
2.2. Relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible.....	46
2.3. Estructura de la Tesis Doctoral.....	47

Capítulo 3. Técnicas instrumentales

3.1. Fundamentos teóricos.....	53
3.2. Caracterización electroquímica	55
3.2.1. Voltametría.....	55
3.2.2. Voltametría cíclica	56
3.2.2.1. Proceso reversible.....	60
3.2.2.2. Proceso irreversible	61
3.2.3. Voltametría lineal	62
3.3. Electrodeposición.....	64
3.4. Microscopía electrónica de barrido	69
3.5. Espectroscopía de absorción atómica.....	70
3.6. Bibliografía.....	72

Capítulo 4. Procedimiento experimental

4.1. Disolución problema	77
4.2. Efluente real	83
4.3. Montajes experimentales.....	84
4.3.1. Celdas electroquímicas.....	84
4.3.1.1. Celda estática de tres electrodos.....	85

4.3.1.2.	Celda estándar de tres electrodos con el electrodo de disco rotatorio	86
4.3.2.	Reactores electroquímicos	87
4.3.2.1.	Reactor de compartimento único.....	88
4.3.2.2.	Reactor de doble compartimento.....	89
4.3.2.3.	Reactor de triple compartimento	90
4.4.	Tipos de ensayo y condiciones aplicadas.....	92
4.4.1.	Caracterización electroquímica	93
4.4.1.1.	Voltametrías cíclicas	93
4.4.1.2.	Voltametrías lineales	95
4.4.2.	Electrodeposición	96
4.4.2.1.	Electrodeposición de corta duración	97
4.4.2.2.	Electrodeposición de larga duración	98
4.5.	Análisis de muestras.....	102
4.5.1.	Microscopía electrónica de barrido.....	102
4.5.2.	Espectroscopía de absorción atómica	103
4.5.3.	Método de Mohr	105
4.6.	Ensayos con disolvente eutéctico profundo.....	106
4.6.1.	Síntesis de oxalina	106
4.6.2.	Medida de la viscosidad	107
4.6.3.	Caracterización electroquímica	109
4.7.	Bibliografía.....	113

Capítulo 5. Resultados

5.1. Estudio voltamétrico y de electrodeposición para la recuperación de antimonio	117
5.1.1. Estudio electroquímico empleando la celda estática.....	117
5.1.2. Estudio electroquímico empleando la celda estándar con el electrodo de disco rotatorio.....	130
5.1.3. Ensayos de electrodeposición	134
5.1.4. Conclusiones.....	142
5.2. Influencia de la transferencia de materia en la recuperación de antimonio por electrodeposición.....	144
5.2.1. Caracterización electroquímica del sistema.....	144
5.2.2. Electrodeposición potenciostática.....	149
5.2.3. Electrodeposición galvanostática	153
5.2.3.1. Efecto de la agitación.....	158
5.2.3.2. Efecto de la concentración de antimonio.....	163
5.2.3.3. Efecto de la concentración de ácido clorhídrico.....	166
5.2.3.4. Efecto de la formación de cloro gaseoso.....	168
5.2.3.5. Análisis de la eficiencia de corriente y el consumo específico de energía.....	170
5.2.4. Conclusiones.....	173
5.3. Selectividad del proceso de electrodeposición hacia el antimonio y el bismuto.....	175
5.3.1. Estudio voltamétrico	176
5.3.2. Electrodeposición potenciostática con la composición de referencia del efluente.....	181
5.3.3. Electrodeposición galvanostática con la composición de referencia del efluente.....	183

5.3.4.	Electrodeposición galvanostática con diferentes relaciones de concentración entre antimonio y bismuto.....	189
5.3.5.	Conclusiones.....	202
5.4.	Electrodeposición con un efluente real	204
5.4.1.	Caracterización electroquímica del sistema.....	204
5.4.2.	Electrodeposiciones de corta duración	209
5.4.3.	Electrodeposiciones de larga duración.....	214
5.4.3.1.	Reactor de triple compartimento	216
5.4.3.2.	Reactor de compartimento único.....	219
5.4.3.3.	Análisis de la eficiencia de corriente.....	222
5.4.4.	Conclusiones.....	224
5.5.	Uso de disolventes eutécticos profundos.....	227
5.5.1.	Solubilidad del antimonio en oxalina.....	227
5.5.2.	Viscosidad	228
5.5.3.	Estudio voltamétrico	229
5.5.3.1.	Comparación con el electrolito de ácido clorhídrico ...	235
5.5.4.	Conclusiones.....	238
5.6.	Bibliografía.....	240

Capítulo 6. Conclusiones

6.1.	Conclusiones.....	251
6.1.1.	Estudio voltamétrico y de electrodeposición para la recuperación de antimonio	251
6.1.2.	Influencia de la transferencia de materia en la recuperación de antimonio por electrodeposición	253
6.1.3.	Selectividad del proceso de electrodeposición hacia el antimonio y el bismuto.....	255

6.1.4.	Electrodeposición con un efluente real.....	257
6.1.5.	Uso de disolventes eutécticos profundos.....	258

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

A lo largo del presente capítulo se introduce la problemática actual del antimonio, como materia prima crítica, y el problema de generación de residuos en la minería del cobre, así como la relación existente entre ambos. La mitigación de ambas problemáticas se establece como la finalidad principal de la presente Tesis Doctoral.

1.1. MATERIAS PRIMAS CRÍTICAS: ANTIMONIO

La Unión Europea clasifica como críticas una serie de materias primas con alto riesgo de suministro y consideradas cruciales para la economía. El primer listado de materias primas críticas (*Critical Raw Materials*) de la Comisión Europea se publicó en el año 2011. Debido a la variabilidad continua de los umbrales de riesgo para los diferentes elementos (Fig. 1. 1), se han publicado varias actualizaciones de la lista. Entre las diferentes materias enumeradas se encuentran elementos como el antimonio y el bismuto [1]. Desde 2018, Estados Unidos también tiene una lista de minerales críticos (*List of Critical Minerals*)[2], la cual contiene aquellos minerales con limitada disponibilidad y que son fundamentales para la seguridad nacional, la economía y el desarrollo de energías renovables e infraestructuras [3]. Entre los diferentes minerales enumerados también se incluyen el antimonio y el bismuto. En estos listados se subraya la urgencia de obtener estos materiales de fuentes secundarias, ya sea mediante el reciclado de productos o su recuperación a partir de residuos. Esta necesidad se ve agravada debido a que la obtención primaria de estas materias está focalizada en unos pocos países.

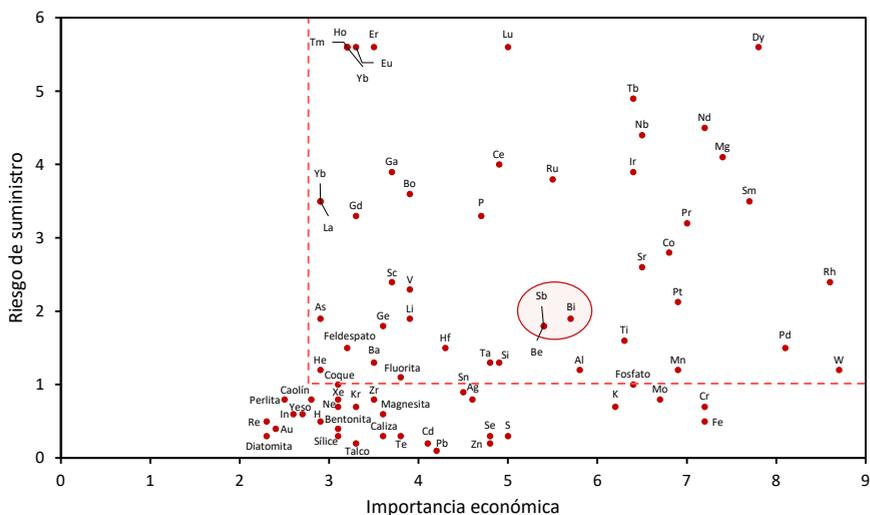


Fig. 1. 1. Evaluación de los umbrales de riesgo de las materias primas para la UE. Se consideran críticas si el valor del riesgo de suministro es mayor o igual a 1.0 y la importancia económica superior o igual a 2.8. Adaptado de European Commission, 2023 [1].

1.1.1. APLICACIONES DEL ANTIMONIO

El antimonio y sus compuestos se emplean en múltiples aplicaciones industriales y comerciales. El antimonio metálico se utiliza principalmente como aleación para incrementar la dureza y la resistencia a la oxidación de otros metales, generalmente plomo y estaño. Estas aleaciones se destinan a baterías de plomo-ácido, municiones, rodamientos o diodos, entre otras aplicaciones [4]. El trióxido de antimonio es el compuesto más versátil; se utiliza como retardante de llama o como catalizador en la producción de plástico polietileno tereftalato [6, 7]. En 2023, la Unión Europea publicó un estudio de las potenciales vulnerabilidades y dependencias de quince tecnologías en los siguientes cinco sectores que son estratégicos para la economía: energías renovables, movilidad eléctrica, industria de alto consumo energético, tecnologías de la información y la comunicación (TIC), y sector aeroespacial y de defensa [7]. El antimonio es considerado una materia prima crítica fundamental en siete de las quince tecnologías

analizadas: energía solar fotovoltaica, redes de transmisión de datos, almacenamiento de datos y servidores, *smartphones*, tabletas y ordenadores portátiles, robótica, drones, y lanzaderas y satélites espaciales. El uso más extendido del antimonio en estas tecnologías es como trióxido para compuestos ignífugos en la fabricación de placas de circuito impreso. También se ha aumentado el uso del antimonio en semiconductores como dopante y se emplea en cristales y cerámicas para dispositivos ópticos.

1.1.2. PRODUCCIÓN PRIMARIA

Los yacimientos de antimonio presentan una concentración reducida del elemento, que varía entre un 0.1 y un 2 % en peso [8,9], lo cual dificulta su obtención; además, el antimonio raramente se encuentra en su forma elemental [10]. Las reservas de antimonio son limitadas, de aproximadamente 1.8 millones de toneladas métricas en el año 2022, distribuidas por países como se indica en la Fig. 1. 2 [11]. Al igual que ocurre con las principales reservas de minerales de antimonio, la producción primaria también se focaliza en unos pocos países; por ejemplo, China fue el principal país productor en 2022, abarcando el 55 % de la producción mundial total [11].

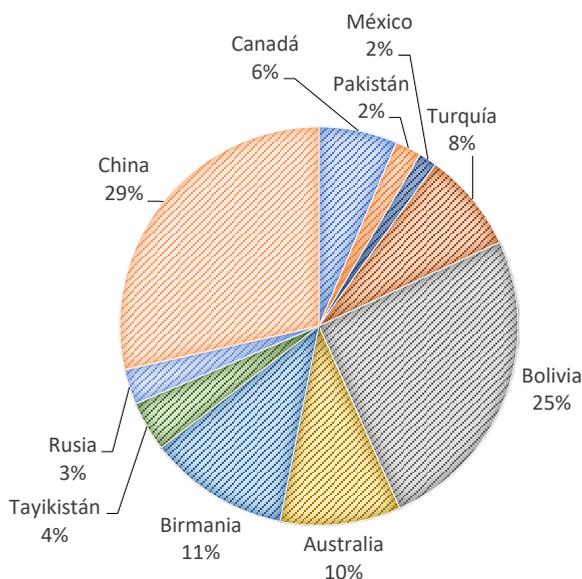


Fig. 1. 2. Reservas de minerales de antimonio distribuidas por países con datos del año 2022. Fuente: USGS, 2023 [11].

La producción primaria de antimonio puede llevarse a cabo mediante métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos; en la Fig. 1. 3 se muestra un esquema de los diferentes métodos de obtención [12]. La pirometalurgia ha sido, globalmente, el principal proceso empleado para la extracción de antimonio, pero solo es adecuada para minerales con un contenido de antimonio superior al 5 % [13]. El tipo de técnica aplicada depende de la riqueza en antimonio de los minerales procesados. Si el contenido en antimonio es inferior al 25 %, el mineral se volatiliza obteniendo como producto final trióxido de antimonio (Sb_2O_3) [14]. La volatilización requiere un elevado consumo energético debido a que es necesario alcanzar temperaturas de 1000 °C para que el azufre contenido en el mineral se queme. El procedimiento es similar para los minerales o residuos generados en otros procesos que presentan un contenido de antimonio entre un 25 y un 40 %, pues estos son fundidos en altos hornos a temperaturas de 1300-1400 °C. De este proceso se obtiene antimonio metálico, dióxido de azufre y escoria. Los minerales con alta riqueza en antimonio (45-60 %) pueden

procesarse por dos métodos diferentes, licuación y/o precipitación por hierro. El proceso de licuado presenta baja eficiencia de separación; además, para obtener antimonio metálico es necesario que el producto obtenido se someta posteriormente al proceso de precipitación por hierro.

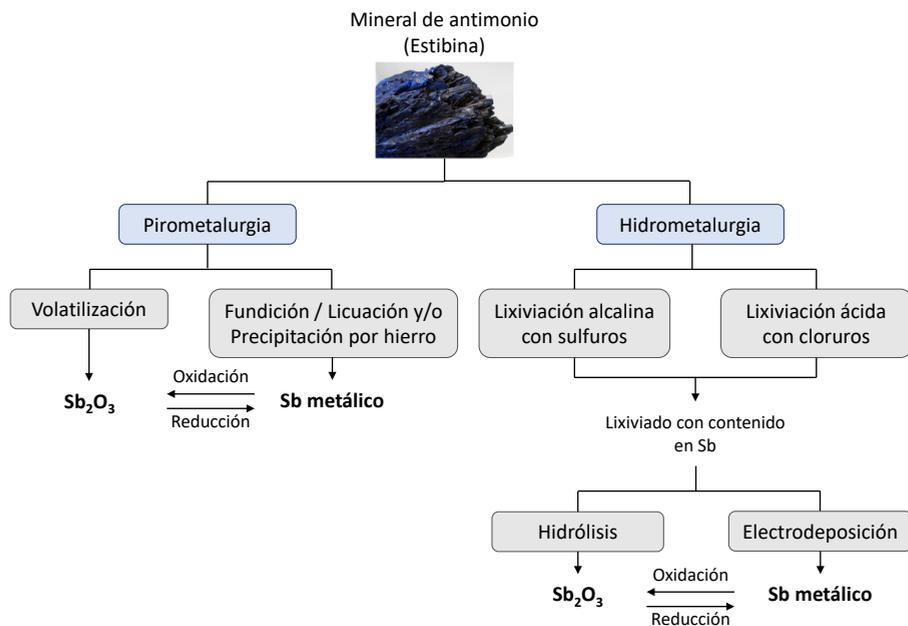


Fig. 1. 3. Esquema de la producción primaria de antimonio.

Fuente: Dupont et al., 2016 [15].

Los métodos hidrometalúrgicos pueden emplearse tanto para materiales que solo contengan antimonio como para aquellos que presenten diversos metales [12]. Estos métodos consisten en dos etapas consecutivas: lixiviación seguida de electrodeposición o hidrólisis. Para la lixiviación es necesario el uso de reactivos, destacando el empleo de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio debido a su elevada selectividad hacia el antimonio, mientras que la utilización de ácido clorhídrico es menos frecuente debido a los problemas de corrosión que genera [15]. Finalmente, tras la etapa de electrodeposición se obtienen cátodos metálicos de antimonio con una pureza,

aproximadamente, del 99.5 %. Si, por el contrario, la última etapa es la hidrólisis, el producto final es trióxido de antimonio.

Los métodos pirometalúrgicos requieren un elevado consumo de energía y presentan graves problemas medioambientales debido a la contaminación por dióxido de azufre y metales pesados [13]. Además, durante el proceso de producción primaria de antimonio se generan diversos residuos que, en muchos países, son almacenados o depositados en vertederos, provocando contaminación por metales en las zonas próximas a las minas e industrias [15]. En cuanto a los métodos hidrometalúrgicos, estos son más sostenibles, pero presentan diversos inconvenientes como la necesidad de añadir reactivos, la dificultad de separar el antimonio del resto de elementos presentes en el lixiviado o la baja eficiencia de corriente del proceso de electrodeposición o electrólisis [16,17].

1.1.3. RECUPERACIÓN DE FUENTES SECUNDARIAS

Debido a las características e inconvenientes de la producción primaria y a la sectorización que existe de la misma, se pone de manifiesto la importancia de obtener antimonio de fuentes secundarias. La producción secundaria de antimonio consiste en el reciclado de productos o materiales que lo contienen o en su recuperación a partir de residuos industriales. Un reciente estudio, publicado por Rosario-Beltré et al. [18], apunta a las instalaciones de residuos mineros en desuso con las que cuenta España como una fuente secundaria para la recuperación de materias primas críticas, entre ellas el antimonio. En Chile, Araya et al. [19] también destacan el potencial de los residuos mineros como fuente secundaria de materias primas críticas, por ejemplo, de antimonio.

Actualmente, el potencial global de reciclado del antimonio contenido en productos al final de su vida útil o productos fuera de uso alcanza el 55 %, pero tan solo se recupera el 20 % [20]. En Estados Unidos la mayor parte del antimonio secundario se recupera en la fundición de plomo en forma de plomo antimonial, generado mayoritariamente por la industria de baterías de plomo ácido y consumido posteriormente por ésta [11,21]. Esta fuente

secundaria ha sido objeto de algunas investigaciones; por ejemplo, Bergmann y Koparal [22] estudiaron la recuperación del antimonio presente en baterías agotadas, así como el reciclado de estas mediante técnicas electroquímicas.

Como se ha comentado anteriormente, entre las aplicaciones más extendidas del antimonio se encuentra su empleo como retardante de llama o como catalizador en la fabricación de plásticos. En estos productos, la concentración de antimonio es muy baja, por lo que su recuperación a partir de plásticos es limitada [6]. Varios procesos industriales generan residuos con contenido en antimonio, como son la producción primaria de antimonio, oro, estaño, plomo o cobre [4,15]. Entre los diferentes tipos de residuos metalúrgicos se producen escorias, polvo o efluentes líquidos. A lo largo de los últimos años, se han llevado a cabo diferentes estudios enfocados en la recuperación del antimonio presente en estos residuos. Por ejemplo, Cao et al. [23] diseñaron un tratamiento para recuperar el antimonio presente en el fango resultante de la electrólisis del plomo; combinando lixiviación y destilación, lograron recuperar el 95 % del antimonio presente en forma de tricloruro de antimonio.

Al inicio del presente apartado se ha mencionado al bismuto como una de las materias primas también consideradas como críticas. Al igual que en el caso del antimonio, el principal país productor de bismuto es China, cubriendo el 80 % de la producción mundial en 2022. Las aplicaciones del bismuto son diversas, abarcando múltiples campos como el de la cosmética, la industria farmacéutica o las aplicaciones metalúrgicas [11].

La extracción de cobre de minerales y su posterior electro-refinado es uno de los procesos industriales donde la presencia de antimonio y bismuto como materiales secundarios es más notable [24]. Generalmente, el antimonio y el bismuto están presentes en los minerales de cobre en forma de impurezas [15]. Estas impurezas causan problemas durante el proceso de electro-refinado, ya que terminan también en forma de impurezas en el producto final, afectando a su calidad. Además, los efluentes generados durante este proceso requieren ser tratados para su posterior reutilización o vertido.

A continuación, se describirá el proceso de obtención del cobre, así como el origen y características del efluente residual objeto de investigación en la presente Tesis Doctoral.

1.2. METALURGIA DEL COBRE

La metalurgia del cobre consiste en el tratamiento de minerales de cobre para la obtención de cobre metálico o aleaciones. La presencia de impurezas en los minerales de cobre es cada vez mayor debido a la extracción intensiva de los mismos a lo largo de los años; algunas de estas impurezas son elementos valiosos como antimonio, bismuto, hierro, plomo o arsénico [25,26]. Dentro del proceso de producción del cobre es necesario eliminar estas impurezas debido a que causan problemas durante el proceso de electro-refinado [27]. Además, el antimonio suele considerarse un elemento penalizador en los concentrados de cobre debido a que incrementa los costes de los procesos de fundición y refinado [4].

En función del origen de los minerales, la producción de cobre se lleva a cabo mediante dos procesos diferenciados: la hidrometalurgia, la cual se emplea con óxidos de cobre y minerales mixtos, y la pirometalurgia, que se usa con minerales de sulfuro de cobre [28]. En el proceso hidrometalúrgico se lleva a cabo la lixiviación de los minerales con ácido sulfúrico, y el producto resultante se somete a una extracción con disolventes, obteniendo así una disolución concentrada de cobre que posteriormente se procesa mediante electrodeposición para obtener planchas de este metal. El cobre obtenido en Chile, en el cual se basa el efluente residual objeto de la presente Tesis Doctoral, procede principalmente de sulfuros de cobre [29], por lo que el procedimiento aplicado para su obtención es la pirometalurgia. En el método pirometalúrgico, en primer lugar, se procesan los minerales mediante molienda y trituración, para después concentrar el mineral mediante flotación, filtración y secado, obteniéndose así un concentrado de cobre [30]. El concentrado de cobre es transformado por fundición, produciendo planchas de cobre con una pureza del 99.5% (Fig. 1. 4). Las planchas obtenidas con ambos procesos contienen impurezas, entre las que se incluye

el antimonio, por lo que se requiere de un proceso de electro-refinado en el que dichas planchas se usan como ánodos para producir cátodos de cobre de mayor pureza [31] (Fig. 1. 5). Así pues, tanto en el proceso hidrometalúrgico como en el pirometalúrgico, tras la obtención del metal, es necesaria una etapa de electro-refinado para producir cobre de alta pureza, 99.99 % (ver diagrama de la Fig. 1. 6).



Fundición



Planchas de cobre

Fig. 1. 4. Imagen de la etapa de fundición y de las planchas de cobre obtenidas en un proceso pirometalúrgico. Fuente: Codelco Chile.



Electro-refinado



Cátodos de cobre

Fig. 1. 5. Imagen de la etapa de electro-refinado y de los cátodos de cobre obtenidos en un proceso pirometalúrgico. Fuente: Codelco Chile.

El proceso de electro-refinado consiste en una electrólisis en la que se emplea ácido sulfúrico como electrolito; como resultado de esta etapa se obtienen dos productos: el cátodo de cobre y el electrolito, en el cual se encuentran disueltas las impurezas de las planchas usadas como ánodo. En

el año 2022, la empresa Codelco generó 39270 toneladas de este efluente [32]. En la Tabla 1. 1 se recogen las composiciones típicas del electrolito tras obtener los cátodos de cobre presentadas en diversos estudios. En los diferentes electrolitos que se presentan, el principal elemento es el cobre y las impurezas que contiene varían en función del origen de este, destacando en todos ellos la presencia de arsénico, en una elevada concentración, y la de antimonio, en concentraciones inferiores.

Tabla 1. 1. Composición del electrolito resultante del electro-refinado de cobre.

Composición	Electrolito 1 [27]	Electrolito 2 [33,34]	Electrolito 3 [35]	Electrolito 4 [35]
Cu (mM)	717.59	62	716	78.68
Sb (mM)	3.61	1.81	4.76	4.93
Bi (mM)	-	-	2.87	0-23.9
As (mM)	282.9	130.3	85	66.7
Fe (mM)	-	3	-	-
Ni (mM)	-	-	310	0-306.7
H ₂ SO ₄ (M)	1.63	2.2	2.1	2

Durante el proceso de electro-refinado, las impurezas de arsénico, antimonio y bismuto contenidas en el ánodo se disuelven junto con el cobre debido a que los potenciales estándar de reducción de los cuatro elementos son similares [36]. La acumulación de impurezas en el electrolito genera diversos problemas, afectando a la calidad del producto final [37] o pasivando los ánodos [27]. Una de las técnicas más empleadas para controlar las impurezas en el electro-refinado consiste en mantener en el electrolito una relación constante de concentraciones entre arsénico, antimonio y bismuto que favorezca la coprecipitación homogénea de los elementos [38]. Adicionalmente a esta técnica se están investigando posibles alternativas; por ejemplo, Verbruggen et al. [39] sugieren mantener una relación molar de cobre y antimonio constante que ralentice la deposición de antimonio y así evitar la presencia de este elemento en el cátodo.

Inicialmente, como método de purificación del electrolito se empleaba una celda donde se electrodepositaba el cobre y las impurezas y, posteriormente, el depósito catódico era procesado mediante pirometalurgia para recuperar el cobre [40]. Este método de regeneración consumía aproximadamente el 15 % de la energía de la planta de electro-refinado. Como alternativa a esta técnica, surgieron los procesos de intercambio iónico en los que el electrolito resultante se hace pasar a través de resinas de intercambio iónico que retienen mejor las impurezas y permiten la reutilización del ácido sulfúrico como electrolito en el proceso de electro-refinado [29,41]. Esta técnica requiere de la regeneración de las resinas debido a que, tras varios ciclos de trabajo, estas resinas se saturan cuando se alcanza su capacidad máxima de intercambio iónico. Para este cometido se realiza un lavado con ácido clorhídrico altamente concentrado, obteniendo un efluente residual que contiene el ácido y los metales retenidos por las resinas, principalmente, el antimonio, como se justificará más adelante. Dicho efluente residual es el tomado como referencia para elaborar la disolución problema de la presente Tesis Doctoral. Moats et al. [24] resaltaron la necesidad de investigar sobre el tratamiento de este efluente para convertirlo en una fuente comerciable de antimonio y bismuto. Tal y como se muestra en la Fig. 1. 6, se plantea una etapa de electrodeposición para su tratamiento con el objetivo de recuperar el antimonio en forma metálica. La recuperación del antimonio presente en el efluente permitirá reutilizar el ácido clorhídrico en la regeneración de las resinas, reduciendo así los costes de producción, ya que la adquisición del ácido es uno de los mayores componentes de los costes de operación [40].

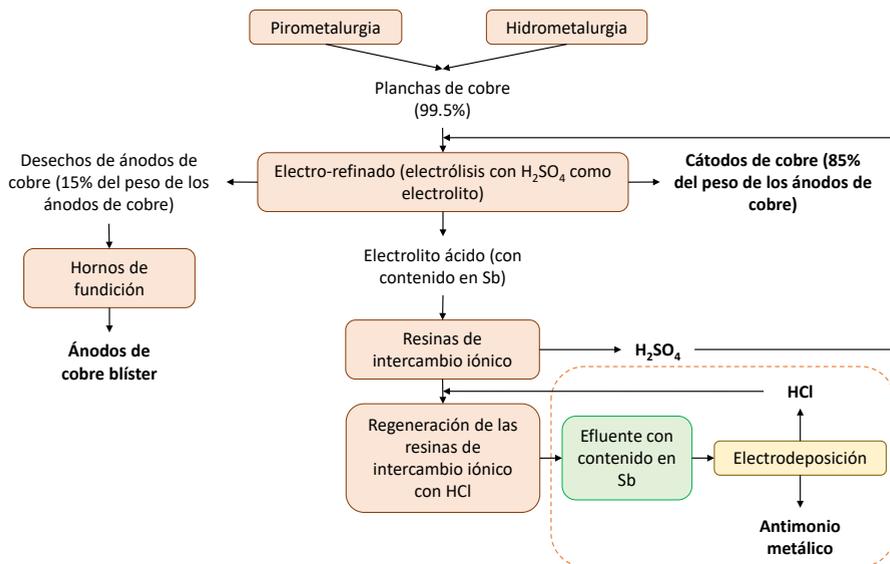


Fig. 1. 6. Diagrama de flujo del proceso de electro-refinado del cobre incluyendo las etapas posteriores para la recuperación de antimonio metálico.

1.3. EFLUENTE RESIDUAL OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. CARACTERÍSTICAS DEL EFLUENTE

Como se ha comentado en el apartado anterior, las resinas empleadas para la recuperación del ácido sulfúrico, que actúa como electrolito en la etapa de electro-refinado, se regeneran mediante lavado con ácido clorhídrico (Fig. 1. 7). La concentración de ácido clorhídrico que actualmente se utiliza en este proceso varía entre 4 y 6.7 M [29]; se emplean concentraciones elevadas debido a la baja solubilidad del antimonio. Esta concentración de ácido ha sido objeto de diversos estudios, en los que se busca un equilibrio entre la velocidad de elución, la estabilidad de las resinas y la solubilidad del antimonio. En el trabajo de Riveros [42], el autor estudia cómo afecta la concentración de ácido clorhídrico en la elución del antimonio retenido en resinas amino fosfónicas, las cuales se emplean industrialmente para el control de la concentración de antimonio en los electrolitos de cobre, ya que

son selectivas a este metal. De este estudio se concluye que cuanto mayor es la concentración de ácido, mejores resultados de recuperación de antimonio se obtienen, siempre y cuando no se empleen concentraciones superiores a 7 M, las cuales podrían afectar a la estabilidad química de las resinas. La concentración de ácido clorhídrico escogida para el efluente objeto de estudio es 6 M, ya que es la concentración empleada en el proceso de electro-refinado de cobre en las metalurgías chilenas [43], además de ser una concentración ampliamente utilizada para esta finalidad [26, 27].

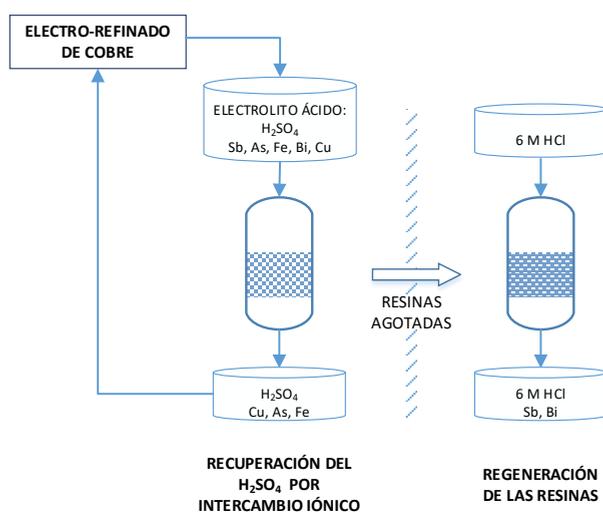


Fig. 1. 7. Esquema del proceso de recuperación mediante intercambio iónico del ácido sulfúrico empleado como electrolito en la etapa de electro-refinado del cobre, y del proceso de regeneración de las resinas.

El electrolito ácido resultante de la etapa de electro-refinado del cobre contiene diversas impurezas, tales como antimonio, bismuto, cobre, hierro, arsénico o níquel (Tabla 1. 1). Por ello, es necesario resaltar que las resinas empleadas presentan una fuerte capacidad de intercambio para especies multivalentes, como las que contienen antimonio (III) o bismuto (III) [46]. Debido a la baja concentración de hierro y cobre presente en el efluente proveniente del lavado de las resinas [41], la presencia significativa de estos metales puede ser descartada. En cuanto al arsénico, el estudio publicado

por González de las Torres et al. afirma que no es retenido por las resinas [47]. Por consiguiente, se puede considerar que el efluente resultante del lavado con ácido clorhídrico de las resinas de intercambio iónico contiene, principalmente, antimonio y bismuto, en un rango variable de concentraciones, las cuales se indican en la Tabla 1. 2.

Tabla 1. 2. Composición del efluente residual resultante de la regeneración de las resinas de intercambio iónico, el cual se toma como referencia para la disolución problema de la presente Tesis Doctoral.

Sb (mmol·L ⁻¹)	Bi (mmol·L ⁻¹)	Referencia
7.66 – 11.23	1.99 – 4.78	[41]
0 – 5	-	[42]
0.041 – 6.26	-	[48]
0 – 18.81	-	[49]

El antimonio es el elemento principal en el efluente objeto de estudio. La cantidad de este varía en función de la riqueza del mineral empleado como materia prima en la producción de cobre, al igual que de los parámetros de operación de la etapa de regeneración de las resinas, por ejemplo, de la temperatura o del volumen de ácido clorhídrico empleado. En la metalurgia chilena, la concentración de antimonio presente en el efluente residual de regeneración de las resinas es del orden de milimoles por litro, alcanzando máximos de 20 mM y siendo el valor estándar, aproximadamente, de 2 mM [49].

En los complejos metalúrgicos chilenos, tal y como se ha indicado, la principal especie extraída es antimonio, debido a que la concentración de bismuto es muy baja [29]. No obstante, la presencia de bismuto afecta significativamente a la recuperación de antimonio [50]. Por ello, en primer lugar, en esta Tesis Doctoral se parte de una disolución de antimonio y, posteriormente, se estudia la presencia simultánea de bismuto.

Debido al valioso potencial que presenta este efluente como fuente secundaria de elementos críticos, la recuperación del ácido clorhídrico y/o

de los metales que contiene ha sido objeto de estudio en varios trabajos recientemente publicados [44,45,50–52]. Este hecho destaca aún más la necesidad de profundizar en la recuperación de los metales.

1.3.2. ESTADO DEL ARTE DEL TRATAMIENTO DEL EFLUENTE

Debido al elevado coste que supone el ácido clorhídrico empleado en la regeneración de las resinas, el efluente residual se ha tratado tradicionalmente por destilación con el objetivo de recuperar parte del ácido empleado [40]. Este ácido se emplea de nuevo en la elución de las resinas reduciendo así su consumo. Paralelamente, en el proceso de destilación se obtiene el licor que contiene los metales extraídos de las resinas. Este licor se somete a precipitación por adición de yeso y se deposita en vertederos [53].

Otro tratamiento que se emplea comúnmente es la neutralización del efluente con cal. De este modo, el producto resultante puede ser eliminado como residuo tóxico [44] o recuperado como un óxido metálico que es vendido como materia prima para producir retardantes de llama a base de antimonio [54], o bismuto de calidad eléctrica [55].

Actualmente, se han desarrollado otros procesos para recuperar antimonio y bismuto del efluente de regeneración de las resinas de intercambio iónico, como la extracción líquido-líquido [44] o la precipitación selectiva por adición de hidróxido sódico e hidróxido amónico [52].

La mayoría de las técnicas mencionadas requieren de la adición de cantidades elevadas de químicos, limitando la continua reutilización del ácido clorhídrico como agente regenerante de las resinas de intercambio iónico e incluso suponiendo la pérdida de antimonio y bismuto. En particular, para el tratamiento del efluente problema, frente a las técnicas que se emplean actualmente, las técnicas electroquímicas se presentan como una alternativa más respetuosa con el medio ambiente. A continuación, se exponen las técnicas disponibles para recuperar metales de efluentes residuales, destacando el uso de las técnicas electroquímicas.

1.4. TÉCNICAS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES

La recuperación de metales presentes en efluentes residuales puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas, las cuales se pueden clasificar en dos grandes grupos: fisicoquímicas y electroquímicas.

1.4.1. TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS

Los procesos fisicoquímicos presentan un funcionamiento sencillo y suelen ser rentables económicamente [56]. Entre estos procesos se encuentran los siguientes: la precipitación, el intercambio iónico, la adsorción y los procesos de membranas. En la Tabla 1. 3 se resumen las ventajas y desventajas de estas técnicas [57]. Pese a las ventajas específicas de cada una de las técnicas fisicoquímicas, existen diversos inconvenientes en su aplicación, como, por ejemplo, la necesidad de emplear reactivos para la precipitación o de regenerar los adsorbentes, así como también la generación de residuos.

Tabla 1. 3. Ventajas y desventajas de las técnicas fisicoquímicas para la recuperación de metales de efluentes residuales.

Técnicas	Ventajas	Desventajas
Precipitación	Bajo coste Tiempos cortos de operación para la formación de precipitados	Adición de reactivos Generación de precipitados Baja efectividad si la concentración de iones metálicos es baja
Intercambio iónico	Bajo coste Mínimo consumo de energía	Empleo de disolventes químicos para la regeneración
Adsorción	Eficiente Cinética rápida Adaptable a diferentes tratamientos	Elevado coste de regeneración Generación de residuos
Membranas	Elevada selectividad Necesidades de espacio reducidas (compacto) Proceso simple, rápido y efectivo	Elevado coste de inversión Elevado gasto energético Caudal de trabajo limitado

1.4.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas ofrecen múltiples ventajas frente a las técnicas fisicoquímicas: no requieren la adición de reactivos y presentan elevados valores de eficiencia y selectividad [56]. Entre las diferentes técnicas electroquímicas disponibles para el tratamiento de efluentes residuales destacan las siguientes: la electrodeposición, la electrocoagulación, la electroflotación, la deionización capacitiva y la electrodialisis. La Tabla 1. 4 recoge las ventajas y desventajas de estas técnicas [58,59].

Tabla 1. 4. Ventajas y desventajas de las técnicas electroquímicas para la recuperación de metales de efluentes residuales.

Técnicas	Ventajas	Desventajas
Electrodeposición	Obtención de productos metálicos Eficiente bajo condiciones de operación controladas Bajo coste	Polarización por concentración Reacciones secundarias
Electrocoagulación	Eficiente	Generación de fango
Electroflotación	Eficiente	Generación de fango
Deionización capacitiva	Bajo consumo de energía Control de funcionamiento sencillo Adecuada relación coste-eficiencia	Co-adsorción de iones Baja selectividad Área superficial para la adsorción de iones limitada
Electrodiálisis	No genera residuos	Problemas en las membranas (ensuciamiento, incrustaciones, polarización por concentración) Baja selectividad con efluentes muy ácidos

Durante los últimos años, las técnicas electroquímicas han ido ganando relevancia en su aplicación para la recuperación de metales presentes en aguas residuales, ya que son métodos controlables y respetuosos con el medio ambiente [60]. Estas técnicas pueden funcionar a temperatura ambiente y son fácilmente acoplables a fuentes de energía renovables. Otra de sus ventajas frente a las alternativas disponibles es que se trata de técnicas versátiles, es decir, se puede ajustar su operación a través del control de los parámetros, permitiendo así su adaptabilidad a diferentes condiciones. Además, la aplicación de estas tecnologías posibilita la recuperación de productos con una alta pureza y el reciclaje de metales estratégicos [61].

En esta Tesis Doctoral se emplearán técnicas electroquímicas para tratar el efluente problema debido a las ventajas que presentan para su aplicación en la recuperación de los metales presentes en una disolución.

Entre las diferentes técnicas electroquímicas presentadas, destaca el uso de la electrodeposición para la recuperación de metales presentes en efluentes industriales y mineros [62,63]. El empleo de esta técnica está muy extendido debido, principalmente, a dos razones: es simple, y no exige una elevada inversión económica para su aplicación a escala industrial [64]. También es necesario subrayar entre sus ventajas que se trata de un método que permite extraer el metal de una disolución sin consumir productos químicos, por lo que no genera efluentes residuales y permite reciclar el electrolito [65]. Además, la electrodeposición puede ser selectiva para determinados efluentes formados por una mezcla de metales cuyos potenciales de reducción sean notablemente diferentes [66,67]. La electrodeposición se puede combinar con otras técnicas para la recuperación de metales de fuentes secundarias. Un ejemplo de estas aplicaciones podría ser el uso combinado con la lixiviación para recuperar los metales presentes en residuos electrónicos [68–70] o la combinación con precipitación y oxidación para reciclar el agua residual generada en el proceso de galvanizado [71].

La eliminación de los metales de los efluentes residuales se realiza fundamentalmente con dos fines: reciclar el electrolito que los contiene y/o recuperar los metales. Se han llevado a cabo diferentes estudios para el reciclado de electrolitos que contienen antimonio empleando la técnica de electrodeposición. En el trabajo de Koparal et al. [72], los autores consiguen sustraer el 100 % del antimonio presente en una disolución que emula el ácido de baterías de plomo-ácido agotadas electrodepositándolo sobre un electrodo de cobre. En un estudio posterior, Bergmann y Koparal [22] utilizaron también la electrodeposición para extraer el antimonio y regenerar así el ácido de baterías plomo-ácido agotadas, empleando una disolución real a escala de laboratorio. Otros trabajos publicados se centran principalmente en la recuperación de los metales, en lugar de en el reciclaje del electrolito. Awe et al. [73] desarrollaron un proceso, cuya etapa final era la electrodeposición, para la extracción y recuperación del antimonio presente

en un concentrado de sulfuro de cobre generado durante la producción de cobre.

Cabe destacar que la electrodeposición es una de las técnicas más empleadas para la producción de metales de alta pureza a partir de disoluciones acuosas. Moats et al. [74] subrayan la aplicabilidad de esta técnica en las diversas industrias mineras, debido a que es una técnica eficiente si se adaptan las condiciones de trabajo, es decir, si se maximiza la eficiencia de corriente y se optimizan los parámetros de operación. La eficiencia de corriente indica qué cantidad de corriente se utiliza para producir el metal de interés. Normalmente, la principal causa que empeora este parámetro son las reacciones secundarias, en particular, la evolución del hidrógeno. En una gran cantidad de los trabajos publicados sobre la recuperación de antimonio por medio de electrodeposición se observan variaciones significativas de la eficiencia alcanzada en el proceso en función de la densidad de corriente aplicada. Awe et al. [73] obtuvieron una eficiencia de corriente del 90 % aplicando una densidad de corriente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en un efluente con contenido en sulfuro de antimonio, sulfuro de sodio e hidróxido de sodio. Además, los autores observaron que la eficiencia de corriente disminuía al aumentar la densidad de corriente (74 % al aplicar $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Koparal et al. [72] documentaron una eficiencia de corriente máxima de 90 % al aplicar una densidad de corriente de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Asimismo, observaron que la eficiencia de corriente alcanzó un valor máximo al comienzo del experimento, y después disminuyó a medida que se agotaba el antimonio en la disolución. Bajo esas condiciones, pudieron recuperar el 99.4 % del antimonio presente en el efluente.

Debido a las ventajas de la electrodeposición, en esta Tesis Doctoral se ha seleccionado como técnica electroquímica para la recuperación del antimonio presente en el efluente residual de regeneración de las resinas de intercambio iónico (Fig. 1. 8). La aplicación de la electrodeposición permite, además de recuperar el antimonio en forma metálica, purificar el electrolito de ácido clorhídrico lo que posibilitará su reutilización en la regeneración de las resinas.

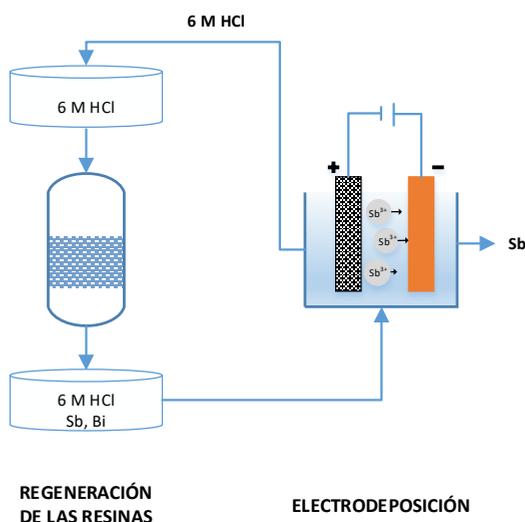


Fig. 1. 8. Esquema del proceso de electrodeposición propuesto para la recuperación del Sb y el HCl de la disolución de regeneración de las resinas.

Tal y como se indicó anteriormente, la electrodeposición también presenta desventajas; por ejemplo, las reacciones secundarias o la polarización por concentración. Además, se trata de una técnica eficiente, pero bajo ciertas condiciones de trabajo, es decir, es necesario realizar un estudio previo que permita conocer dichas condiciones. Por todo ello, en esta Tesis Doctoral se realiza una investigación detallada para la aplicación de la electrodeposición en el tratamiento del efluente de regeneración de las resinas de intercambio iónico de la industria del cobre.

1.5. USO DE DISOLVENTES ALTERNATIVOS

En la Sección 1.3 se detalló el proceso de regeneración de las resinas de intercambio iónico que se lleva a cabo con ácido clorhídrico de elevada concentración en la metalurgia del cobre. El empleo de este ácido aumenta considerablemente los costes de producción y genera un efluente residual contaminante, pues es un ácido fuerte, altamente corrosivo y tóxico. Los inconvenientes de emplear este reactivo refuerzan la necesidad o

conveniencia de encontrar disolventes alternativos. Las características principales que han de cumplir estos nuevos disolventes son las siguientes:

- Alta solubilidad de metales.
- Menos agresivos o corrosivos.
- Biodegradables y procedentes de fuentes renovables.

Como alternativa al empleo de ácido clorhídrico se presentan los disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*). Se trata de una mezcla de dos o más compuestos, que pueden ser sólidos o líquidos y que en una determinada relación de composición presentan un elevado descenso en el punto de fusión convirtiéndose en líquidos a temperatura ambiente [75]. Es decir, la mezcla presenta un punto de fusión significativamente inferior al de los compuestos que la forman por separado. Los compuestos se asocian principalmente a través de enlaces de hidrógeno [76] y se obtienen por la complejación entre un aceptor de hidrógeno (HBA, *Hydrogen Bond Acceptor*) y un donante de enlaces de hidrógeno (HBD, *Hydrogen Bond Donor*) [77]. La producción de los DES es económica y sostenible debido a que las materias primas necesarias para la preparación de los disolventes proceden de fuentes renovables, es decir, se trata de compuestos naturales, normalmente orgánicos, y altamente accesibles; además, son menos tóxicos que los disolventes tradicionales y suelen ser biodegradables [75,76].

La fórmula general de los DES es Cat^+X^-zY , donde generalmente Cat^+ es un catión amonio, fosfonio o sulfonio; X^- corresponde a una base de Lewis, normalmente un anión haluro; y, por último, zY representa el número de moléculas del ácido de Lewis o Bronsted que interaccionan con el anión formando las especies aniónicas complejas [76,77]. De acuerdo con la fórmula general, los DES se pueden clasificar en cuatro tipos dependiendo de la naturaleza del agente complejante empleado [78]:

- Tipo I. Combinan un cloruro metálico y una sal de amonio cuaternario.
- Tipo II. Su composición es igual a la de los DES de Tipo I, pero en este caso el cloruro metálico está hidratado.

- Tipo III. Se basan en una sal cuaternaria de amonio y un donante de enlaces de hidrógeno.
- Tipo IV. Consisten en un cloruro metálico hidratado y un donante de enlaces de hidrógeno.

En cuanto a los métodos de preparación de estos disolventes, destacan dos de ellos: el método de calentamiento y el método de trituración [76]. El primero de ellos consiste en mezclar y calentar los compuestos, bajo condiciones de agitación y temperatura constantes, generalmente entre 50 y 100 °C, hasta que se forma un líquido homogéneo. En cambio, el método de trituración se basa en mezclar y triturar los compuestos a temperatura ambiente hasta formar un líquido transparente.

Las propiedades fisicoquímicas de los DES son una de las razones por las que se ha estudiado su aplicación como regenerante de las resinas de intercambio iónico para su posterior tratamiento mediante técnicas electroquímicas. Entre las propiedades fisicoquímicas de los DES destacan el comportamiento de las fases, la viscosidad, la densidad y la conductividad iónica. Para conocer el comportamiento de las fases en un disolvente eutéctico es imprescindible representar el diagrama de fase de la mezcla. En la Fig. 1. 9 se presenta un diagrama de fase tipo de una mezcla binaria, donde se muestran las temperaturas de fusión de los compuestos puros, A y B, y la evolución de estas en función de la fracción molar de B en la disolución. De estos diagramas se obtiene el punto eutéctico de la mezcla que representa la composición y temperatura mínima de fusión a la que ambas curvas convergen.

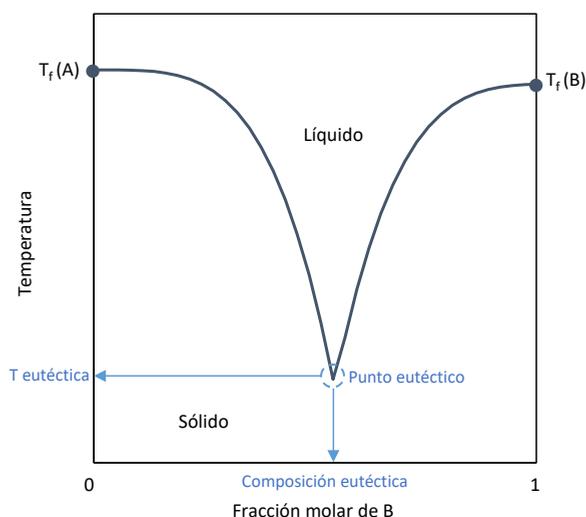


Fig. 1. 9. Diagrama de fase tipo de una mezcla binaria de dos compuestos, A y B. Las temperaturas de fusión de los compuestos A y B están representadas por $T_f(A)$ y $T_f(B)$, respectivamente. El punto eutéctico representa la composición y la temperatura mínima de fusión a la que ambas curvas convergen.

Adaptado de Achkar et al., 2021 [76].

La densidad de los DES es elevada, superior a la del agua en la mayoría de los casos. Este parámetro está fuertemente relacionado con la temperatura, decreciendo linealmente al aumentar esta [79]. La mayoría de los disolventes estudiados son altamente viscosos a temperatura ambiente, lo que se atribuye a los enlaces de hidrógeno que tienen lugar entre los componentes [76]. Debido a que la conductividad iónica depende de la viscosidad, un gran número de DES presentan bajos valores de conductividad [80]. Sin embargo, un aumento en la temperatura supone la disminución de la viscosidad y, como consecuencia de ello, se produce un incremento en el valor de la conductividad [81]. No obstante, se ha demostrado que la variación de la viscosidad no solo depende de la temperatura sino también de la relación molar entre el HBA y el HBD. Como consecuencia de ello, las correlaciones para viscosidad de líquidos puros o mezclas no son de aplicación para predecir el valor de la viscosidad en los disolventes eutécticos profundos [82].

El interés en la aplicación de los DES en el campo de la electrodeposición y la metalurgia es elevado debido a la alta solubilidad y conductividad eléctrica que presentan los metales y las sales metálicas en estos disolventes [83]. En particular, para estas aplicaciones se emplean los DES de Tipo III, formados a partir de cloruro de colina y donantes de enlaces de hidrógeno, debido a su capacidad de solubilización de una amplia variedad de compuestos de metales de transición, incluidos cloruros y óxidos [77]. El cloruro de colina es una sal de amonio cuaternaria no tóxica y biodegradable [84].

En la Tabla 1. 5 se presentan posibles combinaciones de DES obtenidas a partir de cloruro de colina y diferentes donantes de enlaces de hidrógeno. En esta tabla también se muestran sus principales características: la relación molar ChCl:HBD, la temperatura de fusión (T_f), la densidad (ρ), la viscosidad dinámica (μ) y la conductividad (K). Respecto a los valores de las propiedades fisicoquímicas de estos disolventes, en primer lugar, se puede observar que las temperaturas de fusión no son elevadas, lo que facilita su síntesis. Si se comparan los valores de viscosidad dinámica con los del agua, $7.977 \cdot 10^{-4}$ Pa·s a 30 °C [85], tal y como se ha comentado anteriormente se confirma que presentan valores relativamente elevados. Sin embargo, los valores de conductividad son altos, confirmando una de las razones por las que su aplicación es de interés en el campo electroquímico.

Tabla 1. 5. Ejemplos de disolventes eutécticos profundos de Tipo III sintetizados a partir de cloruro de colina (ChCl) como HBA y diferentes HBD. Las propiedades fisicoquímicas corresponden a una temperatura de 30 °C y han sido obtenidas de bibliografía.

HBD	Relación molar ChCl:HBD	T_f (°C)	ρ (g·cm ⁻³)	μ (Pa·s)	K (μS·cm ⁻¹)
Ácido oxálico	1:1	-22 [86]	1.237 [87]	0.089 [87]	2350 [87]
Urea	1:2	12 [88]	1.188 [89]	0.214 [89]	1287 [89]
Etilenglicol	1:2	-66 [87]	1.114 [90]	0.039 [90]	1100 [91]
Ácido malónico	1:1	-14 [86]	1.211 [87]	0.616 [87]	732 [87]

Abbot et al. [84] demostraron en su estudio la viabilidad de emplear un disolvente eutéctico profundo como electrolito para la electrodeposición de zinc y estaño. Estos autores utilizaron cloruro de colina con etilenglicol y con urea (1:2) para llevar a cabo la electrodeposición de dichos metales a partir de un electrolito con Zn, otro con Sn y otro con la mezcla de ambos, obteniendo depósitos de cada metal individualmente y en forma de aleación Zn/Sn, respectivamente. Además, los autores observaron una mejora en la resistencia al desgaste de la capa depositada al compararla con otra capa obtenida a partir de un electrolito acuoso.

Diversos autores han continuado investigando sobre el empleo de DES como electrolitos para la electrodeposición de diferentes metales en forma de revestimientos en electrodos. Por ejemplo, Protsenko et al. [92] estudian en su trabajo la electrodeposición de níquel y cerio a partir de un electrolito de cloruro de colina y urea (1:2). El empleo de este DES permite, bajo ciertas condiciones, obtener un depósito con mayor contenido en cerio que el obtenido con otros electrolitos, lo que supone una mejora en su actividad electrocatalítica. Sun et al. [93] también observaron una elevada actividad electrocatalítica en un electrodo de óxido de estaño dopado con antimonio

preparado a partir de un electrolito basado en cloruro de colina y etilenglicol (1:2). Gómez et al. [94] destacan en su trabajo que el empleo de DES, en concreto cloruro de colina y urea (1:2), para la electrodeposición de cobalto, samario y aleaciones de cobalto/samario permite eliminar las reacciones secundarias que tienen lugar cuando el proceso se realiza empleando otros tipos de electrolito.

Teniendo en cuenta las ventajas que presentan los DES, en esta Tesis Doctoral se ha decidido investigarlos para comprobar si es viable su aplicación para la elución y posterior recuperación del antimonio.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Commission, Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report, Publications Office of the European Union, 2023. <https://doi.org/doi/10.2873/725585>.
- [2] U.S. Geological Survey, 2022 Final List of Critical Minerals, Fed Regist 87 (2022) 10381–10382.
- [3] T.E. Graedel, R. Barr, C. Chandler, T. Chase, J. Choi, L. Christoffersen, E. Friedlander, C. Henly, C. Jun, N.T. Nassar, D. Schechner, S. Warren, M.Y. Yang, C. Zhu, Methodology of metal criticality determination, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 1063–1070. <https://doi.org/10.1021/es203534z>.
- [4] H. Ling, A. Malfliet, B. Blanpain, M. Guo, A review of the technologies for antimony recovery from refractory ores and metallurgical residues, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (2022). <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2132946>.
- [5] H.A. Petersen, T.H.T. Myren, S.J. O’Sullivan, O.R. Luca, Electrochemical methods for materials recycling, *Mater Adv* 2 (2021) 1113–1138. <https://doi.org/10.1039/d0ma00689k>.
- [6] M.L.C.M. Henckens, P.P.J. Driessen, E. Worrell, How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony’s substitutability and of other measures to achieve a sustainable use, *Resour Conserv Recycl* 108 (2016) 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.012>.
- [7] S. Carrara, S. Bobba, D. Blagoeva, P. Alves Dias, A. Cavalli, K. Georgitzikis, M. Grohol, A. Itul, T. Kuzov, C. Latunussa, L. Lyons, G. Malano, T. Maury, Á. Prior Arce, J. Somers, T. Telsnig, C. Veeh, D. Wittmer, C. Black, D. Pennington, M. Christou, Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies

- and sectors in the EU - A foresight study, Luxembourg, 2023. <https://doi.org/10.2760/334074>, JRC132889.
- [8] J. Guimera, SCREEN Coordination and Support Action (CSA) Technological gaps inhibiting the exploitation of CRMs primary resources, 2019. www.screen.eu (acceso 3 de junio de 2020).
- [9] M.L.C.M. Henckens, P.P.J. Driessen, E. Worrell, How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony's substitutability and of other measures to achieve a sustainable use, *Resour Conserv Recycl* 108 (2016) 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.RESCONREC.2016.01.012>.
- [10] C. Reimann, J. Matschullat, M. Birke, R. Salminen, Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping, *Applied Geochemistry* 25 (2010) 175–198. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.11.011>.
- [11] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2023. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
- [12] C.G. Anderson, The metallurgy of antimony, *Chemie Der Erde* 72 (2012) 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.04.001>.
- [13] S. Dembele, A. Akcil, S. Panda, Technological trends, emerging applications and metallurgical strategies in antimony recovery from stibnite, *Miner Eng* 175 (2022) 107304. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2021.107304>.
- [14] F. Habashi, Arsenic, antimony, and bismuth production, en: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001: pp. 332–336. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00069-3>.
- [15] D. Dupont, S. Arnout, P.T. Jones, K. Binnemans, Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: A critical review, *Journal of Sustainable Metallurgy* 2 (2016) 79–103. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0043-y>.

- [16] Y. Zhang, C. Wang, B. Ma, X. Jie, P. Xing, Extracting antimony from high arsenic and gold-containing stibnite ore using slurry electrolysis, *Hydrometallurgy* 186 (2019) 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.026>.
- [17] L. Ye, Z. Ouyang, Y. Chen, Y. Chen, Ferric chloride leaching of antimony from stibnite, *Hydrometallurgy* 186 (2019) 210–217. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2019.04.021>.
- [18] A.J. Rosario-Beltré, J. Sánchez-España, V. Rodríguez-Gómez, F.J. Fernández-Naranjo, E. Bellido-Martín, P. Adánez-Sanjuán, J.C. Arranz-González, Critical Raw Materials recovery potential from Spanish mine wastes: A national-scale preliminary assessment, *J Clean Prod* 407 (2023) 137163. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137163>.
- [19] N. Araya, A. Kraslawski, L.A. Cisternas, Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings, *J Clean Prod* 263 (2020) 121555. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121555>.
- [20] T. Henckens, Scarce mineral resources: Extraction, consumption and limits of sustainability, *Resour Conserv Recycl* 169 (2021) 105511. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2021.105511>.
- [21] M. Yellishetty, D. Huston, T.E. Graedel, T.T. Werner, B.K. Reck, G.M. Mudd, Quantifying the potential for recoverable resources of gallium, germanium and antimony as companion metals in Australia, *Ore Geol Rev* 82 (2017) 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.11.020>.
- [22] M.E.H. Bergmann, A.S. Kopal, Electrochemical antimony removal from accumulator acid: Results from removal trials in laboratory cells, *J Hazard Mater* 196 (2011) 59–65. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.08.073>.
- [23] H. Cao, J. Chen, H. Yuan, G. Zheng, Preparation of pure SbCl_3 from lead anode slime bearing high antimony and low silver, *Transactions of*

- Nonferrous Metals Society of China (English Ed.) 20 (2010) 2397–2403. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60661-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60661-9).
- [24] M. Moats, L. Alagha, K. Awuah-Offei, Towards resilient and sustainable supply of critical elements from the copper supply chain: A review, *J Clean Prod* 307 (2021) 127207. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127207>.
- [25] L. Cifuentes, G. Crisóstomo, J.P. Ibez, J.M. Casas, F. Alvarez, G. Cifuentes, On the electrodialysis of aqueous H₂SO₄-CuSO₄ electrolytes with metallic impurities, *J Memb Sci* 207 (2002) 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00733-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00733-5).
- [26] T. Oishi, M. Yaguchi, Y. Takai, Hydrometallurgical recovery of high-purity copper cathode from highly impure crude copper, *Resour Conserv Recycl* 167 (2021) 105382. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.105382>.
- [27] P. Navarro, F.J. Alguacil, Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, *Hydrometallurgy* 66 (2002) 101–105. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00108-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00108-1).
- [28] S.A. Awe, K. Sandström, Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution, *Miner Eng* 23 (2010) 1227–1236. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.018>.
- [29] K.S. Barros, V.S. Vielmo, B.G. Moreno, G. Riveros, G. Cifuentes, A.M. Bernardes, Chemical composition data of the main stages of copper production from sulfide minerals in Chile: A review to assist circular economy studies, *Minerals* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/min12020250>.
- [30] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, *Miner Eng* 16 (2003) 893–919. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.002>.

- [31] P. Navarro, J. Simpson, F.J. Alguacil, Removal of antimony (III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM, *Hydrometallurgy* 53 (1999) 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00033-X).
- [32] Corporación Nacional del Cobre de Chile (Codelco), Memoria integrada 2022, <https://www.codelco.com/memoria2022/> (acceso 20 de noviembre de 2023).
- [33] G. Cifuentes, J. Simpson, C. Zúñiga, L. Briones, A. Morales, Model and simulation of an ion exchange process for the extraction of antimony, 2012.
- [34] G. Cifuentes, M. Cifuentes, J. Simpson, C. Zúñiga, A comparative study of ion exchange process for the extraction of antimony, 2013.
- [35] G. Cifuentes, J. Simpson, C. Alejandro Vargas, Precipitation of antimony and bismuth from copper refinery electrolyte using PbO₂, US Patent Application 13/917,342, 2013.
- [36] X. Wang, X. Wang, B. Liu, M. Wang, H. Wang, X. Liu, S. Zhou, Promotion of copper electrolyte self-purification with antimonite oxides, *Hydrometallurgy* 175 (2018) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.028>.
- [37] S. Jafari, M. Kiviluoma, T. Kalliomäki, E. Klindtworth, A.T. Aji, J. Aromaa, B.P. Wilson, M. Lundström, Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining, *Int J Miner Process* 168 (2017) 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.09.016>.
- [38] X. Wang, Q. Chen, Z. Yin, M. Wang, B. Xiao, F. Zhang, Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining, *Hydrometallurgy* 105 (2011) 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.004>.

- [39] F. Verbruggen, A. PrévotEAU, L. Bonin, K. Marcoen, T. Hauffman, T. Hennebel, K. Rabaey, M.S. Moats, Electrochemical codeposition of copper-antimony and interactions with electrolyte additives: Towards the use of electronic waste for sustainable copper electrometallurgy, *Hydrometallurgy* 211 (2022) 105886. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2022.105886>.
- [40] T. Nagai, Purification of copper electrolyte by solvent extraction and ion-exchange techniques, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 17 (1997) 143–168. <https://doi.org/10.1080/08827509708914145>.
- [41] F. Arroyo-Torralvo, A. Rodríguez-Almansa, I. Ruiz, I. González, G. Ríos, C. Fernández-Pereira, L.F. Vilches-Arenas, Optimizing operating conditions in an ion-exchange column treatment applied to the removal of Sb and Bi impurities from an electrolyte of a copper electro-refining plant, *Hydrometallurgy* 171 (2017) 285–297. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.009>.
- [42] P.A. Riveros, The removal of antimony from copper electrolytes using amino-phosphonic resins: Improving the elution of pentavalent antimony, *Hydrometallurgy* 105 (2010) 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.008>.
- [43] K. Santana, A. Luiz, V. Machado, V. Schaeffer, S. Velizarov, Membrane electrolysis for recovering Sb and Bi from elution solutions of ion-exchange resins used in copper electrorefining: A cyclic voltammetric study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 924 (2022) 116867. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116867>.
- [44] N. Benabdallah, D. Luo, M. Hadj Youcef, J. Lopez, M. Fernández de Labastida, A.M. Sastre, C.A. Valderrama, J.L. Cortina, Increasing the circularity of the copper metallurgical industry: Recovery of Sb(III) and Bi(III) from hydrochloric solutions by integration of solvating organophosphorous extractants and selective

- precipitation, *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139811>.
- [45] D. Luo, M. Fernández de Labastida, J.L. Cortina, J. Lopez, Recovery of antimony and bismuth from arsenic-containing waste streams from the copper electrorefining circuit: An example of promoting critical metals circularity from secondary resources, *J Clean Prod* 415 (2023) 137902. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137902>.
- [46] J. Li, B.H. Zheng, Y. He, Y. Zhou, X. Chen, S. Ruan, Y. Yang, C. Dai, L. Tang, Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review, *Ecotoxicol Environ Saf* 156 (2018) 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.024>.
- [47] A.I. González de las Torres, M.S. Moats, G. Ríos, A. Rodríguez Almansa, D. Sánchez-Rodas, Removal of Sb impurities in copper electrolyte and evaluation of As and Fe species in an electrorefining plant, *Metals (Basel)* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11060902>.
- [48] P.A. Riveros, Method to remove antimony from copper electrolytes, United States Patent 12/633,378, 2013.
- [49] P.A. Riveros, J.E. Dutrizac, R. Lastra, A study of the ion exchange removal of antimony(III) and antimony(V) from copper electrolytes, *Canadian Metallurgical Quarterly* 47 (2008) 307–316. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2008.47.3.307>.
- [50] E. Díaz, J.A. Maldonado Calvo, J.M. Gallardo, A. Paúl, Extraction of antimony from a hydrochloric acid side stream of copper electrorefining by hydrolysis, *Hydrometallurgy* 219 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106076>.
- [51] Q. Tian, G. Li, Y. Xin, X. Lv, X. Lv, W. Yu, K. Yan, Comprehensive treatment of acid effluent containing antimony and arsenic by selective reduction and evaporative crystallization, *Hydrometallurgy* 195 (2020) 105366. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105366>.

- [52] E. Díaz Gutiérrez, J.A. Maldonado Calvo, J.M. Gallardo Fuentes, A. Paúl Escolano, Effect of pH hydrolysis on the recovery of antimony from spent electrolytes from copper production, *Materials* 16 (2023) 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma16113918>.
- [53] G. Cifuentes, M. Agurto, S. Di, I. Gencico, M. Cifuentes-Cabezas, Antimony recovery by electro-electrodialysis (EED), (2019). <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2022.31.556310>.
- [54] A. Artzer, M. Moats, J. Bender, Removal of antimony and bismuth from copper electrorefining electrolyte: Part I—A review, *JOM* 70 (2018) 2033–2040. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3075-x>.
- [55] K.C. Sole, M.B. Mooiman, E. Hardwick, Ion exchange in hydrometallurgical processing: An overview and selected applications, *Separation and Purification Reviews* 47 (2018) 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
- [56] W. Jin, Y. Zhang, Sustainable electrochemical extraction of metal resources from waste streams: from removal to recovery, *ACS Sustain Chem Eng* (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07007>.
- [57] S. Krishnan, N.S. Zulkapli, H. Kamyab, S.M. Taib, M.F.B.M. Din, Z.A. Majid, S. Chaiprapat, I. Kenzo, Y. Ichikawa, M. Nasrullah, S. Chelliapan, N. Othman, Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview, *Environ Technol Innov* 22 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>.
- [58] G. Folaranmi, M. Bechelany, P. Sizat, M. Cretin, F. Zaviska, Towards electrochemical water desalination techniques: A review on capacitive deionization, membrane capacitive deionization and flow capacitive deionization, *Membranes (Basel)* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/membranes10050096>.
- [59] H.I. Maarof, W.M.A.W. Daud, M.K.D. Aroua, Recent trends in removal and recovery of heavy metals from wastewater by electrochemical

- technologies, *Reviews in Chemical Engineering* 33 (2017) 359–386. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0021>.
- [60] Y. Liu, Y.Y. Deng, Q. Zhang, H. Liu, Overview of recent developments of resource recovery from wastewater via electrochemistry-based technologies, *Science of The Total Environment* 757 (2021) 143901. <https://doi.org/10.1016/j.SCITOTENV.2020.143901>.
- [61] L. Yang, W. Hu, Z. Chang, T. Liu, D. Fang, P. Shao, H. Shi, X. Luo, Electrochemical recovery and high value-added reutilization of heavy metal ions from wastewater: Recent advances and future trends, *Environ Int* 152 (2021) 106512. <https://doi.org/10.1016/j.ENVINT.2021.106512>.
- [62] J. Carrillo-Abad, M. Garcia-Gabaldon, I. Ortiz-Gandara, E. Bringas, A.M. Urriaga, I. Ortiz, V. Perez-Herranz, Selective recovery of zinc from spent pickling baths by the combination of membrane-based solvent extraction and electrowinning technologies, *Sep Purif Technol* 151 (2015) 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.051>.
- [63] G. Stando, P.M. Hannula, B. Kumanek, M. Lundström, D. Janas, Copper recovery from industrial wastewater - Synergistic electrodeposition onto nanocarbon materials, *Water Resour Ind* 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.wri.2021.100156>.
- [64] V.R.C. Thanu, M. Jayakumar, Electrochemical recovery of antimony and bismuth from spent electrolytes, *Sep Purif Technol* 235 (2020) 116169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116169>.
- [65] Y. Yang, C. Lan, Y. Wang, Z. Zhao, B. Li, Recycling of ultrafine NdFeB waste by the selective precipitation of rare earth and the electrodeposition of iron in hydrofluoric acid, *Sep Purif Technol* 230 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115870>.
- [66] R.D. Armstrong, M. Todd, J.W. Atkinson, K. Scott, Selective electrodeposition of metals from simulated waste solutions,

- J Appl Electrochem 26 (1996) 379–384.
<https://doi.org/10.1007/BF00251322>.
- [67] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J.L. Guiñón, Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers Potentiostatic operation, Sep Purif Technol 45 (2005) 183–191.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.03.008>.
- [68] Y. Liu, Q. Song, L. Zhang, Z. Xu, Targeted recovery of Ag-Pd alloy from polymetallic electronic waste leaching solution via green electrodeposition technology and its mechanism, Sep Purif Technol 280 (2022) 1383–5866.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.118944>.
- [69] Y. Liu, Q. Song, L. Zhang, Z. Xu, Separation of metals from Ni-Cu-Ag-Pd-Bi-Sn multi-metal system of e-waste by leaching and stepwise potential-controlled electrodeposition, J Hazard Mater 408 (2021) 124772. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124772>.
- [70] J.A. Barragan, C. Ponce De León, J.R. Alemán Castro, A. Peregrina-Lucano, F. Gómez-Zamudio, E.R. Larios-Durán, Copper and antimony recovery from electronic waste by hydrometallurgical and electrochemical techniques, ACS Omega 5 (2020) 12355–12363.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01100>.
- [71] J. Gu, J. Liang, C. Chen, K. Li, W. Zhou, J. Jia, T. Sun, Treatment of real deplating wastewater through an environmental friendly precipitation-electrodeposition-oxidation process: Recovery of silver and copper and reuse of wastewater, Sep Purif Technol 248 (2020).
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117082>.
- [72] S.S. Kopalal, R. Özgür, Ü.B. Öğütveren, H. Bergmann, Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition, Sep Purif Technol 37 (2004) 107–116.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.001>.

- [73] S.A. Awe, J.E. Sundkvist, N.J. Bolin, Å. Sandström, Process flowsheet development for recovering antimony from Sb-bearing copper concentrates, *Miner Eng* 49 (2013) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.026>.
- [74] M.S. Moats, Energy efficiency of electrowinning, *Green Energy and Technology* 0 (2018) 213–232. <https://doi.org/DOI:10.1007/978-3-319-54199-0>.
- [75] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century, *ACS Sustain Chem Eng* 2 (2014) 1063–1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>.
- [76] T. El Achkar, H. Greige-Gerges, S. Fourmentin, Basics and properties of deep eutectic solvents: a review, *Environ Chem Lett* 19 (2021) 3397–3408. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>.
- [77] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem Rev* 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [78] B.B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J.M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B.W. Doherty, B. Gurkan, E.J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T.A. Zawodzinski, G.A. Baker, M.E. Tuckerman, R.F. Savinell, J.R. Sangoro, Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications, *Chem Rev* 121 (2021) 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
- [79] R.K. Ibrahim, M. Hayyan, M.A. AlSaadi, S. Ibrahim, A. Hayyan, M.A. Hashim, Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents, *J Mol Liq* 276 (2019) 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.032>.
- [80] A.P. Abbott, Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes, *ChemPhysChem* 6 (2005) 2502–2505. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500283>.

- [81] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, B. Giner, The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion, *Journal of Chemical Thermodynamics* 128 (2019) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.031>.
- [82] F.S. Mjalli, J. Naser, Viscosity model for choline chloride-based deep eutectic solvents, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 10 (2015) 273–281. <https://doi.org/10.1002/apj.1873>.
- [83] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride, *J Chem Eng Data* 51 (2006) 1280–1282. <https://doi.org/10.1021/je060038c>.
- [84] A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599 (2007) 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.04.024>.
- [85] D.R. Lide, *CRC Press Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., 1995.
- [86] C. Florindo, F.S. Oliveira, L.P.N. Rebelo, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids, *ACS Sustain Chem Eng* 2 (2014) 2416–2425. <https://doi.org/10.1021/sc500439w>.
- [87] B.Y. Zhao, P. Xu, F.X. Yang, H. Wu, M.H. Zong, W.Y. Lou, Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: Characterization and application to the extraction of rutin from sophora japonica, *ACS Sustain Chem Eng* 3 (2015) 2746–2755. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00619>.
- [88] F.S. Mjalli, O.U. Ahmed, Physical properties and intermolecular interaction of eutectic solvents binary mixtures: reline and ethaline,

- Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 11 (2016) 549–557.
<https://doi.org/10.1002/apj.1978>.
- [89] A.P. Abbott, G. Capper, S. Gray, Design of improved deep eutectic solvents using hole theory, *ChemPhysChem* 7 (2006) 803–806.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200500489>.
- [90] I. Alfurayj, C.C. Fraenza, Y. Zhang, R. Pandian, S. Spittle, B. Hansen, W. Dean, B. Gurkan, R. Savinell, S. Greenbaum, E. Maginn, J. Sangoro, C. Burda, Solvation dynamics of wet ethaline: Water is the magic component, *Journal of Physical Chemistry B* 125 (2021) 8888–8901.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.1c04629>.
- [91] A.R. Harifi-Mood, R. Buchner, Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide, *J Mol Liq* 225 (2017) 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.115>.
- [92] V.S. Protsenko, L.M. Pavlenko, L.S. Bobrova, S.A. Korniy, F.I. Danilov, Electrodeposition of coatings from urea–choline chloride-based plating baths containing Ni(II) and Ce(III) chloride salts and electrocatalytic activity of electrodeposits towards the hydrogen evolution reaction, *Journal of Solid State Electrochemistry* (2023).
<https://doi.org/10.1007/s10008-023-05499-6>.
- [93] Y. Sun, S. Cheng, Z. Mao, Z. Lin, X. Ren, Z. Yu, High electrochemical activity of a Ti/SnO₂–Sb electrode electrodeposited using deep eutectic solvent, *Chemosphere* 239 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124715>.
- [94] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles, Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 658 (2011) 18–24.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.04.015>.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

En este capítulo se describe el objetivo general de la presente Tesis Doctoral, así como los diferentes objetivos específicos para lograr alcanzar las metas planteadas. También se argumenta la relación de la investigación con la consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible. Finalmente, se presenta un esquema general del trabajo realizado y de la estructura de la Tesis.

2.1. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

La industria de procesado de cobre implica múltiples etapas de separación y purificación, desde la extracción de minerales hasta la obtención de cobre de alta pureza como producto final. Estas etapas impactan negativamente en el medio ambiente debido a un consumo intenso de productos químicos y energía, y también a la liberación de contaminantes. Entre otros, se generan múltiples residuos, como cenizas, polvo y efluentes líquidos, que principalmente contienen cobre y otros metales considerados como impurezas, incluyendo antimonio o bismuto.

La Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco de un proyecto de investigación denominado Sb-RECMEMTEC, en el cual la Universitat Politècnica de València ha trabajado en colaboración con la *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (Brasil), la Universidad de Santiago de Chile (Chile), la *Universidade Feevale* (Brasil) y la empresa Transducto S.A. (Chile). El principal objetivo de este proyecto es lograr una producción de cobre sostenible y minimizar así el impacto medioambiental y social de esta actividad económica.

El **objetivo general** de la presente Tesis Doctoral es la recuperación mediante electrodeposición de uno de los elementos que se consideran impurezas, el antimonio, y que está presente en un efluente residual que proviene de la etapa final del electro-refinado del cobre. Se trata de un efluente altamente concentrado en ácido clorhídrico que se obtiene en la regeneración de las resinas de intercambio iónico. El objetivo de estas resinas es la purificación del electrolito ácido resultante del electro-refinado. Este efluente contiene las impurezas retenidas por las resinas (principalmente antimonio), así como el ácido clorhídrico empleado como eluyente. La recuperación del antimonio presente en el electrolito conlleva su eliminación de la disolución, por lo que se purifica el electrolito de ácido clorhídrico permitiendo su reutilización como eluyente. Con la consecución del objetivo general presentado se logran dos metas: en primer lugar, el efluente residual se establece como una fuente secundaria para una materia prima crítica; y, en segundo lugar, se fomenta la economía circular dentro de la metalurgia del cobre, reciclando

el ácido clorhídrico y reduciendo así el uso de reactivos químicos a la vez que se disminuye la cantidad de residuos generados.

Para lograr el objetivo principal se han propuesto los siguientes **objetivos específicos**:

- Caracterizar electroquímicamente el efluente residual simulado mediante técnicas voltamétricas.
- Analizar la influencia de la transferencia de materia sobre la electrodeposición del antimonio.
- Estudiar la selectividad del proceso de electrodeposición del antimonio en presencia de bismuto.
- Comprobar con un efluente real la viabilidad de aplicar la técnica de electrodeposición para la recuperación del electrolito ácido y del antimonio contenido en el efluente.
- Investigar la posibilidad de sustituir el disolvente actual de regeneración de las resinas de intercambio iónico por un disolvente alternativo.

2.2. RELACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) aprobados en la Agenda 2030 integran diecisiete objetivos específicos cuya meta es lograr el fin de la pobreza, la protección del planeta y la mejora de las vidas y perspectivas de la población mundial.

En este contexto, la investigación realizada contribuye a la consecución, en particular, de cuatro ODS:

- Objetivo 6. Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos.
- Objetivo 9. Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación.

- Objetivo 12. Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.
- Objetivo 17. Revitalizar la Alianza Mundial para el Desarrollo Sostenible.

La recuperación del antimonio de una fuente secundaria incrementa la sostenibilidad del proceso de obtención del elemento al sustituir su producción primaria por una producción responsable. La producción primaria de antimonio involucra la extracción del mineral y el empleo de métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos que suponen un elevado consumo energético, así como la generación de residuos. Al emplear el efluente residual como fuente secundaria se aumenta también la sostenibilidad de la industria de cobre, reduciendo los residuos generados y contribuyendo a la economía circular.

En la misma línea, la reutilización del electrolito de ácido clorhídrico supone reducir el consumo de agua y de productos químicos, así como eliminar el vertido de este efluente, con la consiguiente reducción de la liberación de productos contaminantes al medio ambiente.

Finalmente, el desarrollo colaborativo del proyecto de investigación con instituciones de varios países favorece las alianzas para el logro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

2.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

La presente Tesis Doctoral se ha estructurado en seis capítulos. En la Fig. 2. 1 se muestra el esquema de la Tesis. A continuación, se exponen brevemente los contenidos de cada uno de los capítulos.

El **Capítulo 1** introduce la problemática de las materias primas críticas y la baja sostenibilidad de la industria del cobre. En particular, se presenta la relevancia del antimonio en la economía y su escasa disponibilidad como materia prima. Se introduce también el proceso de producción del cobre y, en particular, los detalles de la etapa en la que se genera el efluente

problema. Asimismo, se analizan las ventajas y desventajas de distintas tecnologías para la recuperación de metales. Por último, se plantea una posible alternativa para sustituir el eluyente que da lugar al efluente problema.

En el presente **Capítulo 2** se enuncian los objetivos de la Tesis Doctoral y su relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible. Se presenta también el plan de trabajo seguido durante la realización de la Tesis Doctoral.

En el **Capítulo 3** se describen las técnicas experimentales empleadas a lo largo de la presente Tesis Doctoral.

En el **Capítulo 4** se detallan los montajes empleados y las condiciones aplicadas en los diferentes ensayos realizados.

En el **Capítulo 5** se presentan los resultados. Este capítulo se ha dividido en cinco subcapítulos. En el **Apartado 5.1.** se efectúa la caracterización electroquímica de la disolución de regeneración de las resinas de intercambio iónico mediante un estudio voltamétrico, combinando voltametría cíclica y lineal. Una vez caracterizado el sistema, se lleva a cabo la recuperación del antimonio presente en la disolución problema. Para ello, se realizan electrodeposiciones, tanto en modo potencioestático como galvanostático, y se analiza la estructura y composición de los depósitos. En el **Apartado 5.2.** se ejecutan electrodeposiciones de larga duración en un reactor de compartimento único, en modo potencioestático y galvanostático. En este último modo se estudia cómo afecta la variación de ciertas condiciones de trabajo sobre el proceso de electrodeposición, en particular, la velocidad de agitación y la concentración de antimonio y ácido clorhídrico en la disolución. Posteriormente, se analiza la influencia de las diferentes reacciones en el proceso de electrodeposición empleando un reactor de doble compartimento en el que se utiliza una membrana como separador. En el **Apartado 5.3.** se analiza el efecto de añadir bismuto a la disolución sobre la electrodeposición de antimonio. En primer lugar, se estudia la selectividad de la electrodeposición con una disolución de referencia y, posteriormente, se emplean diferentes relaciones de concentración entre ambos elementos. Para comprobar cómo influye la presencia de bismuto, se

realiza un estudio voltamétrico previo a las electrodeposiciones de larga duración. Con los resultados de las electrodeposiciones se calcula el parámetro de selectividad de antimonio sobre bismuto, que considera la evolución de las concentraciones de ambos metales durante los ensayos y permite seleccionar aquellas condiciones más favorables para la recuperación individual de antimonio, o de ambos metales conjuntamente en forma de aleación. En el **Apartado 5.4.** se emplea un efluente real generado en el proceso de regeneración de las resinas de intercambio iónico en una subetapa del electro-refinado del cobre. El estudio del efluente real comienza con una caracterización electroquímica de este mediante la técnica de voltametría. Una vez caracterizado el efluente, se llevan a cabo electrodeposiciones de corta duración para analizar la morfología y composición de los depósitos obtenidos. También se realizan electrodeposiciones de larga duración con un reactor de triple compartimento con el objetivo de recuperar el ácido clorhídrico para su reutilización en la etapa de regeneración. Por último, se efectúan electrodeposiciones en un reactor de compartimento único para analizar la influencia de las reacciones secundarias sobre el proceso de electrodeposición. Finalmente, en el **Apartado 5.5.** se estudia el disolvente eutéctico profundo seleccionado para sustituir el electrolito ácido, la oxalina. En primer lugar, se estudia la solubilidad del antimonio en la oxalina y la viscosidad del disolvente. Posteriormente, se realiza un estudio voltamétrico de la oxalina, en la que se analiza el efecto de diferentes parámetros: la temperatura, la concentración de antimonio en la disolución y la velocidad de barrido. Para terminar, se realiza una comparación con el electrolito de ácido clorhídrico.

El **Capítulo 6** resume las conclusiones globales obtenidas durante la realización del trabajo.

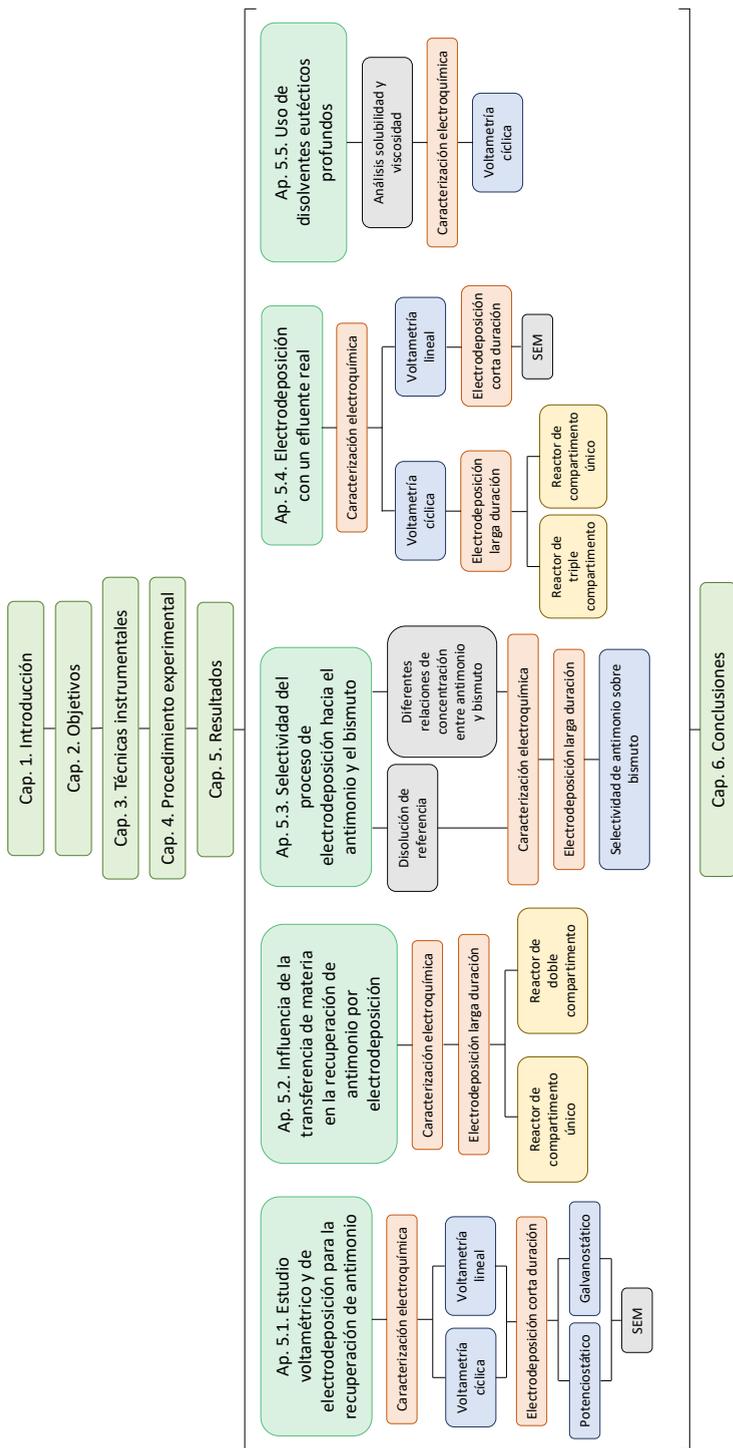


Fig. 2. 1. Esquema de la Tesis Doctoral dividido en capítulos.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

En este capítulo se describen los fundamentos de las diferentes técnicas instrumentales empleadas a lo largo de la Tesis Doctoral. En primer lugar, de las técnicas de voltametría cíclica y lineal empleadas para la caracterización electroquímica de los sistemas estudiados; a continuación, de los ensayos de electrodeposición empleando distintos modos de operación y reactores electroquímicos; y, por último, de las técnicas de análisis y caracterización de los depósitos obtenidos.

3.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La electroquímica estudia la interacción entre la electricidad y las reacciones químicas. El paso de la corriente eléctrica a través de la materia genera reacciones de oxidación-reducción (redox), es decir, se producen cambios en el estado de oxidación de los elementos como consecuencia de la transferencia de electrones entre ellos. Durante la oxidación, una especie química (M) pierde electrones (Ec. 3. 1), mientras que en la reducción los gana (Ec. 3. 2).



Un sistema electroquímico consta de dos electrodos sumergidos en un electrolito y de un conductor eléctrico externo que une ambos electrodos con una fuente de alimentación (Fig. 3. 1) [1]. Cuando se conecta la fuente de corriente, los electrones circulan a través del conductor externo (cable) y el circuito es completado por los iones que fluyen a través del electrolito desde un electrodo a otro. Así pues, la diferencia de potencial que se establece entre ambos electrodos es una fuerza impulsora para el transporte de los iones presentes en el electrolito, los cuales conducen la corriente a través de la propia celda electroquímica (transporte que tiene lugar principalmente por migración). Los mecanismos de transporte principales en una celda electroquímica son los siguientes [2]:

- Migración: movimiento de una especie cargada como respuesta a la aplicación de un campo eléctrico (gradiente de potencial eléctrico).
- Difusión: movimiento de las especies debido a un gradiente de potencial químico (por ejemplo, un gradiente de concentración).
- Convección: agitación o transporte hidrodinámico. El movimiento del fluido ocurre como consecuencia de la convección natural (causada por gradientes de densidad o de temperatura) o de la

convección forzada, y puede generar zonas en las que el fluido está estancado, zonas de flujo laminar y zonas de flujo turbulento.

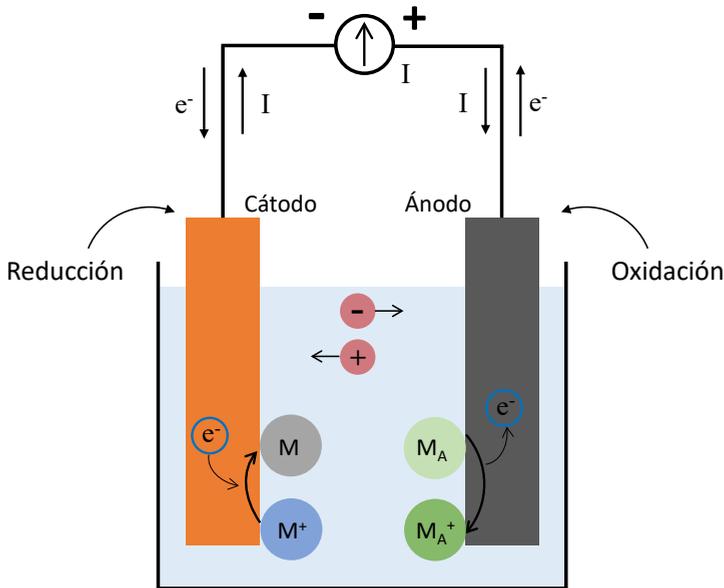


Fig. 3. 1. Esquema del proceso de oxidación-reducción en un sistema electroquímico compuesto por un ánodo, un cátodo, un electrolito y una fuente de alimentación galvanostática.

Cuando se aplica un campo eléctrico entre los dos electrodos, además del transporte de iones, tienen lugar reacciones electroquímicas. En un proceso electroquímico, la reacción de reducción ocurre en uno de los electrodos, denominado cátodo, y la de oxidación se produce en el otro electrodo, denominado ánodo (Fig. 3. 1). En el electrodo conectado al polo negativo de la fuente (cátodo) se alcanza la corriente de reducción o catódica, generándose un flujo de electrones desde el electrodo al reactante, y produciendo así la reducción de la especie sobre el cátodo. Por el contrario, en el electrodo conectado al polo positivo de la fuente (ánodo) se alcanza la corriente de oxidación o anódica, y los electrones son transferidos del reactante al electrodo, produciéndose la oxidación de la especie sobre el

ánodo. El electrodo donde ocurre la semirreacción de interés (formación de M), que en el presente estudio será la de reducción, se denomina electrodo de trabajo; el electrodo donde tiene lugar la otra semirreacción (formación de M_A^+ , reacción que no es de interés para el estudio, pero es necesario que ocurra), se conoce como contraelectrodo.

3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.2.1. VOLTAMETRÍA

La voltametría es una técnica electroquímica ampliamente empleada para estudiar un sistema electroquímico debido a que permite identificar, de manera rápida y sencilla, las transformaciones que tienen lugar cerca de la superficie de un electrodo [3]. No obstante, la interpretación de las medidas voltamétricas obtenidas es una tarea compleja [4]. Para llevar a cabo las voltametrías se aplica un potencial variable con el tiempo y se registra la intensidad de corriente resultante. En el caso más común, la variación del potencial es constante con el tiempo, denominándose velocidad de barrido a la rapidez con la que se altera el valor del potencial ($V \cdot s^{-1}$). Dicha velocidad lleva asociado el término “barrido” debido a que se recorre un rango de potencial entre dos valores determinados. La velocidad de barrido es un parámetro importante en voltametría y su valor suele estar comprendido entre 0.001 y $0.1 V \cdot s^{-1}$.

Como resultado de las voltametrías se obtienen los voltagramas o voltamogramas, donde se representa la densidad de corriente registrada en función del potencial aplicado. El voltamograma servirá para identificar las reacciones que tienen lugar en la superficie del electrodo, ya que al ocurrir dichas reacciones se observan variaciones en el valor de la intensidad registrada.

Las medidas voltamétricas se ejecutan en una celda electroquímica que contiene el electrolito y consta de tres electrodos: electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo. Durante estos ensayos se aplica un potencial

entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y se registra la corriente que circula entre los electrodos de trabajo y de referencia. En la Fig. 3. 2 se muestra el esquema de una celda electroquímica estándar de tres electrodos.

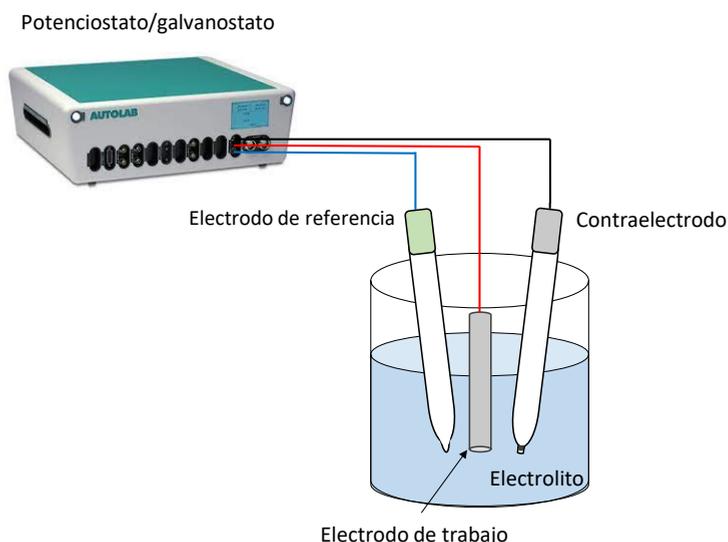


Fig. 3. 2. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potencióstato/galvanostato.

Existen diferentes técnicas voltamétricas cuya diferencia reside en la función de potencial que se aplica. Esta Tesis Doctoral se centra en dos de ellas: la cíclica y la de barrido lineal.

3.2.2. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica aporta información sobre las reacciones electroquímicas que suceden en un sistema, permitiendo investigar el comportamiento electroquímico de este. Esta técnica suele emplearse como primera etapa en la caracterización electroquímica de una disolución

problema debido a que proporciona información de los potenciales redox de las especies electroactivas, así como del efecto del medio o electrolito soporte sobre el proceso.

En las voltametrías cíclicas, la señal de potencial aplicada en función del tiempo presenta una forma triangular (Fig. 3. 3). El potencial inicial se corresponde con el potencial de circuito abierto (OCP, *open circuit potential*), para el cual la densidad de corriente es nula. A continuación, el potencial se varía a una velocidad de barrido determinada hasta alcanzar un potencial de inversión catódico ($E_{i,c}$), a partir del cual se invierte el sentido de variación del potencial hasta llegar al potencial de inversión anódico ($E_{i,a}$); en este punto se invierte de nuevo el sentido de variación del potencial y el barrido continúa hasta que se alcanza el potencial final (E_f), el cual coincide con el OCP. Cabe indicar que el potencial podría barrerse en sentido inverso pero, tanto en el ejemplo que se presenta en la Fig. 3. 4 como en las voltametrías realizadas en la presente Tesis Doctoral, se ha aplicado el sentido de barrido detallado en la Fig. 3. 3. Durante el barrido directo de potencial, el electrodo de trabajo actúa como cátodo, y sobre su superficie se produce la reducción de la especie electroactiva contenida en el electrolito (Ec. 3. 2). Cuando el potencial se invierte y se alcanzan densidades de corriente negativas, dicho electrodo actúa como ánodo, y se produce la oxidación de las especies que previamente se habían reducido (Ec. 3. 1).

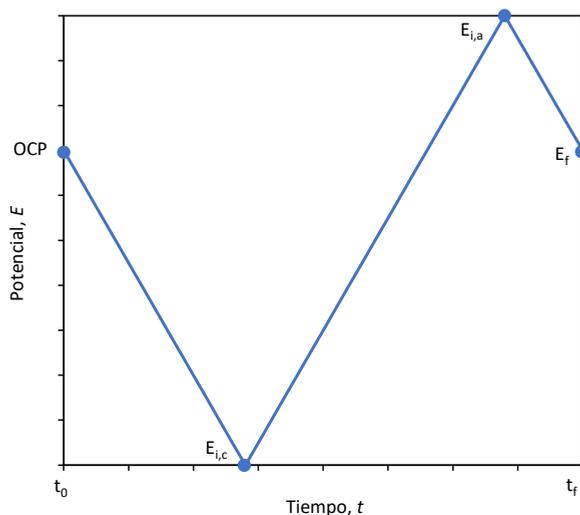


Fig. 3. 3. Forma de la señal de potencial, aplicada en voltametría cíclica.

Cuando se aplica la señal de potencial de la Fig. 3. 3, para una sola especie electroactiva, se obtiene un voltamograma cíclico como el mostrado en la Fig. 3. 4. Al analizar este voltamograma, desde el OCP hacia potenciales catódicos se observa un pico de corriente catódica ($i_{p,c}$) a un potencial de pico catódico determinado ($E_{p,c}$); este pico se corresponde con la ganancia de electrones por parte de la especie electroactiva en el electrodo de trabajo. Al invertir el sentido del barrido desde $E_{i,c}$ hacia potenciales más positivos, se detecta un pico de corriente anódica ($i_{p,a}$) a un potencial determinado ($E_{p,a}$) debido a la oxidación de la especie previamente reducida o electrodepositada. En régimen estático, es decir, cuando el electrolito no está agitado, las correlaciones entre las densidades de corriente de los picos, la diferencia entre los potenciales de los picos catódico y anódico, así como su evolución con la variación de la velocidad de barrido, ofrecen información relativa a la cinética de las reacciones electroquímicas. En general, la corriente registrada está controlada por la velocidad de procesos como la transferencia de materia, la transferencia de electrones u otros fenómenos superficiales, tales como adsorción, desorción o cristalización.

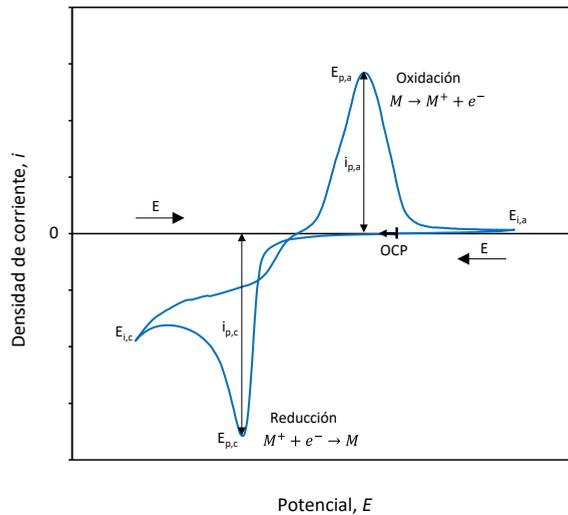


Fig. 3. 4. Voltamograma tipo obtenido al aplicar la señal de potencial de la Fig. 3. 3.

Como se ha comentado con anterioridad, uno de los parámetros más relevantes de la voltametría es la velocidad de barrido. Durante las mediciones, si dicha velocidad es moderada, se produce el flujo de especies reactantes hacia las proximidades del electrodo sin limitaciones notables. En cambio, a velocidades de barrido elevadas los fenómenos de transporte a través del medio no son capaces de reponer la concentración de especies en la zona próxima al electrodo, provocando así el agotamiento de la concentración de la especie reactante en dicha zona. Por ello, un aumento en la velocidad de barrido supone la reducción del espesor de la capa límite de difusión γ , como consecuencia, se observan mayores densidades de corriente [5]. De acuerdo con la teoría de adsorción isotérmica de Langmuir, si la adsorción iónica está involucrada en la reacción electroquímica, la relación entre i_p y la velocidad de barrido, v , es lineal [6]. Por el contrario, si la representación de i_p frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) resulta en una dependencia lineal, la densidad de corriente de pico es causada solamente por la difusión de iones [7]. Además, en función de la relación entre los potenciales e intensidades de pico y la velocidad de barrido, la transferencia de electrones se puede clasificar como reversible,

irreversible o casi-reversible. A continuación, se presentan en detalle las características de los procesos reversibles e irreversibles.

3.2.2.1. PROCESO REVERSIBLE

En un proceso electroquímicamente reversible, la transferencia de electrones es más rápida que la transferencia de materia, por lo que este último fenómeno limita la velocidad de la reacción. En este caso, la concentración de la especie oxidada y reducida se mantiene aproximadamente constante en la superficie del electrodo, y el potencial de celda cumple la ecuación de Nernst (Ec. 3. 3). En esta ecuación se relaciona el potencial de una celda electroquímica (E) con el potencial estándar de una especie (E^0) y con las actividades relativas de oxidación (Ox) y reducción (Red) del electrolito:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad \text{Ec. 3. 3}$$

donde R es la constante de los gases ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T representa la temperatura; n es el número de electrones intercambiados en el proceso redox; y, F corresponde a la constante de Faraday ($96485.33 C \cdot mol^{-1}$).

A continuación, se detallan las diferentes condiciones establecidas para confirmar a partir del voltamograma que un sistema es reversible:

- La diferencia entre los picos anódico y catódico ($\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$) equivale aproximadamente a $\frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$ ($59/n mV$ a $25^\circ C$).
- La intensidad de ambos picos, anódico y catódico, es igual ($i_{p,a} = i_{p,c}$).
- El potencial de pico no depende de la velocidad de barrido.

Para sistemas reversibles (a $25^\circ C$), la ecuación de Randles-Ševčík describe cómo la intensidad de pico aumenta de manera lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Ec. 3. 4) [6]:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C(0) \cdot v^{1/2} \quad \text{Ec. 3. 4}$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); $C(0)$, la concentración inicial ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$); y v , la velocidad de barrido ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). Para un determinado sistema, si la representación de i_p frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) no es lineal y la distancia entre los picos catódico y anódico aumenta con la velocidad de barrido, el sistema se considera electroquímicamente casi-reversible [7].

3.2.2.2. PROCESO IRREVERSIBLE

En un proceso irreversible, la transferencia de materia es más rápida que la transferencia de carga, es decir, el intercambio de electrones es lento. Generalmente, el voltamograma de un sistema irreversible cumple las siguientes condiciones:

- La diferencia entre los potenciales de los picos anódico y catódico es mucho mayor que $59/n \text{ mV}$ a 25°C .
- Debe haber solamente un pico de reducción u oxidación directa; si hay dos picos, el que se obtiene en el barrido inverso debe ser muy pequeño.

Para sistemas irreversibles la intensidad de pico se puede calcular a partir de la ecuación de Randles-Ševčík modificada para una temperatura de 25°C (Ec. 3. 5) [6]:

$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_\alpha)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot C(0) \cdot v^{1/2} \quad \text{Ec. 3. 5}$$

donde α es el coeficiente de transferencia; y, n_α , el número de electrones involucrados en la tasa de determinación de la velocidad. El valor de $\alpha \cdot n_\alpha$ se estima de la expresión deducida por Laviron para picos catódicos, aplicado a sistemas redox con $\Delta E_p > 200/n \text{ mV}$ [8]. El valor se obtiene de la representación semilogarítmica del potencial del pico catódico frente a la

velocidad de barrido, donde la recta resultante tiene una pendiente de valor $-2.3 \cdot R \cdot T / (\alpha \cdot n_{\alpha})$.

3.2.3. VOLTAMETRÍA LINEAL

La voltametría lineal se ha empleado para analizar con mayor profundidad el mecanismo cinético de electrodeposición. En esta técnica solo se registra uno de los barridos de la voltametría cíclica, el catódico o el anódico. En el marco de la presente Tesis Doctoral, debido a que esta experiencia se realiza como paso previo a las electrodeposiciones, se registra el barrido directo o catódico, al ser de interés la reacción de reducción.

Tal y como se presenta en la Fig. 3. 5, en las voltametrías de barrido lineal el potencial aplicado sigue una función lineal con el tiempo: se parte del OCP hasta alcanzar un potencial final (E_f).

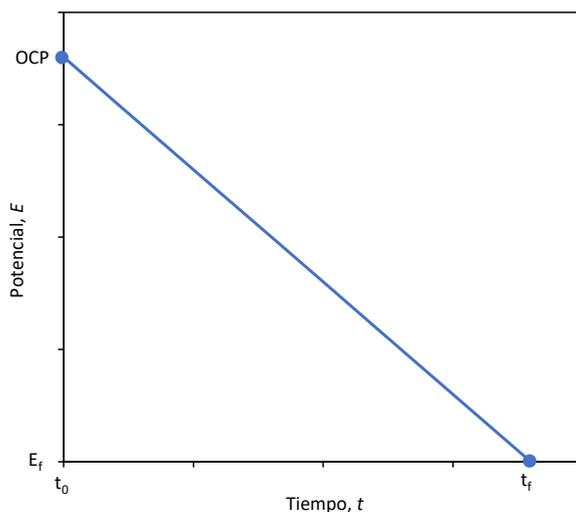


Fig. 3. 5. Forma de la señal de potencial, aplicada en voltametría lineal.

Si se analiza el ejemplo de voltamograma lineal presentado en la Fig. 3. 6, desde el OCP hacia E_f , se observa cómo, al desplazar el potencial hacia

valores más negativos, la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar un *plateau* o meseta. En este voltamograma se observa un *plateau* en lugar de un pico porque las voltametrías se han realizado bajo condiciones hidrodinámicas. Como consecuencia de la agitación se mantiene un aporte constante de la especie reactante a la superficie del electrodo. La región del *plateau* se registra a un valor determinado de densidad de corriente, conocida como densidad de corriente límite (i_L), la cual es proporcional a la velocidad a la que la especie reactante alcanza la superficie del electrodo [9]. El final del *plateau* indica la predominancia de la reacción correspondiente a la evolución del medio sobre la reducción de la especie de interés.

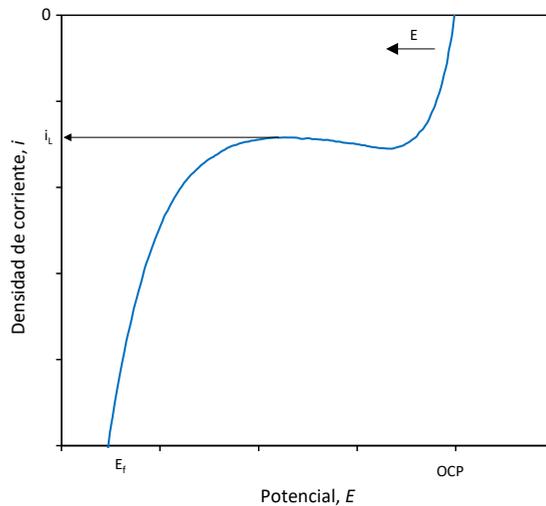


Fig. 3. 6. Voltamograma tipo obtenido al aplicar la señal de potencial de la Fig. 3. 5.

Las voltametrías lineales se suelen realizar bajo condiciones hidrodinámicas, por lo que uno de los parámetros más relevantes es la velocidad de rotación o agitación, de la cual depende la densidad de corriente límite obtenida. Para trabajar en régimen hidrodinámico, se puede emplear un electrodo de disco rotatorio (RDE, *Rotation Disk Electrode*) o un agitador magnético de velocidad regulable.

De acuerdo con la teoría de Levich, para las medidas obtenidas con el electrodo de disco rotatorio (RDE), se puede afirmar que el proceso está controlado por la difusión si existe una relación lineal entre la densidad de corriente límite y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación [10]. La ecuación de Levich (Ec. 3. 6) relaciona la densidad de corriente del *plateau*, es decir, i_L , con la velocidad de rotación [11]:

$$i_L = 0.621 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C(0) \cdot \omega^{1/2} \quad \text{Ec. 3. 6}$$

donde ω representa la velocidad de rotación ($rad \cdot s^{-1}$).

3.3. ELECTRODEPOSICIÓN

La deposición electroquímica o electrodeposición es una técnica ampliamente utilizada para la recuperación de metales debido a la sencillez de la operación y a su alta selectividad. Esta técnica se basa en la aplicación de una corriente eléctrica a través de una celda o reactor electroquímico (Fig. 3. 1), es decir, entre dos electrodos sumergidos en una disolución o electrolito. El electrolito contiene iones metálicos, los cuales se van a reducir y consecuentemente depositar en la superficie del cátodo (Fig. 3. 7).

La electrodeposición se puede llevar a cabo en modo potencioestático, aplicando un potencial constante durante un determinado tiempo, o en modo galvanostático, si se aplica una densidad de corriente constante, controlando así la velocidad de las reacciones electroquímicas.

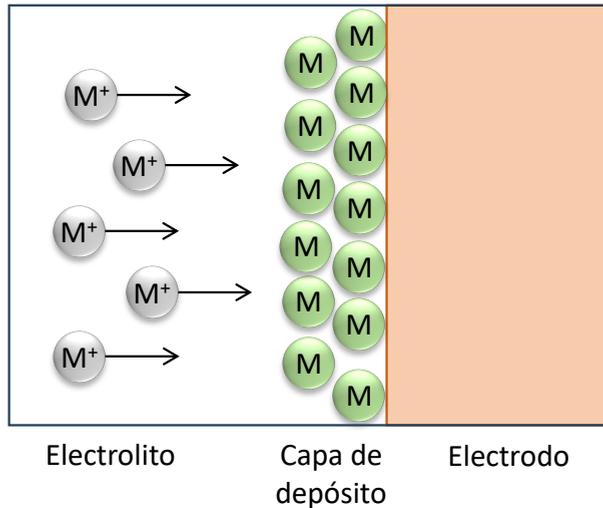


Fig. 3. 7. Esquema de la electrodeposición de los iones contenidos en una disolución sobre la superficie del electrodo que actúa como cátodo durante la aplicación de un potencial o corriente constante.

La viabilidad y eficiencia de los procesos de electrodeposición se puede evaluar a partir de diferentes parámetros que se detallan a continuación [12]:

- La conversión ($X(t)$) representa la variación con el tiempo de la fracción de reactivo que ha reaccionado con respecto a la concentración de este inicialmente en el sistema. Para un reactor de volumen constante se obtiene con la siguiente expresión:

$$X(t) = \frac{C(0) - C(t)}{C(0)} \cdot 100 (\%) \quad \text{Ec. 3. 7}$$

- El rendimiento farádico o eficiencia de corriente ($\phi(t)$) relaciona la cantidad de carga eléctrica empleada en el proceso deseado con la cantidad total de carga invertida en la operación:

$$\phi(t) = \frac{n \cdot F \cdot V \cdot (C(0) - C(t))}{\int_0^t I(t) dt} \cdot 100 (\%) \quad \text{Ec. 3. 8}$$

donde V es el volumen del reactor electroquímico (L), e $I(t)$ es la función de la corriente aplicada con el tiempo (A).

- La productividad específica ($\eta(t)$) representa la cantidad de reactivo convertido en la reacción electroquímica por unidad de tiempo y volumen:

$$\eta(t) = \frac{M \cdot (C(0) - C(t))}{t} (g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}) \quad \text{Ec. 3. 9}$$

siendo M el peso molecular del compuesto ($g \cdot mol^{-1}$).

- El consumo específico de energía ($E_s(t)$) representa el consumo energético por cantidad de producto obtenido:

$$E_s(t) = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{M \cdot V \cdot C(0) \cdot X(t) \cdot 3600} (kW \cdot h \cdot kg^{-1}) \quad \text{Ec. 3. 10}$$

donde $U(t)$ es la evolución del potencial de celda con el tiempo (V).

- La selectividad o eficiencia de separación de A con respecto a B (S_B^A) es un parámetro que compara el progreso de deposición de cada metal en términos de concentraciones relativas [13]:

$$S_B^A(t) = \frac{\left(\frac{C_B(t)}{C_B(0)}\right) - \left(\frac{C_A(t)}{C_A(0)}\right)}{\left(1 - \frac{C_B(t)}{C_B(0)}\right) + \left(1 - \frac{C_A(t)}{C_A(0)}\right)} \quad \text{Ec. 3. 11}$$

Los valores de S_B^A varían entre +1, que significa que solamente tiene lugar la electrodeposición de A, y -1, valor que se obtendría cuando la electrodeposición es completamente selectiva hacia B.

En un proceso electroquímico interesa que la conversión, la eficiencia de corriente y la productividad específica sean altas, mientras se busca que el consumo específico de energía sea bajo.

Como se ha comentado anteriormente, cuando se trabaja en modo galvanostático se aplica una densidad de corriente constante. En función de si la densidad de corriente aplicada es superior o inferior a la densidad de corriente límite, el sistema está controlado por diferentes procesos:

- $i_{aplicada}$ menos catódica que i_L : el suministro de la especie reactante al electrodo no está limitado por difusión, sino que la limitación viene dada por la corriente aplicada.
- $i_{aplicada}$ más catódica que i_L : la limitación por transferencia de materia se alcanza a tiempos próximos al tiempo inicial.

En función de si la transferencia de materia controla el proceso o no, la variación de la concentración del producto de interés con el tiempo puede seguir diferentes cinéticas: pseudo orden cero o pseudo orden uno.

Para una cinética de pseudo orden cero, la densidad de corriente aplicada es constante e inferior a la densidad de corriente límite, por lo que la transferencia de materia no limita el proceso. En esta situación, la concentración de la especie reactante de interés en la disolución decrece linealmente con el tiempo, de acuerdo con la siguiente expresión [14]:

$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{i \cdot a_e}{n \cdot F \cdot C(0)} \cdot t = 1 - \frac{k_0}{C(0)} \cdot t = 1 - k'_0 \cdot t \quad \text{Ec. 3. 12}$$

donde a_e es el área específica del electrodo, definida como el cociente entre el área del electrodo y el volumen del reactor ($a_e = A/V$); k_0 es la constante de velocidad de orden cero para procesos galvanostáticos ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot$

min^{-1}); γ , k'_0 es la constante de velocidad aparente de pseudo orden cero (min^{-1}). Como se deduce de la Ec. 3. 12, el descenso lineal de la concentración depende directamente de la densidad de corriente aplicada.

En un proceso dominado por la transferencia de materia, el valor teórico de la densidad de corriente límite correspondiente a la concentración inicial del electrolito cumple la siguiente ecuación [12]:

$$i_L(0) = n \cdot F \cdot k_m \cdot C(0) \quad \text{Ec. 3. 13}$$

donde k_m representa el coeficiente de transferencia de materia ($m \cdot s^{-1}$).

La variación de la concentración de la especie reactante con el tiempo se adapta a una cinética de pseudo orden uno si la densidad de corriente aplicada es superior a la densidad de corriente límite. En este caso, el proceso está limitado por la transferencia de materia, y la concentración del reactante decrece exponencialmente con el tiempo (Ec. 3. 14):

$$\frac{C(t)}{C(0)} = e^{(-k_m \cdot a_e \cdot t)} \quad \text{Ec. 3. 14}$$

Cabe indicar que, como la concentración del reactante decrece con el tiempo, el valor de la densidad de corriente límite va disminuyendo. Cuando la densidad de corriente aplicada sea superior a i_L , la disminución de esta no afectará a la cinética del proceso, es decir, seguirá siendo de pseudo orden uno. Sin embargo, cuando la densidad de corriente aplicada sea inferior a i_L , en un cierto instante, llamado tiempo crítico (t_c), la densidad de corriente aplicada puede llegar a coincidir con el valor de la densidad de corriente límite para la concentración en dicho instante en el reactor ($i = i_L(t_c)$). Partiendo de la Ec. 3. 13, la concentración del reactivo de interés para dicho tiempo crítico se puede estimar como sigue:

$$C(t_c) = \frac{i}{n \cdot F \cdot k_m} \quad \text{Ec. 3. 15}$$

Y el tiempo crítico viene dado por:

$$t_c = \frac{n \cdot F \cdot k_m \cdot C(0) - i}{i \cdot k_m \cdot a_e} \quad \text{Ec. 3. 16}$$

Por lo tanto, a densidades de corriente aplicadas inferiores al valor límite y tiempos menores al tiempo crítico, la tendencia de variación de la concentración será lineal. Después del tiempo crítico, la transferencia de materia comienza a limitar el proceso y la concentración decrece exponencialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{C(t)}{C(0)} = \frac{C(t_c)}{C(0)} \cdot e^{(-k_m \cdot a_e \cdot (t-t_c))} = \frac{C(t_c)}{C(0)} \cdot e^{(-k_1 \cdot (t-t_c))} \quad \text{Ec. 3. 17}$$

donde el coeficiente cinético es $k_1 = k_m \cdot a_e \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis estructural, morfológico y de composición de los depósitos obtenidos mediante electrodeposición se ha realizado con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) dotada de un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX).

El FESEM es un microscopio electrónico que utiliza un haz focalizado de electrones que reaccionan con la muestra para producir una imagen topológica y proporcionar una composición relativa [15]. Cuando el haz entra en contacto con la muestra, este produce electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos.

Los principales componentes de un microscopio FESEM son:

- Fuente de electrones de emisión de campo.
- Columna que contiene las lentes electromagnéticas.
- Detector de electrones.
- Cámara de muestras.
- Ordenador.

La formación de imágenes FESEM está principalmente relacionada con la detección de señales recibidas de las interacciones entre las señales de electrones y las muestras escaneadas. La espectroscopía EDX consiste en la detección de la composición elemental de una muestra mediante el análisis de los rayos X que proceden de los puntos de la superficie en los que incide el haz de electrones.

3.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La concentración de iones metálicos en la disolución durante los ensayos de electrodeposición se ha analizado mediante espectroscopía de absorción atómica.

El fundamento de la espectroscopía de absorción atómica es la medición de especies atómicas debido a la absorción que presentan a una determinada longitud de onda. El funcionamiento de la absorción atómica de llama consiste en nebulizar la muestra para dispersarla en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno. Para la medición de la concentración de cada elemento se emplean lámparas de cátodo hueco.

El equipo proporciona valores de absorbancia para distintas concentraciones medidas del elemento analizado. Para obtener la concentración de las muestras es necesario obtener una recta patrón a partir de concentraciones conocidas que permita relacionar la absorbancia con la concentración del ion metálico en la muestra analizada, tal como se observa en el ejemplo de la Fig. 3. 8.

La configuración de los parámetros de medición del equipo de absorción atómica dependerá del elemento metálico a medir. Además, se ha de emplear una lámpara característica para cada elemento. Los diferentes parámetros variables en el equipo son:

- Longitud de onda.
- Ancho de rendija.
- Intensidad de lámpara.
- Relación aire-acetileno.

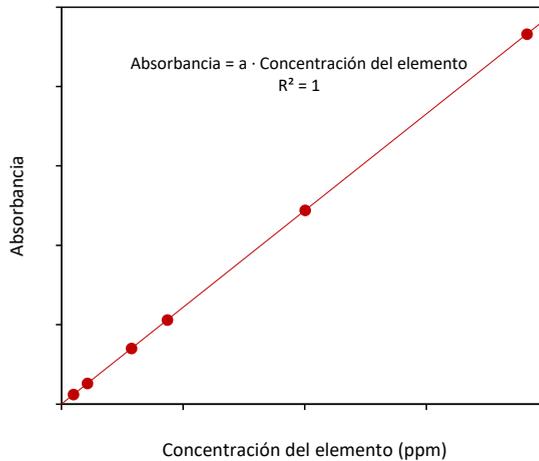


Fig. 3. 8. Ejemplo de una recta patrón tipo empleada para la obtención de valores de concentración de un elemento en espectroscopía de absorción atómica.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Third Edit, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [2] L.G. Leal, *Advanced transport phenomena: fluid mechanics and convective transport processes.*, Cambridge University Press, 2007.
- [3] R. Gulaboski, The future of voltammetry, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 41 (2022) 151–162. <https://doi.org/10.20450/MJCCE.2022.2555>.
- [4] C. Batchelor-Mcauley, E. Kätelhön, E.O. Barnes, R.G. Compton, E. Laborda, A. Molina, Recent advances in voltammetry, *ChemistryOpen* 4 (2015) 224–260. <https://doi.org/10.1002/open.201500042>.
- [5] P. Zhu, Y. Zhao, Cyclic voltammetry measurements of electroactive surface area of porous nickel: Peak current and peak charge methods and diffusion layer effect, *Mater Chem Phys* 233 (2019) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.034>.
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, second, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [7] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *J Chem Educ* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [8] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 101 (1979) 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3).
- [9] C. Ponce-De-León, C.T.J. Low, G. Kear, F.C. Walsh, Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from

- steady state linear sweep voltammetry, *J Appl Electrochem* 37 (2007) 1261–1270. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9392-3>.
- [10] J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-García, V. Montiel, Theoretical concepts and applications of a Rotating Disk Electrode, *J Chem Educ* 77 (2000) 1191–1194. <https://doi.org/10.1021/ed077p1191>.
- [11] A.C. Kasper, H.M. Veit, M. García-Gabaldón, V.P. Herranz, Electrochemical study of gold recovery from ammoniacal thiosulfate, simulating the PCBs leaching of mobile phones, *Electrochim Acta* 259 (2018) 500–509. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.161>.
- [12] F. Walsh, G. Reade, Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 1. Electrode geometry and figures of merit, *Analyst* 119 (1994) 791–796. <https://doi.org/10.1039/AN9941900791>.
- [13] P. Zimmermann, Ö. Tekinalp, S.B.B. Solberg, Ø. Wilhelmsen, L. Deng, O.S. Burheim, Limiting current density as a selectivity factor in electro dialysis of multi-ionic mixtures, *Desalination* 558 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116613>.
- [14] J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Recovery of zinc from spent pickling solutions using an electrochemical reactor in presence and absence of an anion-exchange membrane: Galvanostatic operation, *Sep Purif Technol* 98 (2012) 366–374. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.08.006>.
- [15] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017: pp. 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el Capítulo 4 se presentan las principales características de los experimentos realizados a lo largo de la Tesis Doctoral. Primero, se exponen las características de la disolución problema y, en segundo lugar, las del efluente real. Posteriormente, se muestran los montajes empleados: las celdas electroquímicas de tres electrodos y los reactores electroquímicos. A continuación, se detallan las condiciones de trabajo de los diferentes ensayos realizados, y se describen los procedimientos seguidos para el análisis de las muestras. Por último, se presenta el procedimiento llevado a cabo para la síntesis del disolvente eutéctico profundo estudiado, así como las características de los ensayos efectuados y los montajes utilizados para ello.

4.1. DISOLUCIÓN PROBLEMA

La disolución problema de esta Tesis Doctoral, como se ha comentado previamente en el Capítulo 1, emula un efluente residual generado en un subproceso de la etapa de electro-refinado del cobre; concretamente, se produce en la regeneración con ácido clorhídrico de las resinas de intercambio iónico empleadas para reciclar el electrolito de ácido sulfúrico que se utiliza en el proceso de electro-refinado. Las características del efluente resultante de regenerar las resinas amino-fosfónicas con ácido clorhídrico son variables, es decir, la concentración de metales disueltos en este efluente puede cambiar dependiendo del origen de los minerales de cobre empleados y del procedimiento seguido durante la etapa de regeneración [1,2].

La composición del efluente objeto de estudio ha sido analizada por diferentes autores, siendo el antimonio el metal disuelto mayoritario en los complejos metalúrgicos chilenos, tal como se ha especificado en el Capítulo 1. En el estudio de Barros et al. [1] se presenta una revisión bibliográfica sobre la composición de este efluente. En dicho estudio, el valor máximo de concentración de Sb detectada en la disolución es de 20 mM, y el valor medio es 2 mM; por ello, en esta Tesis Doctoral se ha optado por trabajar con este último valor como concentración de partida, aunque también se han estudiado otras concentraciones de Sb dentro de ese rango. Cabe recordar que la disolución real contiene, además, otros elementos metálicos; sin embargo, tal y como se ha justificado en el Capítulo 1, se encuentran en una concentración despreciable frente a la de Sb, a excepción del bismuto. Por tanto, también se ha decidido analizar la presencia de Bi en la disolución, ya que este puede afectar a la recuperación de Sb. En la Tabla 1.2 se mostró que el Bi se halla en el efluente en una concentración molar cuatro veces inferior a la de Sb, pero también se ha optado por trabajar con otras relaciones molares entre ambos elementos.

En cuanto a la concentración de ácido clorhídrico empleada para regenerar las resinas de intercambio iónico, esta es diferente en función de la metalurgia de cobre. En las metalurgias chilenas, en las que se basa el

efluente residual simulado en la presente Tesis Doctoral, la concentración de HCl empleada es 6 M; por ello, se ha optado por trabajar con este valor como concentración de partida. No obstante, diversos autores han publicado estudios con concentraciones de ácido de 3.5 y 4.7 M [3,4]. Por este motivo, se ha decidido utilizar también concentraciones menores. Con el objetivo de abarcar un mayor rango de concentraciones de HCl, la concentración más baja estudiada ha sido 1.5 M, debido principalmente a que se trata de la mínima concentración necesaria para poder disolver el Sb(III) presente en las resinas de intercambio iónico [5]. A concentraciones inferiores, se produce la precipitación de oxiclорuros de Sb(III). Hashimoto et al. [6] también detectaron la precipitación de oxiclорuros al estudiar la hidrólisis de Sb(III) en disoluciones de ácido clorhídrico.

En la Fig. 4. 1 se muestran los diagramas de solubilidad del Sb(III) para las concentraciones 2 y 4.5 mM en disoluciones de HCl 1.5 M, y para las concentraciones 2, 4.5 y 20 mM en HCl 6 M. En estos diagramas se verifica que el antimonio es soluble en dichos intervalos de concentraciones, para las dos disoluciones de HCl empleadas. Como puede observarse en los diagramas, el rango de pH en el que el Sb(III) es insoluble comienza, aproximadamente, a un valor igual a 2 y se extiende hasta un valor cercano a 14. En el caso de las disoluciones de HCl 6 M, el rango de solubilidad aumenta ligeramente a valores bajos de pH en comparación con las disoluciones de HCl 1.5 M. Esto ocurre debido a que se forman más especies de clorocomplejos solubles. Las disoluciones de HCl 1.5 y 6 M presentan valores de pH entre -1 y 0, en los que el antimonio es soluble. La baja solubilidad del Sb(III) en disoluciones acuosas es una de las razones por las que se usa ácido clorhídrico altamente concentrado en la regeneración de las resinas de intercambio iónico.

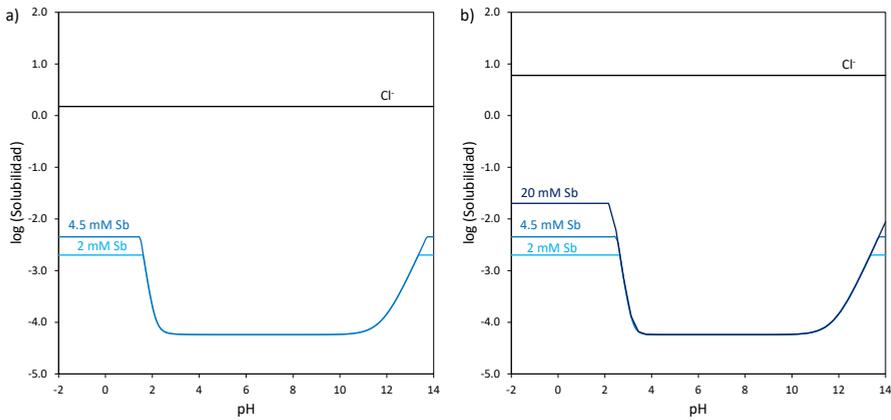
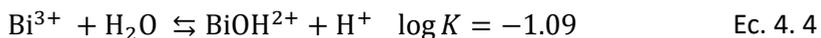
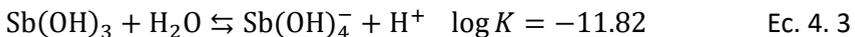
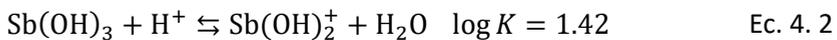
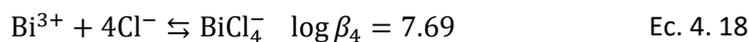
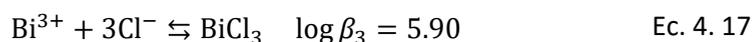
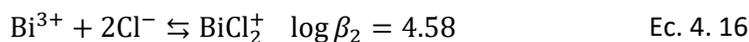
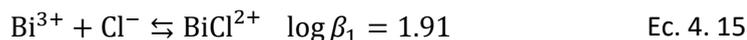
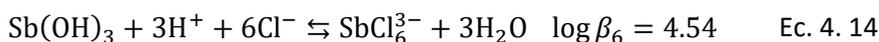
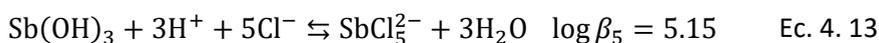
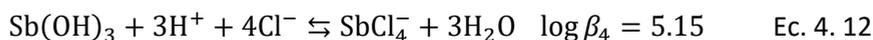
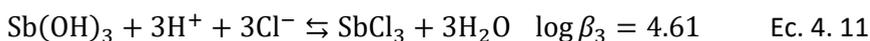
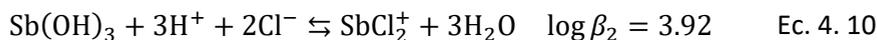
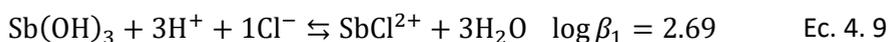
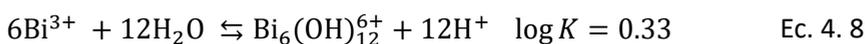
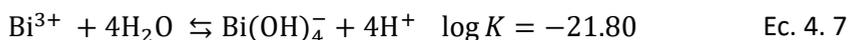
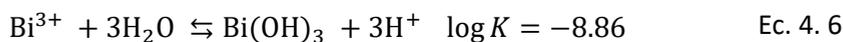
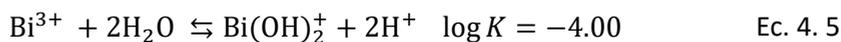
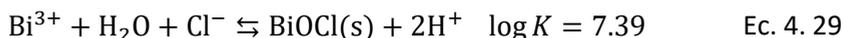
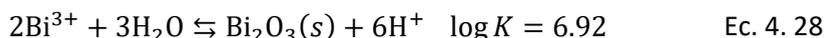
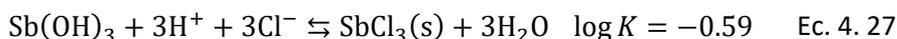
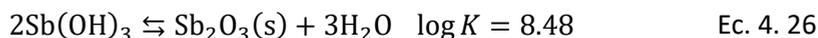
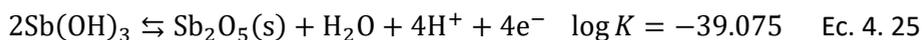
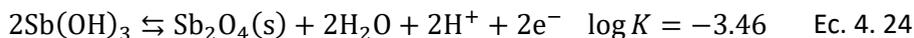
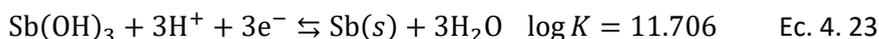
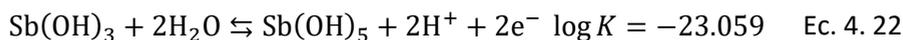
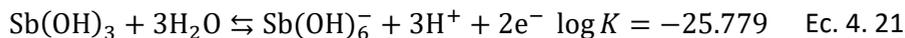
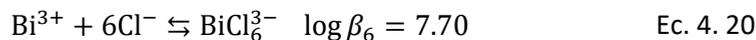
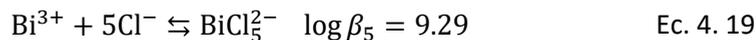


Fig. 4. 1. Solubilidad del Sb(III) en el rango de concentraciones de 2 a 4.5 mM en disoluciones de HCl 1.5 M (a) y en el rango de 2 a 20 mM en disoluciones de HCl 6 M (b).

A continuación, se indican las reacciones consideradas para la obtención de los diagramas de solubilidad (Fig. 4. 1), de Pourbaix (Fig. 5. 3), de especiación de Sb(III) en medio ácido clorhídrico (Fig. 5. 4) y de especiación de Sb(III) y Bi (III) en HCl 6 M (Fig. 5. 33), que se presentarán en el Capítulo 5, así como las constantes de equilibrio correspondientes [7–9]: reacciones de hidrólisis (Ec. 4. 1 - Ec. 4. 8), de formación de clorocomplejos (Ec. 4. 9 - Ec. 4. 20), reacciones redox (Ec. 4. 21 - Ec. 4. 25) y de formación de sólidos (Ec. 4. 26 - Ec. 4. 29). Los diagramas han sido obtenidos con el software de acceso libre MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*) [10].







En las ecuaciones presentadas, K corresponde a la constante de equilibrio de disociación, y β representa la constante de equilibrio de formación de complejos o constante de formación acumulativa.

De acuerdo con la discusión efectuada, en la Tabla 4. 1 se recogen las concentraciones de las disoluciones problema utilizadas en esta Tesis Doctoral. Se ha diferenciado entre la disolución denominada "Problema de

partida”, disoluciones con solamente contenido en HCl, disoluciones con diferentes concentraciones de Sb en medio HCl, y las disoluciones empleadas en el estudio en el que se ha analizado la influencia de la presencia de Bi en la electrodeposición de Sb.

Tabla 4. 1. Concentraciones de las disoluciones problema utilizadas.

Disoluciones problema	C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)
Disolución problema de partida	2	-	6
Disoluciones de HCl	-	-	1.5
	-	-	6
Otras disoluciones de Sb en medio HCl	2	-	1.5
	4.5	-	6
	20	-	6
Disoluciones empleadas en el estudio de la presencia simultánea de Bi	10	-	6
	-	2.5	6
	10	2.5	6
	5	5	6
	2.5	10	6

Las disoluciones se han preparado con reactivos de grado analítico y agua destilada con una conductividad máxima de $0.001 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspondiente a la calidad Tipo II de acuerdo con las especificaciones estándar para el agua de calidad de reactivo de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales, ASTM D1193-06. El destilador utilizado es el modelo 720 de la marca POBEL. Los reactivos empleados se detallan en la Tabla 4. 2.

Tabla 4. 2. Listado y características de los reactivos empleados para preparar las diferentes disoluciones problema utilizadas.

Reactivo	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Óxido de antimonio (III)	Sb_2O_3	99	Sigma Aldrich
Óxido de bismuto (III)	Bi_2O_3	99.9	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	37	Panreac
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	96	Panreac

4.2. EFLUENTE REAL

El efluente real ha sido facilitado por la empresa Atlantic Copper, S.A.U. Este efluente, al igual que el tomado como referencia para simular la disolución problema, proviene de la etapa de regeneración de las resinas de intercambio iónico que se emplean en un subproceso del electro-refinado del cobre. Esta empresa está ubicada en España y trabaja con mineral proveniente de diferentes partes del mundo, y como consecuencia, el efluente real no presenta las mismas características que el efluente chileno.

La composición del efluente real se detalla en la Tabla 4. 3. El análisis de este efluente se ha realizado en un laboratorio externo mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). La concentración de ácido clorhídrico del efluente real es 5.6 M y se determinó mediante el método de Mohr de valoración de cloruros, explicado más adelante.

Tabla 4. 3. Composición del efluente real analizada por un laboratorio externo mediante ICP-MS.

Elementos presentes en el efluente real	C_{elemento} (mM)
Antimonio (Sb)	188.81
Arsénico (As)	40.20
Cobre (Cu)	16.46
Bismuto (Bi)	12.61
Hierro (Fe)	0.41
Plomo (Pb)	0.29
Níquel (Ni)	0.16
Zinc (Zn)	0.11
Cadmio (Cd)	0.07

Este efluente, a pesar de que no proviene de las metalurgias chilenas, presenta ciertas similitudes con el efluente tomado como referencia. Por ejemplo, ambas disoluciones presentan una concentración semejante de ácido clorhídrico y el elemento con mayor concentración presente en las mismas es el antimonio. Cabe destacar que el efluente real contiene una concentración de Sb muy elevada en comparación con el límite de solubilidad observado en la preparación de las disoluciones sintéticas. Una posible hipótesis que explicaría esta diferencia de solubilidad sería la presencia de aditivos en el efluente real que dificulten la precipitación del Sb.

4.3. MONTAJES EXPERIMENTALES

4.3.1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

La caracterización electroquímica y los ensayos de electrodeposición de corta duración (30 minutos) se han llevado a cabo en celdas electroquímicas con tres electrodos. Estas celdas tienen capacidad para un volumen de electrolito

de 50 mL. En la realización de los ensayos se ha utilizado un potenciostato/galvanostato AUTOLAB 302 N (Metrohm). Para aplicar estas técnicas se requiere utilizar dos electrodos, uno de los cuales actúa como ánodo y el otro como cátodo (contraelectrodo y electrodo de trabajo, respectivamente). Además, con el fin de medir o controlar el potencial en el electrodo de trabajo es necesario emplear un electrodo de referencia. Los electrodos utilizados en estos montajes han sido los siguientes:

- Electrodo de trabajo:
 - Punta de electrodo de platino con un área específica de 0.071 cm^2 para Autolab RDE de Metrohm.
 - Barra de cobre cubierta de Teflón con un área específica de 0.8 cm^2 .
- Electrodo de referencia: electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) de Metrohm.
- Contraelectrodo: electrodo de anillo de platino con un área de 1 cm^2 de Metrohm.

Previamente a la realización de cada ensayo los electrodos de trabajo se pulen con lijas de grano 500 y 4500; a continuación, se enjuagan con agua destilada y etanol; y, posteriormente, se secan con aire.

4.3.1.1. CELDA ESTÁTICA DE TRES ELECTRODOS

La celda estática de tres electrodos presenta una configuración especial que facilita la eliminación de las burbujas de gas generadas durante los ensayos (Fig. 4. 2). En esta configuración, el electrodo de trabajo se coloca en la parte inferior de la celda de modo que las burbujas de hidrógeno, formadas durante los barridos de potencial catódicos, no bloquean la superficie del electrodo ya que ascienden a través del electrolito liberándose a la atmósfera. En este montaje el sistema se mantiene en régimen estático, haciendo necesaria esta configuración debido a la elevada concentración de ácido en el electrolito, que facilita la formación de hidrógeno.

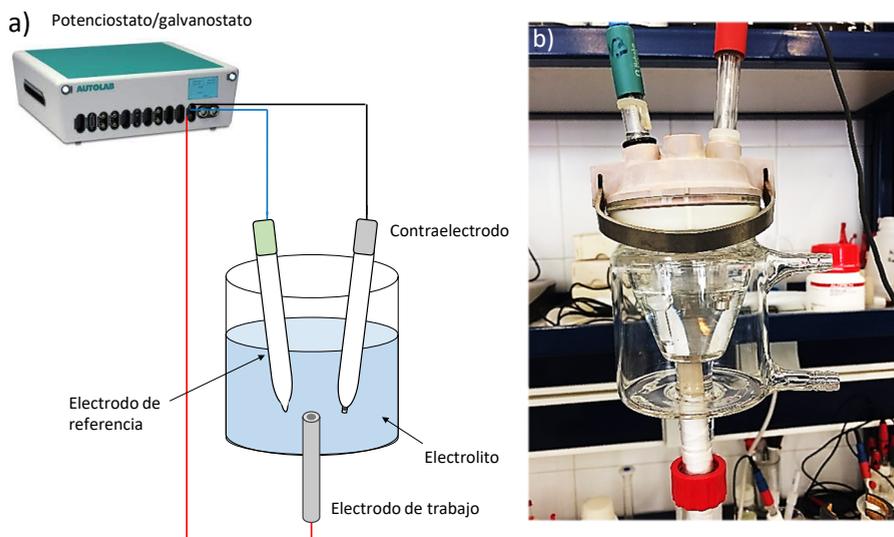


Fig. 4. 2. Esquema del montaje experimental con la celda electroquímica estática de tres electrodos (a). Celda electroquímica estática de tres electrodos (b).

4.3.1.2. CELDA ESTÁNDAR DE TRES ELECTRODOS CON EL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

La celda electroquímica utilizada junto con el electrodo de disco rotatorio (Autolab RDE de Metrohm) es una celda estándar en la que todos los electrodos se colocan en la parte superior de la misma (Fig. 4. 3). El electrodo de disco rotatorio cuenta con un controlador de velocidad, el cual permite modificar manualmente el régimen de revoluciones del RDE pudiendo variar entre 100 y 5000 rpm. Con este montaje, las condiciones hidrodinámicas facilitan la eliminación de las burbujas generadas como consecuencia de la reacción de evolución del hidrógeno.

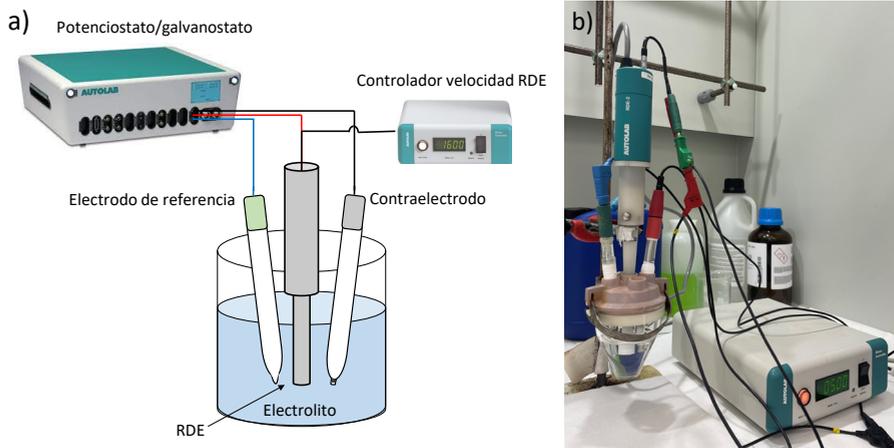


Fig. 4. 3. Esquema del montaje experimental de la celda electroquímica estándar de tres electrodos con el electrodo de disco rotatorio (RDE) (a). Montaje experimental de la celda electroquímica estándar de tres electrodos con el RDE (b).

4.3.2. REACTORES ELECTROQUÍMICOS

En las electrodeposiciones de larga duración (superior o igual a 2 horas), se han utilizado tres tipos de reactores electroquímicos: de compartimento único, de doble compartimento y de triple compartimento. El primero de ellos también se ha empleado en ensayos de voltametría lineal. Los electrodos utilizados en los tres reactores se detallan a continuación:

- Electrodo de trabajo: lámina rectangular de cobre, con unas dimensiones de 5.9 x 3.4 cm, y un espesor despreciable; uno de los lados de la placa se ha cubierto con film obteniendo un área específica de 20 cm².
- Contraelectrodo: ánodo dimensionalmente estable (DSA, *dimensionally stable anode*) compuesto de una hoja de titanio recubierta con un óxido de metal mixto (RuO₂/IrO₂: 0.70/0.30) con un área de 40 cm².
- Electrodo de referencia: electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) de Metrohm.

En estos montajes también se ha empleado un potencióstato/galvanostato AUTOLAB 302 N.

4.3.2.1. REACTOR DE COMPARTIMENTO ÚNICO

El reactor electroquímico de compartimento único consta de un vaso de vidrio Pyrex con una capacidad de 250 mL (Fig. 4. 4 y Fig. 4. 5). Para lograr el régimen hidrodinámico durante los ensayos se ha utilizado un agitador magnético con regulador de velocidad. Para registrar el potencial de celda durante los ensayos de electrodeposición se emplea un multímetro con la configuración mostrada en el esquema del montaje (Fig. 4. 4).

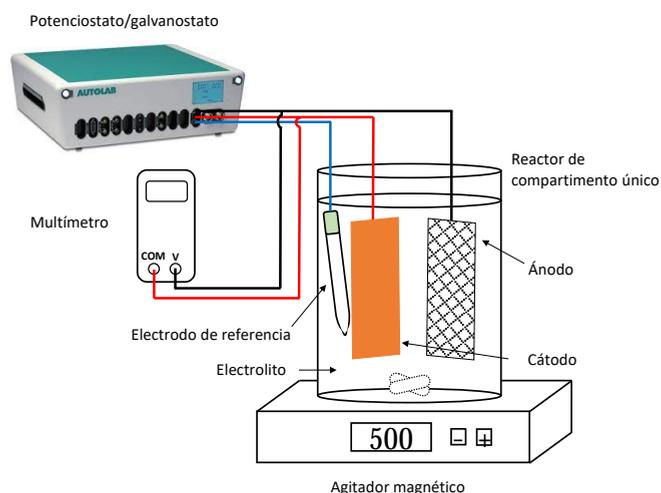


Fig. 4. 4. Esquema del montaje experimental con el reactor de compartimento único.

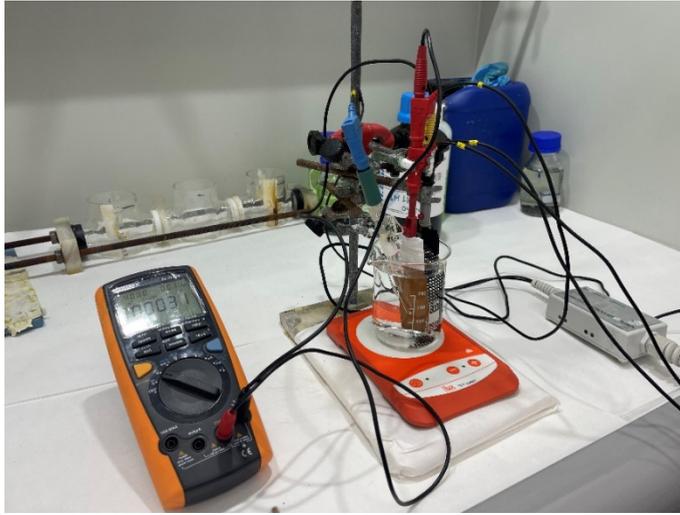


Fig. 4. 5. Montaje experimental con el reactor de compartimento único.

4.3.2.2. REACTOR DE DOBLE COMPARTIMENTO

Con el objetivo de evaluar la influencia de las reacciones secundarias que tienen lugar durante la electrodeposición de antimonio, concretamente la formación de gas cloro, se ha empleado un reactor de doble compartimento (Fig. 4. 6 y Fig. 4. 7) donde cada uno de los compartimentos tiene capacidad para un volumen de 250 mL. En este reactor, los compartimentos se encuentran separados por una membrana de intercambio iónico; en particular, se ha utilizado una membrana de intercambio catiónico Nafion 117 (Dupont). Al separar ambos compartimentos se pretende evitar que los productos de las reacciones anódicas afecten al proceso de electrodeposición del antimonio. El compartimento catódico del reactor contiene la disolución problema, mientras que el anódico contiene una disolución de H_2SO_4 3 M. Esta concentración de ácido sulfúrico se ha seleccionado para evitar una diferencia significativa en la presión osmótica de ambos compartimentos.

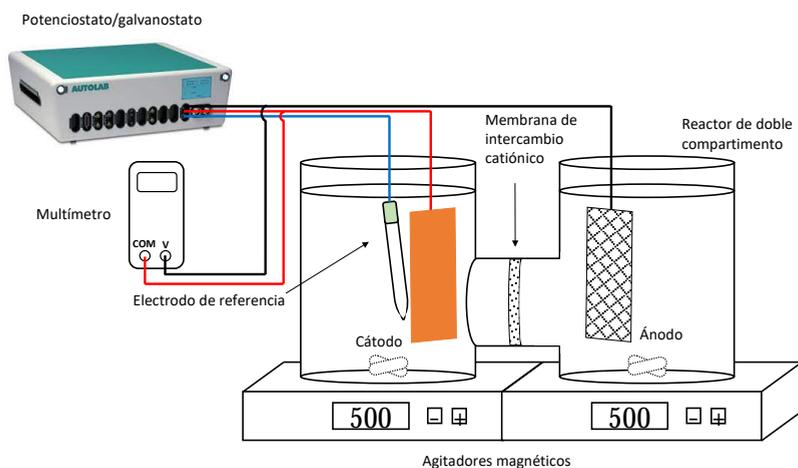


Fig. 4. 6. Esquema del montaje experimental con el reactor de doble compartimento.

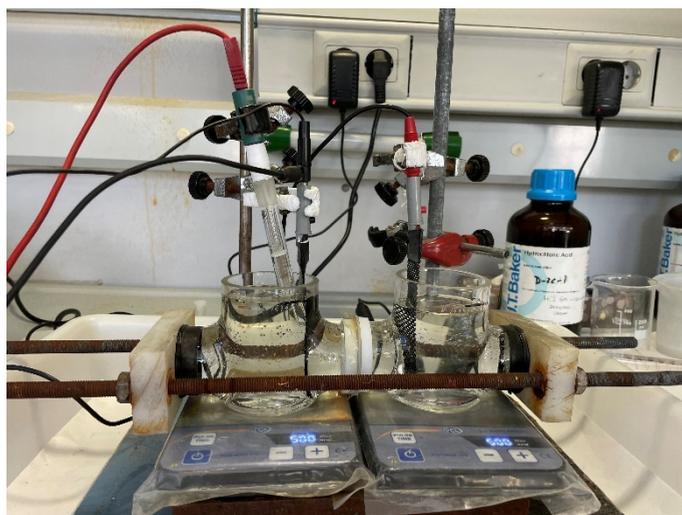


Fig. 4. 7. Montaje experimental empleado con el reactor de doble compartimento.

4.3.2.3. REACTOR DE TRIPLE COMPARTIMENTO

El reactor de triple compartimento (Fig. 4. 8 y Fig. 4. 9) se ha empleado para realizar electrodeposiciones de larga duración con el efluente real. El

objetivo de emplear esta configuración es concentrar el ácido clorhídrico en el compartimento central y, de forma simultánea, depositar los metales en el cátodo. Entre el compartimento catódico y el central se coloca una membrana de intercambio aniónico; en concreto, se ha utilizado una membrana AMV-N (Selemion). Para separar el compartimento central del anódico se ha empleado una membrana de intercambio catiónico, Nafion 117 (Dupont). En comparación con el reactor de doble compartimento, este otro reactor consta de un compartimento central situado entre las membranas de intercambio aniónico y catiónico. Esta configuración permite que los iones cloruro pasen del compartimento catódico al central, pero evitan que lleguen al anódico, donde se oxidarían a cloro gas en el ánodo.

Respecto a las disoluciones de cada uno de los compartimentos, en el catódico se introduce el efluente real; en el central se coloca una disolución de HCl 1 M, cuya concentración se espera que aumente durante el ensayo; y, en el anódico, una disolución de H_2SO_4 0.5 M. Al emplear esta configuración, la concentración de ácido sulfúrico necesaria para compensar la presión osmótica en los compartimentos central y anódico es menor a la empleada en el reactor de doble compartimento; esto es debido a que la disolución de HCl del compartimento colindante está menos concentrada.

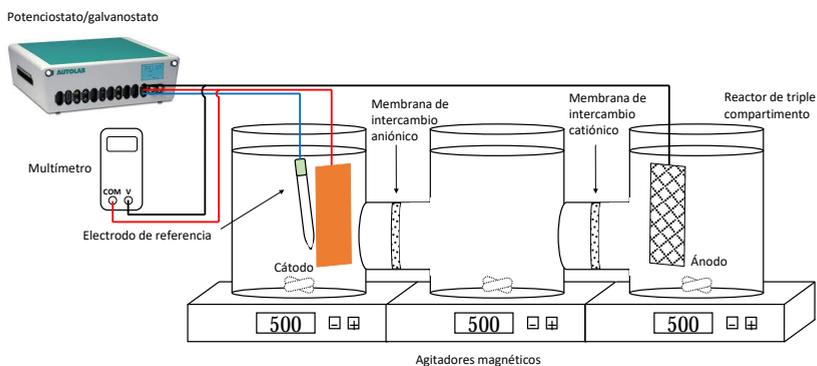


Fig. 4. 8. Esquema del montaje experimental con el reactor de triple compartimento.

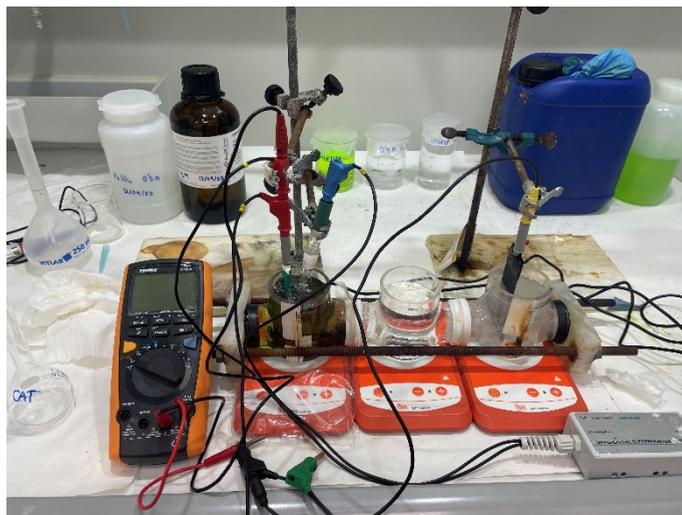


Fig. 4. 9. Montaje experimental empleado con el reactor de triple compartimento.

4.4. TIPOS DE ENSAYO Y CONDICIONES APLICADAS

En función del tipo de ensayo realizado se ha empleado un determinado montaje. En la Tabla 4. 4 se indican los montajes empleados para cada una de las tipologías de ensayo.

Tabla 4. 4. Resumen de los montajes empleados en función del tipo de ensayo.

Montaje	Caracterización electroquímica		Electrodeposición	
	Voltametría cíclica	Voltametría de barrido lineal	Corta duración (30 min)	Larga duración (≥ 2 h)
Celda estática de tres electrodos	X	X	X	
Celda estándar de tres electrodos con el RDE	X	X	X	
Reactor de compartimento único		X		X
Reactor de doble compartimento				X
Reactor de triple compartimento				X

A continuación, se detallan las condiciones de los experimentos realizados: caracterización electroquímica y electrodeposición.

4.4.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica se ha llevado a cabo mediante técnicas voltamétricas, en particular, voltametría cíclica y de barrido lineal.

4.4.1.1. VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS

Las voltametrías cíclicas se han realizado con la celda estática de tres electrodos (Fig. 4. 2) y empleando el electrodo de platino como electrodo de trabajo. Estos experimentos se han llevado a cabo para caracterizar electroquímicamente la disolución problema, el sistema con presencia de bismuto y el efluente real.

Con estos ensayos y partiendo de la disolución problema se ha comparado el comportamiento del medio en ausencia de Sb y con concentraciones

variables de Sb. También se ha estudiado el efecto de variar el potencial de inversión catódico, sobre la forma de los voltamogramas. Por último, con una disolución de Sb 20 mM y HCl 6 M, se ha estudiado el sistema a diferentes velocidades de barrido. Adicionalmente, se ha empleado este tipo de ensayos para investigar cómo afecta al comportamiento electroquímico del sistema la presencia de Bi en la disolución.

En la Tabla 4. 5 se detallan las condiciones de los diferentes ensayos de voltametría cíclica realizados con las disoluciones sintéticas.

Tabla 4. 5. Resumen de los parámetros de los experimentos de voltametría cíclica realizados con disoluciones sintéticas.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	Velocidad de barrido ($mV \cdot s^{-1}$)	$E_{i,c}$ ($V_{Ag/AgCl}$)	$E_{i,a}$ ($V_{Ag/AgCl}$)
Efecto de la concentración de HCl					
-	-	1.5	10	-1	+1
		6			
2		1.5			
		6			
Efecto del potencial de inversión catódico ($E_{i,c}$)					
2	-	6	10	(-0.4) – (-1)	+1
Efecto de la concentración de Sb					
2 – 12	-	6	10	-1	+1
Efecto de la velocidad de barrido					
20	-	6	10 – 100	-0.6	+0.05
Efecto de la presencia de Bi					
10	-	6	10	-0.6	0
-	2.5				
10	2.5				
5	5				
2.5	10				

Las voltametrías cíclicas realizadas con el efluente real se han efectuado a una velocidad de barrido de $10 mV \cdot s^{-1}$ y hasta un potencial de inversión

anódico ($E_{i,a}$) de $+1.2 V_{Ag/AgCl}$. Con esta disolución se ha estudiado el efecto de variar el potencial de inversión catódico ($E_{i,c}$), tomando los siguientes valores: -0.3 , -0.4 , -0.6 y $-0.8 V_{Ag/AgCl}$.

4.4.1.2. VOLTAMETRÍAS LINEALES

A lo largo de la presente Tesis Doctoral, se han realizado diversas series de voltametrías lineales. En primer lugar, se realizaron voltametrías con la disolución de Sb 20 mM y HCl 6 M empleando la celda estándar de tres electrodos con el RDE (Fig. 4. 3) y el electrodo de platino. En esta serie de voltamogramas se analizó el efecto de la velocidad de rotación sobre la reducción del Sb(III) a Sb metálico; estos ensayos se realizaron también con una disolución 4.5 mM de Sb y 6 M de HCl. Posteriormente, se realizaron voltametrías a diferentes velocidades de rotación para analizar el efecto del material del electrodo de trabajo sobre la reacción de interés con la disolución problema de partida y el mismo montaje (Fig. 4. 3), pero empleando el electrodo de cobre. Los parámetros aplicados en estas voltametrías lineales se resumen en la Tabla 4. 6.

Tabla 4. 6. Resumen de los parámetros de los experimentos de voltametría lineal con la celda estándar de tres electrodos con el RDE para el estudio de las disoluciones sintéticas.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	Velocidad de rotación (rpm)	E_f ($V_{Ag/AgCl}$)	Electrodo
20	-	6	500 – 4500	-0.6	Pt
2	-	6	500 – 2000	-0.8	Cu
4.5	-	6	500 – 3500	-0.5	Pt

También se han realizado voltametrías lineales en condiciones estáticas, empleando la celda estática de tres electrodos (Fig. 4. 2) con el electrodo de cobre, para el estudio de la disolución problema de partida y del efluente real. En estas voltametrías el potencial final (E_f) fue: $-0.8 V_{Ag/AgCl}$ con la disolución sintética, y $-0.9 V_{Ag/AgCl}$ con el efluente real.

Adicionalmente, como estudio previo a los ensayos de electrodeposición de larga duración se registraron voltamogramas lineales empleando el reactor de compartimento único (Fig. 4. 4). Con la disolución problema se analizó el efecto de variar la intensidad de agitación (500, 700 y 950 rpm) y la concentración de antimonio (4.5 mM). Para el estudio del sistema con la presencia de bismuto, se realizaron voltametrías con tres disoluciones: dos de ellas solo contenían uno de los metales y otra la mezcla de ambos, todas en medio HCl 6 M, con una intensidad de agitación de 500 rpm. Las características de estos ensayos se presentan en la Tabla 4. 7.

Tabla 4. 7. Resumen de los parámetros de los experimentos de voltametría lineal con el reactor de compartimento único para el estudio de la presencia simultánea de Bi.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	Velocidad de agitación (rpm)	E_f (V _{Ag/AgCl})
2	-	6	500 – 950	-0.60
4.5			500	
10	-	6	500	-0.65
-	2.5			
10	2.5			

Todas las voltametrías lineales registradas comienzan en el potencial de circuito abierto (OCP) hasta un determinado potencial final. En todos los casos la velocidad de barrido empleada ha sido 10 mV·s⁻¹, debido a que es un valor suficientemente bajo para poder detectar todas las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los sistemas estudiados.

4.4.2. ELECTRODEPOSICIÓN

Los ensayos de electrodeposición pueden dividirse en dos tipos: de corta duración, 30 minutos, y de larga duración, igual o superior a 2 horas.

4.4.2.1. ELECTRODEPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN

En las electrodeposiciones de corta duración se ha aplicado un potencial o corriente constante durante 30 minutos. El objetivo de estos experimentos es el análisis de las estructuras del depósito formado. Estos ensayos se han realizado en las celdas electroquímicas utilizadas para las voltametrías empleando como cátodo el electrodo de cobre.

Para el estudio de las disoluciones sintéticas, en primer lugar, se ha empleado la celda estática (Fig. 4. 2) y, posteriormente, la celda estándar con el RDE (Fig. 4. 3) para mostrar la influencia de la velocidad de rotación sobre los depósitos de antimonio obtenidos; en estos últimos ensayos la velocidad de rotación ha sido de 1500 rpm.

Las electrodeposiciones con las disoluciones sintéticas se han realizado en dos modos de operación: potencioestático (Tabla 4. 8) y galvanostático (Tabla 4. 9), trabajando a distintos potenciales e intensidades, respectivamente. En ambos casos se ha analizado la influencia de la agitación sobre los depósitos de antimonio.

Tabla 4. 8. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de corta duración en modo potencioestático para el estudio de las disoluciones sintéticas.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$E_{aplicado}$ (V _{Ag/AgCl})	Régimen	
				Estático	Hidrodinámico
2	-	6	-0.40	X	
			-0.50		
			-0.65		
			-0.80		
			-0.40		
			-0.50	X	
			-0.65		

Tabla 4. 9. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de corta duración en modo galvanostático para el estudio de las disoluciones sintéticas.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$i_{aplicada}$ (mA·cm ⁻²)	Régimen	
				Estático	Hidrodinámico
2	-	6	-0.44	X	
			-1		
			-12.5		X
			-75		

Las electrodeposiciones de corta duración realizadas con el efluente real se han llevado a cabo con la celda estática (Fig. 4. 2), es decir, en régimen estático, y en modo potencioestático a tres potenciales diferentes: -0.25, -0.40 y -0.60 V_{Ag/AgCl}.

4.4.2.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE LARGA DURACIÓN

Con el objetivo de evaluar la recuperación del Sb presente en la disolución problema y reutilizar el HCl, se han realizado electrodeposiciones con una duración de dos horas, tanto en modo potencioestático como galvanostático.

En primer lugar, se ha empleado el reactor de compartimento único presentado anteriormente (Fig. 4. 4). En las siguientes tablas se recogen las condiciones aplicadas en estos ensayos, en modo potencioestático (Tabla 4. 10) y en modo galvanostático (Tabla 4. 11). En modo potencioestático se han aplicado distintos potenciales utilizando una velocidad de agitación de 500 rpm. En modo galvanostático se ha trabajado a distintas intensidades y se ha analizado la influencia de la velocidad de agitación, de la concentración de Sb y de la concentración de HCl.

Tabla 4. 10. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de larga duración en modo potencioestático empleando el reactor de compartimento único con la disolución problema de partida.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$E_{aplicado}$ (V _{Ag/AgCl})	Velocidad de agitación (rpm)	Duración (min)
2	-	6	-0.34	500	120
			-0.38		
			-0.50		
			-0.65		

Tabla 4. 11. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de larga duración en modo galvanostático empleando el reactor de compartimento único con disoluciones sintéticas de Sb.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$i_{aplicada}$ (mA·cm ⁻²)	Velocidad de agitación (rpm)	Duración (min)
2	-	6	-0.125	500	120
			-0.625		
			-1.250		
			-1.875		
			-2.500	700	
			-1.250	950	
			-1.875		
			-2.500		
			-3.000		
			-3.500		
-1.250	500				
-1.875					
-2.500					
4.5	-	6	-0.125	500	120
2			1.5		

Las condiciones de los ensayos realizados con el reactor de doble compartimento (Fig. 4. 7) para analizar el efecto de la generación de cloro sobre la electrodeposición de Sb se resumen en la Tabla 4. 12.

Tabla 4. 12. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de larga duración en modo galvanostático empleando el reactor de doble compartimento con la disolución problema de partida.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$i_{aplicada}$ (mA·cm ⁻²)	Velocidad de agitación (rpm)	Duración (min)
2	-	6	-0.125	500	120
			-0.625		
			-1.250		
			-1.875		
			-2.500		

Para analizar la influencia de la presencia de Bi sobre la electrodeposición de Sb se han realizado ensayos de electrodeposición con una duración de 3 horas y empleando el reactor de compartimento único (Fig. 4. 4). Estos ensayos también se han realizado en ambos modos de operación, a un potencial constante (Tabla 4. 13) y a distintos valores de densidad de corriente constantes (Tabla 4. 14).

Tabla 4. 13. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de larga duración en modo potencioestático empleando el reactor de compartimento único con disoluciones sintéticas de Sb y Bi.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$E_{aplicado}$ (V _{Ag/AgCl})	Velocidad de agitación (rpm)	Duración (min)
10	2.5	6	-0.25	500	180

Tabla 4. 14. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de larga duración en modo galvanostático empleando el reactor de compartimento único con disoluciones sintéticas de Sb y Bi.

C_{Sb} (mM)	C_{Bi} (mM)	C_{HCl} (M)	$i_{aplicada}$ (mA·cm ⁻²)	Velocidad de agitación (rpm)	Duración (min)
10	2.5	6	-1.5	500	180
			-3		
			-4.5		
5	5	6	-1.5		
			-4.5		
2.5	10	6	-1.5		
			-4.5		

Por último, con el efluente real se han llevado a cabo ensayos de electrodeposición de larga duración durante 4 horas. La duración de estos ensayos se ha ampliado, respecto a la de las disoluciones sintéticas, debido a que la concentración de Sb en el efluente real es muy superior a la presente en la disolución sintética más concentrada, 188.81 y 10 mM, respectivamente. Estos ensayos se han llevado a cabo en modo galvanostático empleando el reactor de triple compartimento (Fig. 4. 8) y el reactor de compartimento único (Fig. 4. 4). Las condiciones aplicadas se detallan en la Tabla 4. 15.

Tabla 4. 15. Resumen de las condiciones aplicadas en las electrodeposiciones de larga duración en modo galvanostático con el efluente real.

Tipo de reactor	$i_{aplicada}$ (mA·cm ⁻²)	Velocidad de agitación (rpm)	Duración (min)
Triple compartimento	-50	500	240
	-100		
Compartimento único	-50		

4.5. ANÁLISIS DE MUESTRAS

4.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La estructura, morfología y composición de los depósitos se ha analizado con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En concreto, se ha empleado el modelo Ultra 55 de la marca ZEISS (Fig. 4. 10) que tiene adjunto un detector de energía dispersiva de Rayos X (EDX, Oxford Instruments). La morfología se ha examinado con el equipo FESEM y la composición de los depósitos se ha analizado con el detector EDX adjunto al equipo. Para las muestras de Sb se ha aplicado un potencial de aceleración de 20 kV y para aquellas en las que hay varios elementos, 10 kV. El potencial de aceleración aplicado para las muestras con varios elementos es inferior con el objetivo de evitar una elevada penetración de los rayos X y obtener así un análisis más exhaustivo de la superficie del electrodo.



Fig. 4. 10. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, Ultra 55 ZEISS).

4.5.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Durante la realización de los ensayos de electrodeposición de larga duración se han tomado muestras del reactor a intervalos regulares. Las muestras tomadas se han analizado mediante espectroscopía de absorción atómica empleando un espectrómetro de llama Perkin Elmer modelo Analyst 100 (Fig. 4. 11. a). Se han empleado tres lámparas de cátodo hueco suministradas por Varian Techtron Pty. Ltd., cada una característica del elemento a medir; en la Fig. 4. 11. b se muestra una de estas lámparas.



Fig. 4. 11. Espectrómetro de absorción atómica (Perkin Elmer Analyst 100) (a). Lámpara de cátodo hueco (b).

El espectrómetro de absorción atómica requiere parámetros de medición característicos del elemento a analizar. En particular, para los tres metales analizados, Sb, Bi y As, se han tomado los valores de los parámetros de medición recogidos en la Tabla 4. 16.

Tabla 4. 16. Parámetros empleados para la medición de las muestras en espectroscopía de absorción atómica.

	Sb	Bi	As
Longitud de onda (nm)	217.6	223.1	193.7
Ancho de rendija (nm)	0.2	0.2	1
Intensidad de lámpara (mA)	15	15	7
Relación aire-acetileno	4:2	4:2	2:2

Para poder obtener la concentración de los metales en las muestras tomadas, se elaboran rectas patrón como las mostradas en la Fig. 4. 12: antimonio (Fig. 4. 12. a), bismuto (Fig. 4. 12. b) y arsénico (Fig. 4. 12. c). Las rectas patrón representan la absorbancia de disoluciones estándar, de concentración conocida, frente a la concentración de estas. Las disoluciones patrón se han preparado con reactivos estándar para absorción atómica: para antimonio se ha empleado un reactivo con una concentración en Sb de $996 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich); para bismuto, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Thermo Fisher Scientific); y, para arsénico, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich).

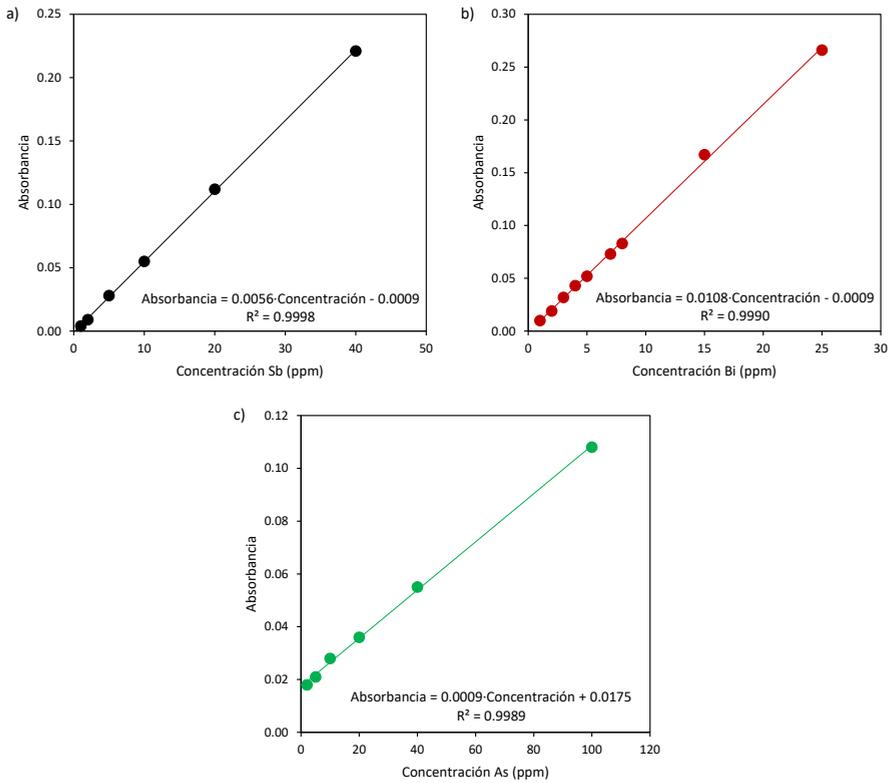
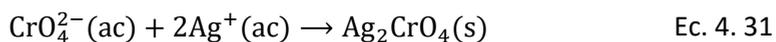
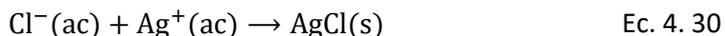


Fig. 4. 12. Ejemplos de rectas patrón de Sb (a), Bi (b) y As (c) en absorción atómica.

4.5.3. MÉTODO DE MOHR

En los ensayos de electrodeposición realizados con el efluente real, la concentración de HCl en el efluente se ha obtenido mediante el método de Mohr. La valoración de cloruros con el método de Mohr requiere el empleo de un valorante y un indicador. Se emplea como valorante nitrato de plata ($AgNO_3$) 0.02 M; y, como indicador, se utiliza cromato potásico (K_2CrO_4) 5 % p/v. Para realizar la valoración, se mide un volumen conocido de la disolución a valorar y se le añaden a la misma 10 gotas del indicador. Posteriormente, se añade progresivamente valorante produciéndose la reacción entre los iones cloruro y plata (Ec. 4. 30), hasta que se consumen todos los iones cloruro en dicha reacción, y la plata comienza a reaccionar con los iones

cromato (Ec. 4. 31). En este momento se observa un cambio de color en la disolución de amarillo a rojo, debido a la formación de cromato de plata. Conocido el volumen de valorante añadido a la disolución en el punto final, se puede calcular la concentración de cloruros.



4.6. ENSAYOS CON DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

El disolvente eutéctico empleado en la presente Tesis Doctoral es la oxalina. Se ha optado por este disolvente debido a la mayor conductividad que presenta respecto a los otros DES citados en bibliografía (Tabla 1. 5).

4.6.1. SÍNTESIS DE OXALINA

La oxalina se ha preparado mediante la mezcla de cloruro de colina ($\geq 99\%$, Thermo Scientific Chemicals) y ácido oxálico (98 %, anhidro, Thermo Scientific Chemicals) con una relación molar 1:1; en particular, este disolvente se denomina oxalina [11].

Para la síntesis de la oxalina se han añadido en un frasco ambos reactivos en estado sólido y a temperatura ambiente. Posteriormente, con el frasco cerrado, se ha calentado la mezcla a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se ha agitado durante 3 horas con ayuda de un agitador magnético [12], tiempo para el cual la mezcla presenta un aspecto completamente translúcido (Fig. 4. 13).

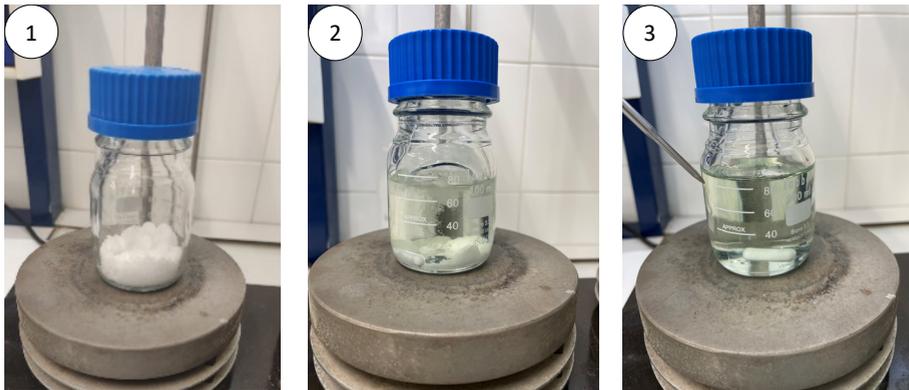


Fig. 4. 13. Síntesis de oxalina: 1) mezcla de óxido oxálico y cloruro de colina en estado sólido a temperatura ambiente; 2) formación del disolvente mediante agitación y temperatura constante de 80 °C; 3) disolvente obtenido tras 3 horas.

Una vez sintetizada la oxalina, se ha añadido óxido de antimonio (III) (99 %, Sigma Aldrich) en diferentes proporciones, manteniendo el disolvente en agitación hasta conseguir la disolución del antimonio.

4.6.2. MEDIDA DE LA VISCOSIDAD

La viscosidad de la oxalina se ha medido con ayuda de un viscosímetro Cannon Fenske para líquidos transparentes, serie 300, número 144, de Vidrafoc (Fig. 4. 14), con certificado de calibración según Norma ASTM D-445/65 y D-2515.

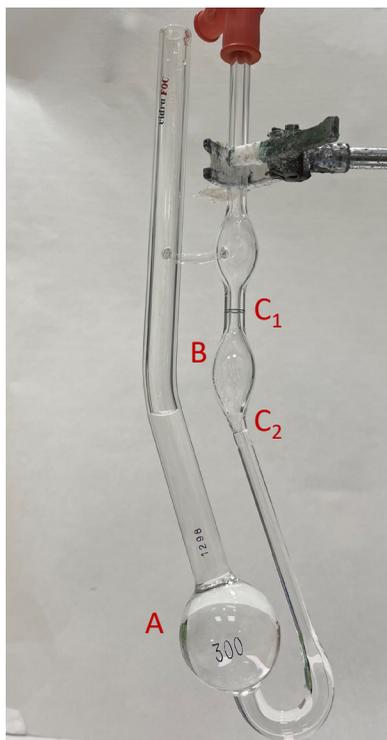


Fig. 4. 14. Viscosímetro Cannon Fenske para líquidos transparentes, serie 300, número 144, de Vidrafoc.

La viscosidad cinemática, ν (cSt) se calcula a partir de la siguiente ecuación (Ec. 4. 32):

$$\nu = K \cdot t \quad \text{Ec. 4. 32}$$

donde K ($cSt \cdot s$) corresponde a una constante que varía en función de la temperatura y se facilita en el certificado de calibración (Tabla 4. 17); y t (s) es el tiempo cronometrado durante la toma de medida. Para realizar las medidas de viscosidad se ha de llenar con disolvente la ampolla A (Fig. 4. 14) y aspirarlo hasta que alcance el punto C_1 . Una vez en el punto C_1 , se ha de

dejar descender el líquido y se comienza a cronometrar el tiempo hasta que el disolvente alcance el punto C_2 .

Tabla 4. 17. Constantes K del viscosímetro Cannon Fenske facilitadas en el certificado de calibración correspondientes a tres temperaturas.

T (°C)	40	50	100
K (cSt · s)	0.26108	0.26091	0.26006

Las medidas se han tomado a las siguientes temperaturas: 60, 70 y 80 °C; para llevar a cabo las medidas se ha sumergido el viscosímetro en un baño de agua calefactado. Cabe destacar que no se han podido realizar mediciones a temperatura ambiente debido a la elevada viscosidad del disolvente.

4.6.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica del disolvente eutéctico profundo se ha efectuado mediante voltametría cíclica. Se ha empleado una celda electroquímica estándar de tres electrodos con camisa calefactora (Fig. 4. 15), donde la disolución se ha mantenido en régimen hidrodinámico con ayuda de un agitador magnético. Los electrodos empleados han sido los siguientes:

- Electrodo de trabajo: punta de electrodo de platino con un área específica de 0.071 cm^2 para Autolab RDE de Metrohm.
- Electrodo de referencia: electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) de Metrohm.
- Contraelectrodo: electrodo de anillo de platino con un área de 1 cm^2 de Metrohm.



Fig. 4. 15. Celda electroquímica estándar de tres electrodos con camisa calefactora.

En la Fig. 4. 16 se presenta el esquema del montaje experimental empleado en la caracterización electroquímica. Para mantener la celda electroquímica a temperatura constante se ha empleado un baño termostático de circulación modelo 9506 de PolyScience, con un rango de temperatura entre -30 y 150 °C. El fluido utilizado para calentar ha sido agua destilada.

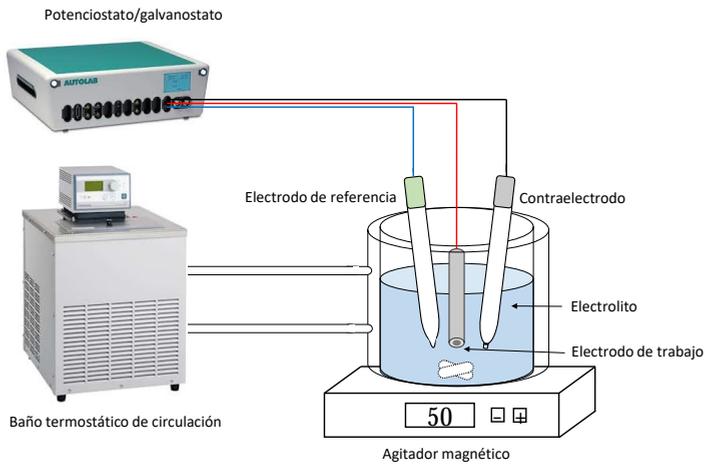


Fig. 4. 16. Esquema del montaje experimental con la celda electroquímica estándar de tres electrodos con camisa calefactora.

Las características de los ensayos de voltametría cíclica realizados con el disolvente eutéctico profundo se detallan en la Tabla 4. 18. Con estas disoluciones la velocidad de agitación empleada ha sido 50 rpm, debido al mayor valor de viscosidad que presentan en comparación con las disoluciones en medio ácido.

Tabla 4. 18. Resumen de los parámetros de los experimentos de voltametría cíclica realizados con disoluciones de oxalina.

C_{Sb} (mM)	T ($^{\circ}C$)	Velocidad de barrido ($mV \cdot s^{-1}$)	$E_{i,c}$ ($V_{Ag/AgCl}$)	$E_{i,a}$ ($V_{Ag/AgCl}$)	Velocidad de agitación (rpm)
-	60 - 80	10	-0.75	+1.25	50
2.5	60				
10	60	10 - 60			
	70	10			
	80				
20	60	10 - 20			
	70	10			
	80				

Con el objetivo de comparar el comportamiento voltamétrico de la oxalina con el electrolito ácido, se han realizado varias voltametrías cíclicas con una disolución de HCl 6 M y otra de Sb 10 mM y HCl 6 M, a 60 $^{\circ}C$ y a temperatura ambiente, empleando la celda estándar con camisa calefactora (Fig. 4. 16) y el electrodo de platino.

4.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.S. Barros, V.S. Vielmo, B.G. Moreno, G. Riveros, G. Cifuentes, A.M. Bernardes, Chemical composition data of the main stages of copper production from sulfide minerals in Chile: A review to assist circular economy studies, *Minerals* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/min12020250>.
- [2] N. Benabdallah, D. Luo, M. Hadj Youcef, J. Lopez, M. Fernández de Labastida, A.M. Sastre, C.A. Valderrama, J.L. Cortina, Increasing the circularity of the copper metallurgical industry: Recovery of Sb(III) and Bi(III) from hydrochloric solutions by integration of solvating organophosphorous extractants and selective precipitation, *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139811>.
- [3] Q. Tian, G. Li, Y. Xin, X. Lv, X. Lv, W. Yu, K. Yan, Comprehensive treatment of acid effluent containing antimony and arsenic by selective reduction and evaporative crystallization, *Hydrometallurgy* 195 (2020) 105366. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105366>.
- [4] E. Díaz, J.A. Maldonado Calvo, J.M. Gallardo, A. Paúl, Extraction of antimony from a hydrochloric acid side stream of copper electro-refining by hydrolysis, *Hydrometallurgy* 219 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106076>.
- [5] F. Arroyo-Torralvo, A. Rodríguez-Almansa, I. Ruiz, I. González, G. Ríos, C. Fernández-Pereira, L.F. Vilches-Arenas, Optimizing operating conditions in an ion-exchange column treatment applied to the removal of Sb and Bi impurities from an electrolyte of a copper electro-refining plant, *Hydrometallurgy* 171 (2017) 285–297. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.009>.

- [6] H. Hashimoto, T. Nishimura, Y. Umetsu, Hydrolysis of antimony(III)-hydrochloric acid solution at 25 °C, *Mater Trans* 44 (2003) 1624–1629. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1624>.
- [7] B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner, Y. Mikazu, Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution, 1999.
- [8] J.D. Allison, D.S. Brown, K.J. Novo-Gradac, A geochemical assessment model for environmental systems, (1991).
- [9] C.F. Baes, R.S. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1976. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810252>.
- [10] Ignasi Puigdomenech, *Medusa Chemical Equilibrium Diagrams*, (n.d.). <https://sites.google.com/site/chemdiagr/> (acceso 24 de enero de 2024).
- [11] B. Doherty, O. Acevedo, OPLS Force Field for Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents, *Journal of Physical Chemistry B* 122 (2018) 9982–9993. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.8b06647>.
- [12] M. Zhang, R. Tian, H. Han, K. Wu, B. Wang, Y. Liu, Y. Zhu, H. Lu, B. Liang, Preparation strategy and stability of deep eutectic solvents: A case study based on choline chloride-carboxylic acid, *J Clean Prod* 345 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131028>.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

En el Capítulo 5 se muestran los resultados de la presente Tesis Doctoral divididos en los siguientes apartados: Apartado 5.1. Estudio voltamétrico y de electrodeposición para la recuperación de antimonio; Apartado 5.2. Influencia de la transferencia de materia en la recuperación de antimonio por electrodeposición; Apartado 5.3. Selectividad del proceso de electrodeposición hacia el antimonio y el bismuto; Apartado 5.4. Electrodeposición con un efluente real; y, Apartado 5.5. Uso de disolventes eutécticos profundos.

5.1. ESTUDIO VOLTAMÉTRICO Y DE ELECTRODEPOSICIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE ANTIMONIO

El objetivo de este estudio es evaluar la electrodeposición del antimonio presente en el efluente problema. En primer lugar, se ha investigado el comportamiento electroquímico de la disolución mediante voltametría cíclica y lineal. Para ello, se han empleado los montajes descritos en el Capítulo 4: la celda estática de tres electrodos para la voltametría cíclica (Fig. 4. 2), y la celda estándar de tres electrodos con el RDE (Fig. 4. 3) para llevar a cabo las voltametrías de barrido lineal. Después, se han realizado ensayos de electrodeposición de corta duración en modo potencioestático y galvanostático. Por último, los depósitos obtenidos en estos experimentos se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) y espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDX).

5.1.1. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EMPLEANDO LA CELDA ESTÁTICA

Los voltamogramas cíclicos que se presentan a lo largo del capítulo se han obtenido tras realizar varios ciclos consecutivos de estabilización. Se considera que se ha alcanzado la estabilidad de un sistema cuando los resultados obtenidos en ciclos sucesivos son reproducibles. En el sistema objeto de estudio, se observó que la estabilidad se logra tras haber llevado a cabo tres ciclos. Tal y como se muestra en la Fig. 5. 1, el segundo y el tercer ciclo se superponen entre sí, por lo que se asume que el sistema está estabilizado. Los ciclos consecutivos realizados tras el tercer ciclo reproducen resultados similares.

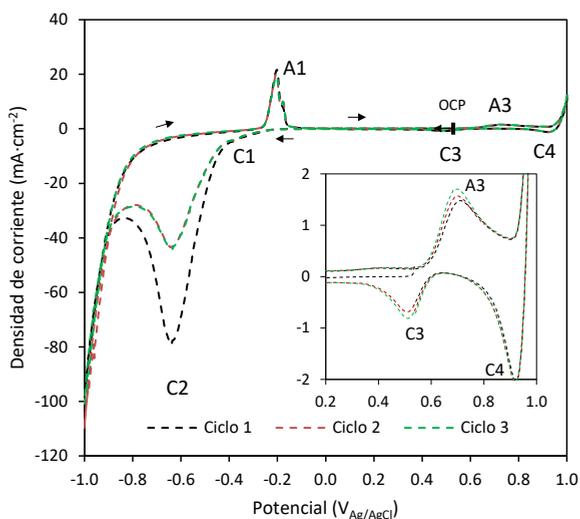


Fig. 5. 1. Voltamogramas cíclicos obtenidos con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M en la celda estática a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, empleando un electrodo de Pt como electrodo de trabajo. El cuadro interno muestra una ampliación de la zona correspondiente a las reacciones A3, C3 y C4.

A continuación, se presentan los diferentes procesos redox que pueden tener lugar en un electrolito acuoso compuesto por antimonio y ácido clorhídrico [1, 2]:



Si se analizan los voltamogramas presentados en la Fig. 5. 1, desde el potencial de circuito abierto (OCP) hacia potenciales catódicos, se observan dos picos de reducción: el pico C1 a $-0.39 V_{Ag/AgCl}$, y el pico C2 a $-0.63 V_{Ag/AgCl}$. El pico C1 corresponde a la reducción sobre la superficie del electrodo del Sb(III) presente en el electrolito a Sb metálico (Ec. 5. 1). Su correspondiente pico de oxidación (pico A1) se localiza a $-0.17 V_{Ag/AgCl}$, y está relacionado con la redisolución del Sb que previamente se ha depositado durante el barrido catódico. El potencial del pico C1 es similar a los potenciales de reducción de Sb(III)/Sb publicados en otros estudios [3,4]. En el trabajo de Majidzade et al. [3] se detectó que la electrodeposición de Sb, con una disolución 0.05 M de $SbOCl$ y 0.007 M de $C_4H_6O_6$ usando un electrodo de Pt, comenzó a $-0.44 V_{Ag/AgCl}$. Respecto al estudio de Sebez et al. [4], los autores observaron la reducción de Sb(III) a Sb metálico a un potencial de $-0.4 V_{Ag/AgCl}$ con un electrodo de carbono vítreo y una disolución 0.01 M de HNO_3 y 0.4 mM de Sb(III). El pico C2 se asocia a la adsorción sobre la superficie del electrodo de productos intermedios de la reacción de evolución del hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés). Dubouis y Grimaud [5] también observaron un pico similar al pico C2 a potenciales comprendidos entre -0.13 y $+0.17 V_{Ag/AgCl}$ con un electrolito de H_2SO_4 0.5 M; los autores relacionaron este pico con la descarga de protones sobre la superficie de platino (conocida como reacción de Volmer [6]). A potenciales más catódicos que el pico C2, el fuerte incremento de la densidad de corriente se debe a que la HER tiene lugar de forma vigorosa (Ec. 5. 2).

En el barrido anódico, además del pico A1 ya comentado, se detecta otro pico a $+0.75 V_{Ag/AgCl}$ (pico A3), que corresponde a la oxidación de Sb(III) a Sb(V) (Ec. 5. 3). Su respectivo pico de reducción es el C3, que aparece aproximadamente a $+0.5 V_{Ag/AgCl}$ (ver ampliación de la Fig. 5. 1). Catrangiu et al. [7] también observaron una segunda pareja de picos redox localizados cerca de $+0.8 V_{Ag/AgCl}$ en una disolución con Sb y los relacionaron con la reacción Sb(III)/Sb(V). Yang y Wu [1] detectaron el potencial de oxidación del Sb(III)/Sb(V) a $+0.35 V_{Ag/AgCl}$. La diferencia entre los valores de potencial observados en cada uno de los trabajos citados puede deberse a los distintos electrolitos empleados. Cabe indicar que el pico C3 no es visible en el ciclo 1 porque la voltametría cíclica comenzó a $+0.59 V_{Ag/AgCl}$ (valor del OCP), y es

necesario que ocurra previamente la oxidación de Sb(III) a Sb(V) en el pico A3 para después poder observar el pico C3.

La oxidación de cloruro a cloro (Ec. 5. 4) se localiza a potenciales mayores de $+0.9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y su respectivo pico de reducción catódico a $+0.91 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (pico C4). Estos valores de potencial son similares a los atribuidos por otros autores a la reducción del cloruro; por ejemplo, García-Gabaldón et al. [8] detectaron la reducción del cloruro a prácticamente el mismo potencial, $+0.9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

El efecto de la concentración de HCl en el comportamiento electroquímico del sistema se presenta en la Fig. 5. 2. Como se explicó en el Capítulo 4, se han analizado dos concentraciones de HCl: 1.5 y 6 M.

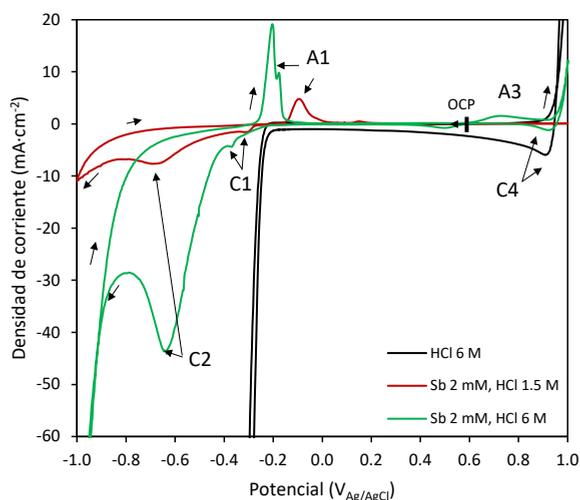


Fig. 5. 2. Voltamogramas cíclicos obtenidos con una disolución de HCl 6 M, una disolución de HCl 6 M y Sb 2 mM, y una disolución de HCl 1.5 M y Sb 2 mM, usando la celda estática a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y empleando un electrodo de Pt como electrodo de trabajo.

Al analizar el voltamograma de HCl en ausencia de Sb (Fig. 5. 2), puede verse que la HER (Ec. 5. 2) comienza a $-0.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Con la presencia de Sb en el electrolito, y para ambas concentraciones de HCl, se pueden observar los

picos C1 y A1, asociados con el proceso redox Sb(III)/Sb, y el pico C2, asociado a la adsorción de protones sobre la superficie del cátodo. El potencial del pico C1 se desplaza hacia valores más catódicos al aumentar la concentración de ácido en el electrolito; se observa a $-0.32 V_{Ag/AgCl}$ para HCl 1.5 M y a $-0.39 V_{Ag/AgCl}$ para HCl 6 M. Análogamente, el potencial del pico A1 se observa a potenciales menos anódicos para la concentración de ácido más elevada, a $-0.10 V_{Ag/AgCl}$ para HCl 1.5 M y a $-0.17 V_{Ag/AgCl}$ para HCl 6 M. Además, con el aumento de la concentración de HCl, también se incrementa la corriente de los picos; por lo que se puede deducir que un incremento en la concentración de HCl mejora la deposición de Sb.

El pico A3, correspondiente a la oxidación de Sb(III) a Sb(V), no se observa con la disolución que contiene HCl 1.5 M, mientras que es claramente visible cuando la concentración del ácido es 6 M. Estos resultados coinciden con los de Kiekens et al. [9] que detectaron un incremento en la corriente asociada a la reacción de formación de Sb(V) con mayores concentraciones de ácido.

También puede observarse que el Sb inhibe la HER, la cual aparece sobre $-0.2 V_{Ag/AgCl}$ en el medio clorhídrico en ausencia de Sb y a potenciales más catódicos cuando la reacción ocurre sobre el Sb previamente depositado. Otros autores también han reportado este fenómeno; en concreto, Del Frari et al. [10] concluyeron que posiblemente el antimonio actúa como inhibidor catalítico, provocando un sobrepotencial para la HER. Por otra parte, el tamaño del pico C4, asociado con la reducción del cloro formado durante el barrido de oxidación, incrementa con la concentración de HCl, confirmando así que dicho pico está asociado con la reducción del cloro a cloruro.

Con el fin de identificar las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el efluente simulado, se ha obtenido la distribución de especies complejas de Sb(III) en una disolución de cloruros. Senanayake y Muir [11] discutieron la especiación del Sb(III) en disoluciones cloradas, llegando a la conclusión de que, en una disolución a $pH < 1$, el Sb(III) se encuentra principalmente en forma de cloro complejos. La disolución estudiada en la presente Tesis Doctoral tiene un pH inferior a cero, debido a la elevada concentración de ácido clorhídrico; por lo tanto, las principales especies de Sb(III) presentes en la disolución son cloro complejos. En medio cloruro, los complejos de

antimonio que pueden formarse son SbCl_6^{3-} , SbCl_5^{2-} , SbCl_4^- , SbCl_3 , SbCl_2^+ , SbCl^{2+} y Sb^{3+} . Las constantes de equilibrio y sus respectivas reacciones se han detallado en el Capítulo 4 (Ec. 4. 9 – 4.14).

En la Fig. 5. 3 se presenta el diagrama de especiación de Sb(III) en medio ácido clorhídrico en función del pCl. Como puede verse, para $\text{pCl} < 0$, todo el antimonio presente en la disolución se encuentra en forma de clorocomplejos, siendo el caso de las dos concentraciones de HCl empleadas en el estudio, las cuales se han marcado en el diagrama con una línea vertical discontinua. La identificación de la especie compleja predominante en función de la concentración de HCl podría ayudar a explicar la ausencia o presencia del pico C3. Para HCl 1.5 M la principal especie es SbCl_5^{2-} , y para HCl 6 M, SbCl_6^{3-} ; por consiguiente, el pico A3 podría estar asociado con una reacción que involucra al complejo SbCl_6^{3-} .

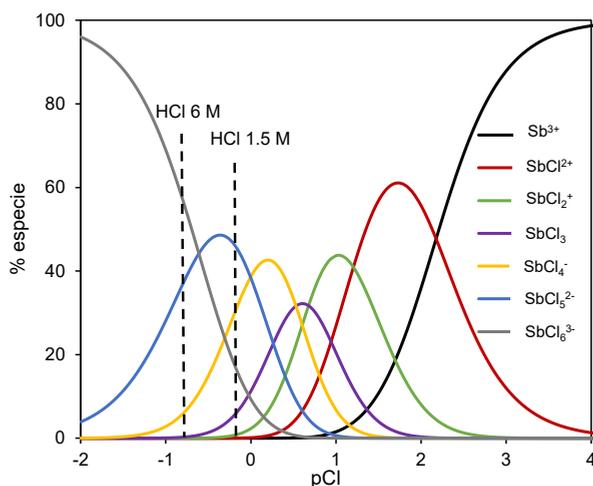
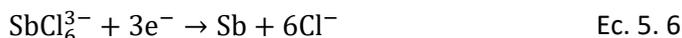


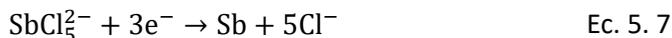
Fig. 5. 3. Diagrama de distribución de especies complejas de Sb(III) en una disolución con cloruros para una concentración 2 mM de Sb(III).

Tal y como se ha determinado a partir del diagrama de distribución de especies complejas de Sb(III) en una disolución con cloruros (Fig. 5. 3), la

especie de Sb predominante en disoluciones de HCl 6 M es SbCl_6^{3-} , por lo que la electrodeposición de Sb(III) en forma de antimonio metálico ocurre principalmente como se indica en la Ec. 5. 6:



En cambio, si la concentración de HCl es 1.5 M la electrodeposición tiene lugar principalmente de acuerdo con la siguiente reacción (Ec. 5. 7), debido a que la especie predominante en este caso es SbCl_5^{2-} :



En la Fig. 5. 4 se presentan los diagramas de Pourbaix (calculados teniendo en cuenta las Ecs. 4.1 – 4.3, 4.9 – 4.14, 4.21 – 4.27). Considerando el valor del pH de las disoluciones (-0.17 para HCl 1.5 M y -0.77 para HCl 6 M) en estos diagramas, también se confirma que las especies complejas de cloruros son la forma estable del antimonio para las condiciones estudiadas. En el diagrama de HCl 1.5 M (Fig. 5. 4. a) la línea horizontal que indica el paso de la especie SbCl_5^{2-} a Sb metálico se encuentra a $-0.11 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Sin embargo, en el diagrama de HCl 6 M (Fig. 5. 4. b), la línea horizontal que indica el paso de la especie SbCl_6^{3-} a Sb metálico se localiza a $-0.21 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Por lo tanto, en estos diagramas se confirma que la reducción del antimonio trivalente a Sb metálico tiene lugar a valores de potencial más negativos cuando aumenta la concentración de HCl.

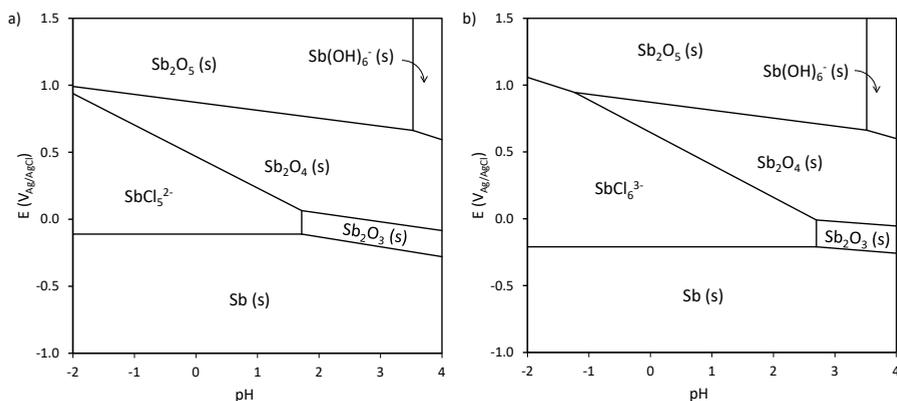


Fig. 5. 4. Diagramas de Pourbaix para el sistema Sb-HCl en disoluciones de HCl 1.5 M (a) y HCl 6 M (b), considerando la concentración de partida de Sb 2 mM.

Para verificar la correlación entre el pico C1 con la electrodeposición de Sb, se ha variado el potencial de inversión catódico (Fig. 5. 5), tomando los siguientes valores: -0.4, -0.6, -0.8 y -1 $V_{Ag/AgCl}$. Si el barrido se invierte a potenciales menos catódicos que -0.4 $V_{Ag/AgCl}$, no se observa ningún pico de oxidación. Este hecho confirma que la reducción de Sb(III) comienza a potenciales cercanos a -0.4 $V_{Ag/AgCl}$, es decir, en el pico C1. En el barrido inverso, la corriente del pico de disolución del Sb (pico A1) aumenta en función del potencial de inversión, es decir, a medida que se deposita una mayor cantidad de Sb. Por último, el potencial del pico A1 es independiente del potencial de inversión, lo que significa que no hay cambios en la composición del depósito.

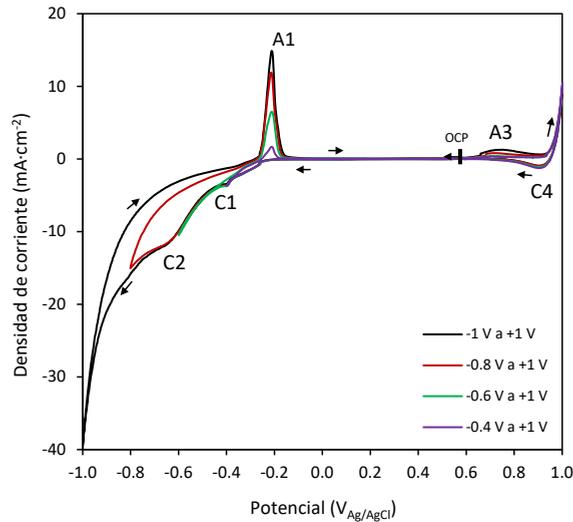


Fig. 5. 5. Voltamogramas cíclicos obtenidos a varios potenciales de inversión catódicos con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M en la celda estática a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y con un electrodo de trabajo de Pt.

Con el objetivo de verificar las hipótesis presentadas anteriormente sobre los picos observados en la Fig. 5. 1, se ha llevado a cabo un estudio voltamétrico con diferentes concentraciones de Sb. El efecto de la concentración de Sb sobre la forma de los voltamogramas se presenta en la Fig. 5. 6. Respecto al pico C1, la densidad de corriente de pico aumenta a medida que lo hace la concentración de Sb en la disolución, lo que corrobora que el pico C1 corresponde a la deposición de Sb. Además, el potencial del pico C1 se desplaza hacia potenciales menos catódicos (ampliación de la Fig. 5. 6), lo que significa que un aumento de la concentración de Sb en la disolución favorece su deposición. Majidzade et al. [3] observaron un comportamiento similar empleando concentraciones de SbOCl entre 5 y 7 mM en una disolución de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 7 mM. En cuanto al pico C2, relacionado con la adsorción de protones sobre la superficie del electrodo, su densidad de corriente disminuye al aumentar la concentración de Sb (Fig. 5. 6). De acuerdo con estos resultados, puede concluirse que el Sb actúa como inhibidor de la reacción de evolución del hidrógeno.

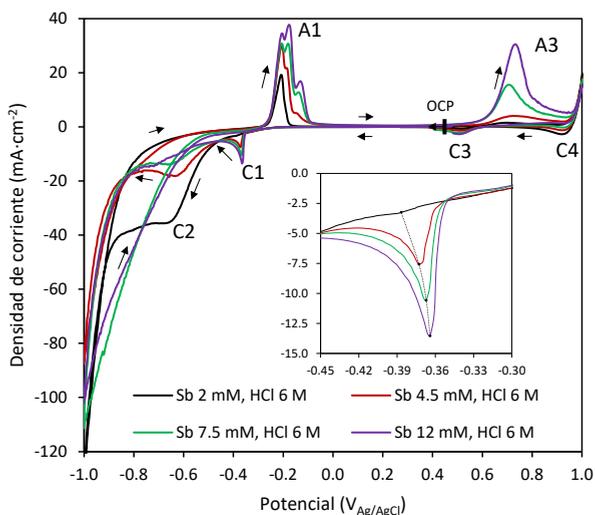


Fig. 5. 6. Voltamogramas cíclicos obtenidos para varias concentraciones de Sb en HCl 6 M usando la celda estática, a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y con un electrodo de trabajo de Pt. El cuadro interno muestra una ampliación del pico C1.

Adicionalmente, en la Fig. 5. 6 se puede observar que un incremento en la concentración de Sb supone la detección de nuevos subpicos anexos al pico A1. Diversos autores han tratado de explicar este fenómeno. Sebez et al. [4] observaron un segundo pico a continuación del principal pico de oxidación en voltamogramas cíclicos consecutivos, localizado a $-0.008 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que denominaron pico de reoxidación y lo atribuyeron a la posible formación de hidróxidos/óxidos de Sb a potenciales anódicos. Es posible que las especies recién formadas no se disuelvan y, por lo tanto, permanezcan adsorbidas en la superficie del electrodo. Metikoš-Huković et al. [12] también observaron múltiples picos de oxidación a $-0.068 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y los atribuyeron a la nucleación y el crecimiento de capas de hidróxido/óxido de Sb. Sin embargo, los autores Wang y Wang [13] detectaron que el pico de oxidación se dividió en dos picos. El primero, ubicado a potenciales más negativos ($-0.85 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) se relacionó con la oxidación del metal Sb sobre sustrato de Sb, y el segundo, a $-0.75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, con la oxidación de las primeras capas de Sb electrodepositadas sobre la superficie del electrodo.

Asimismo, a potenciales más anódicos que el potencial del pico A1, el tamaño del pico A3, asociado con la oxidación de Sb(III) a Sb(V), aumenta al incrementar la concentración de Sb(III). También se observa la misma tendencia en su correspondiente pico de reducción, el pico C3. De acuerdo con el trabajo de Kiekens et al. [9], la especie clorocompleja predominante de Sb(V) en HCl 6 M es SbCl_6^- . Tal y como se ha observado previamente en la Fig. 5. 3, la especie clorocompleja predominante de Sb(III) en HCl 6 M es SbCl_6^{3-} , de modo que el proceso redox asociado con los picos A3 y C3 se puede representar por la Ec. 5. 8:



Para analizar detalladamente el comportamiento electroquímico del sistema Sb(III)/Sb, es decir, la reacción de interés para los experimentos de electrodeposición, en la Fig. 5. 7 se presenta la influencia de la velocidad de barrido en la forma de los voltamogramas obtenidos con una disolución 20 mM de Sb(III) en HCl 6 M. Se puede observar que, al aumentar la velocidad de barrido, el potencial del pico catódico C1 se desplaza a potenciales más negativos y su densidad de corriente aumenta. En cuanto al efecto de la velocidad de barrido sobre el pico de oxidación A1, a las menores velocidades de barrido, 10 y 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, se detecta un solo pico a $-0.1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, siendo tanto el potencial de pico como la corriente independientes de la velocidad de barrido. Al aumentar la velocidad de barrido, el pico A1 se divide en dos picos, donde la densidad de corriente de la parte izquierda aumenta, mientras que la de la parte derecha disminuye. Probablemente, el pico A1 que se observa a 10 y 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ está relacionado con la formación de hidróxidos/óxidos de Sb mencionada anteriormente, es decir, estas especies se forman a potenciales anódicos y no se disuelven, permaneciendo adsorbidas en la superficie del electrodo y, por ello, la densidad de corriente del pico no varía. Sin embargo, a medida que la velocidad de barrido aumenta, la oxidación del Sb depositado y su difusión dentro de la disolución es más rápida, impidiendo así la formación de otros compuestos como los

hidróxidos/óxidos de Sb y, como consecuencia, la densidad de corriente de la parte derecha del pico disminuye.

Además, el aumento observado en la densidad de corriente del pico A1 (parte izquierda, para $40 - 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) revela que, a mayores velocidades de barrido, se forma un depósito de antimonio más grueso que requiere, por tanto, mayores tiempos en el barrido anódico para disolverse. Por otro lado, la elevada diferencia de potenciales entre los picos de reducción y oxidación ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$), mayor que $59/n \text{ mV}$, indica una escasa reversibilidad electroquímica del sistema Sb(III)/Sb. Sebez et al. [4] también observaron una elevada diferencia entre los potenciales de los picos de reducción y oxidación en una disolución 0.4 mM de Sb(III) en $\text{HNO}_3 \text{ } 0.01 \text{ M}$, lo que evidenció una baja reversibilidad del par redox.

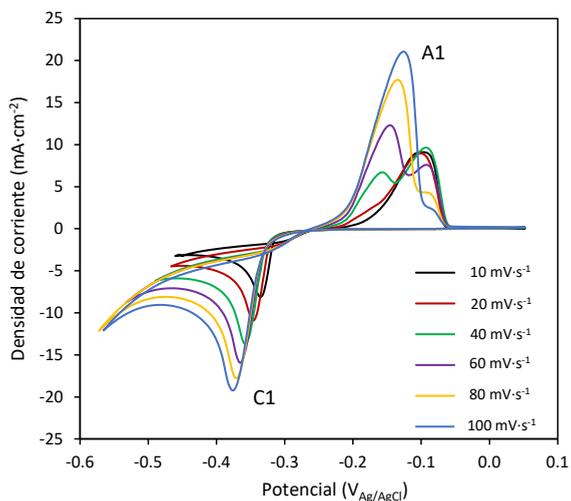


Fig. 5. 7. Voltamogramas cíclicos obtenidos con una disolución 20 mM de Sb y 6 M de HCl en la celda estática a varias velocidades de barrido, con el electrodo de trabajo de Pt.

Con el objetivo de determinar si en la reacción electroquímica de reducción está involucrado un proceso de adsorción iónica o, por el contrario, está

condicionado por la difusión de iones, en la Fig. 5. 8 se ha representado para el pico C1 la relación entre i_p y v , así como entre i_p y $v^{1/2}$. Entre ambos tipos de representación, la relación entre la densidad de corriente máxima (i_p) y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) es la que mejor se ajusta a una regresión lineal, lo que indica que la reacción de reducción del Sb está controlada por difusión. Varios autores han confirmado que el proceso de reducción del Sb(III) a Sb metálico está controlado por la transferencia de materia. Por ejemplo, Wei et al. [14] también obtuvieron una relación lineal entre i_p y $v^{1/2}$ en el pico de reducción correspondiente a la reducción del Sb(III) a Sb metálico.

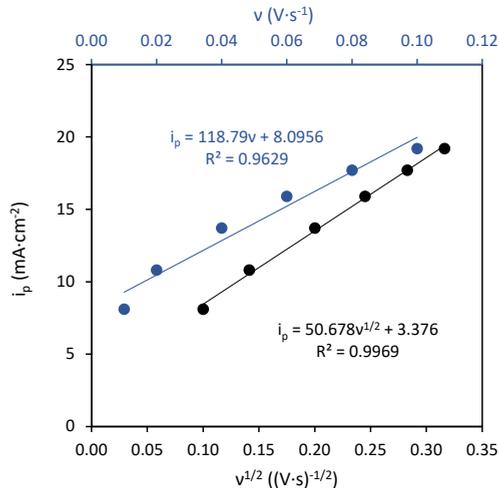


Fig. 5. 8. Variación de la densidad de corriente del pico C1 (Fig. 5. 7) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (línea negra) y en función de la velocidad de barrido (línea azul).

Tras confirmar que la reducción de Sb(III) a Sb metálico está controlada por la transferencia de materia, se puede aplicar al sistema la expresión de Randles-Ševčík modificada para sistemas irreversibles a 25 °C (Ec. 3. 5), a partir de la cual es posible calcular el coeficiente de difusión del Sb(III) en medio HCl 6 M. Para resolver esta ecuación es necesario representar la

relación entre el potencial de pico catódico y la velocidad de barrido (Fig. 5. 9), con el fin de obtener el valor de $\alpha \cdot n_{\alpha}$ a partir de la pendiente de la recta. El coeficiente de difusión calculado para la deposición del Sb, pico C1, es $5.27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. El valor estimado es del mismo orden de magnitud que el obtenido por otros autores; por ejemplo, el coeficiente de difusión de la electrodeposición del Sb(III) calculado por Liu et al. [15] fue $1.53 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, en este caso en una disolución de NaOH 2 mM con una concentración 1 mM de xilitol.

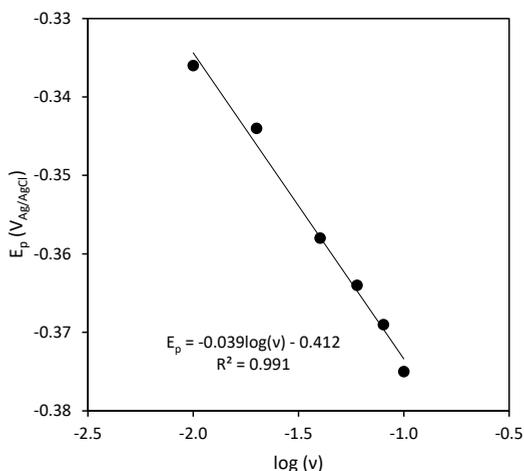


Fig. 5. 9. Variación del potencial del pico C1 (Fig. 5. 7) en función del logaritmo de la velocidad de barrido.

5.1.2. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EMPLEANDO LA CELDA ESTÁNDAR CON EL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

Para analizar con mayor nivel de detalle la cinética de electrodeposición del antimonio, se han realizado un conjunto de voltametrías lineales con el electrodo de disco rotatorio (RDE) y un electrodo de platino a diferentes velocidades de rotación, entre 500 y 4500 rpm. En la Fig. 5. 10 se representan los voltamogramas obtenidos en un rango de potencial de 0 a $-0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y a

una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En este caso se ha utilizado una disolución con una concentración 20 mM de Sb, con el propósito de obtener valores más elevados de densidad de corriente y poder apreciar en mayor detalle el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la reducción del Sb(III). De forma similar a los resultados obtenidos con la celda estática mostrados en la Fig. 5. 5, la deposición de Sb(III) tiene lugar cuando se alcanzan valores de potencial más catódicos que $-0.32 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En estos voltamogramas, se registra un *plateau* en lugar de un pico, debido a que el sistema está en condiciones hidrodinámicas y se produce el aporte continuo del metal disuelto desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo por convección. Cuando la velocidad de electrodeposición se aproxima a la velocidad de transporte de materia del metal disuelto hacia el electrodo, la transferencia de materia comienza a ser la etapa limitante del proceso y se registra un *plateau* correspondiente a la densidad de corriente límite (i_L). Para este sistema, el *plateau* se registra, aproximadamente, entre -0.4 y $-0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Como se puede observar en la Fig. 5. 10, la densidad de corriente límite aumenta con la velocidad de rotación.

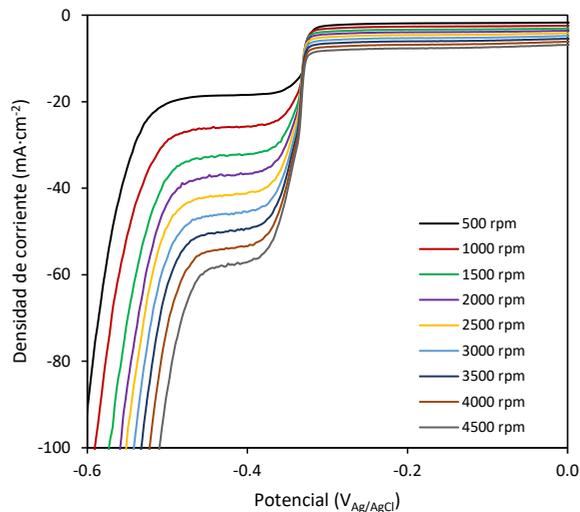


Fig. 5. 10. Voltamogramas lineales obtenidos con una disolución de Sb 20 mM y HCl 6 M usando la celda estándar con el RDE a varias velocidades de rotación, a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y con un electrodo de trabajo de Pt.

En la Fig. 5. 11 se muestra la relación entre la densidad de corriente límite y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. Estos valores presentan una dependencia lineal, la cual es típica de procesos controlados por difusión, de acuerdo con la teoría para electrodos de disco rotatorio de Levich. Debido a ello, se puede aplicar la ecuación de Levich (Ec. 3. 6) para calcular el coeficiente de difusión, obteniendo un valor de $5.31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, que es muy similar al calculado con la ecuación de Randles-Ševčík (Apartado 5.1.1).

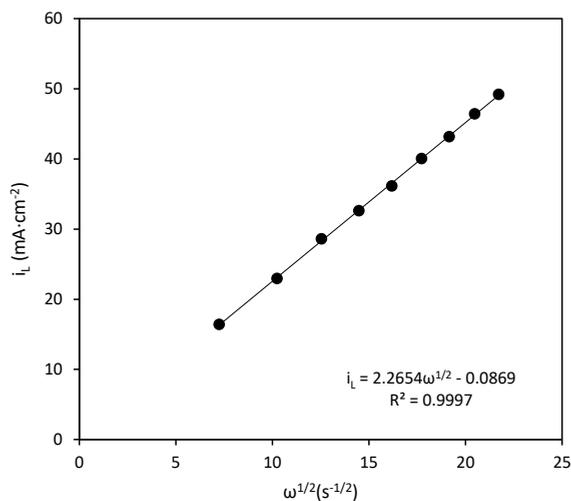


Fig. 5. 11. Relación entre la densidad de corriente límite de los voltamogramas lineales representados en la Fig. 5. 10 y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

Tras completar el estudio voltamétrico, uno de los objetivos de este apartado es evaluar la forma de los depósitos. No obstante, previamente a los ensayos de electrodeposición, se han realizado voltametrías de barrido lineal con la celda estática y con la celda estándar con el RDE empleando como electrodo de trabajo una barra de cobre. El objetivo de estos experimentos es evaluar la influencia del material del electrodo sobre el comportamiento electroquímico del sistema Sb-HCl. En la Fig. 5. 12 se muestran los voltamogramas lineales obtenidos con el electrodo de cobre. Cuando el voltamograma se obtiene sin agitación (Fig. 5. 12. a), la deposición de

antimonio comienza a $-0.28 V_{Ag/AgCl}$, y el potencial del pico de reducción es aproximadamente $-0.40 V_{Ag/AgCl}$; tras el pico se alcanza un *plateau* relacionado con la densidad de corriente límite de la reducción de Sb(III) ($i_L = -4.11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), y a partir de $-0.7 V_{Ag/AgCl}$, predomina la reacción de evolución del hidrógeno. Con el RDE y para las condiciones aplicadas (Fig. 5. 12. b), la deposición de Sb(III) comienza aproximadamente a $-0.33 V_{Ag/AgCl}$ y, posteriormente, se alcanza un *plateau* relacionado con la densidad de corriente límite de la reducción de Sb(III), el cual se había observado también con el electrodo de platino (Fig. 5. 10). El *plateau* obtenido con el electrodo de cobre ocurre entre -0.40 y $-0.60 V_{Ag/AgCl}$, mientras que con el electrodo de platino comienza cerca de $-0.40 V_{Ag/AgCl}$ y termina aproximadamente a $-0.50 V_{Ag/AgCl}$. En ambos casos, el *plateau* presenta una forma similar, correspondiente a la deposición en masa del antimonio.

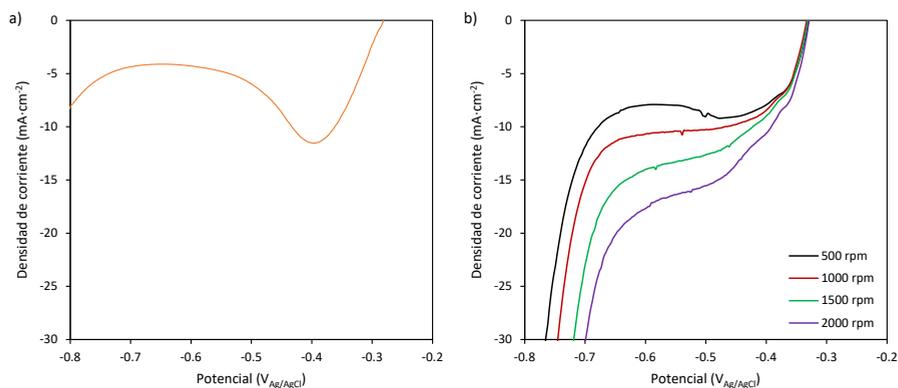


Fig. 5. 12. Voltamogramas lineales obtenidos con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y con un electrodo de trabajo de Cu: empleando la celda estática (a) y utilizando la celda estándar con el RDE a varias velocidades de rotación (b).

El potencial de reducción del Sb sobre ambos materiales, cobre y platino, es muy similar. La eficiencia del cobre como material para el cátodo en la electrodeposición de Sb ha sido demostrada por otros autores: Bergmann y Koparal [16] estudiaron varios materiales de cátodos para la deposición electroquímica de Sb en disoluciones de H_2SO_4 , y concluyeron que el cobre

es uno de los materiales más apropiados para este propósito debido a que este material permitió aplicar densidades de corriente más elevadas, respecto a los otros materiales estudiados, logrando así agotar todo el Sb presente en la disolución. Además, su utilización como material de electrodo dentro de la industria del cobre supone minimizar el coste de depositar Sb, puesto que dentro de la industria se dispone de láminas de cobre que pueden emplearse como cátodos. Debido a la similitud entre los potenciales de reducción del Sb(III) sobre cobre y platino, y a las ventajas que presenta el cobre, los siguientes ensayos de electrodeposición se han efectuado empleando un electrodo de trabajo de cobre.

5.1.3. ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN

Las electrodeposiciones de corta duración de antimonio sobre cobre se han llevado a cabo en modo potencioestático y galvanostático empleando tanto la celda estática como la celda estándar con el RDE. En la Fig. 5. 13 se muestra el análisis elemental y superficial de los depósitos obtenidos usando la celda estática bajo condiciones potencioestáticas. La imagen SEM del depósito obtenido a $-0.40 V_{Ag/AgCl}$ (Fig. 5. 13. a) presenta un recubrimiento homogéneo y algunos granos globulares dispersos de tamaño variable, aproximadamente entre 250 y 1250 nm. El valor del potencial aplicado, $-0.40 V_{Ag/AgCl}$, corresponde al inicio del proceso de electrodeposición Sb(III)/Sb, como se observó en la Fig. 5. 12. Cuando se aplica un potencial de electrodo más catódico, en particular $-0.50 V_{Ag/AgCl}$ (Fig. 5. 13. b), la superficie del electrodo se cubre con granos de antimonio metálico de un tamaño comprendido entre 100 y 200 nm. Además, sobre la superficie granular predomina el crecimiento de dendritas de tamaño variable. Si se comparan las Fig. 5. 13. a y b, se puede apreciar cómo un incremento en el potencial de -0.40 a $-0.50 V_{Ag/AgCl}$ conlleva una disminución del tamaño de grano. Este comportamiento puede explicarse porque al aplicar valores de potencial más altos se logra una mayor velocidad de nucleación; como consecuencia, la deposición en forma de dendritas predomina frente a la granular.

Cuando el potencial aplicado alcanza valores de -0.65 y -0.80 $V_{Ag/AgCl}$ (Fig. 5. 13. c y d), la superficie granular, observada también en los otros potenciales aplicados, se cubre de depósitos en forma dendrítica. Al potencial más elevado, los depósitos se vuelven más porosos; además, se comprueba que estos muestran una baja adherencia sobre el sustrato. Los potenciales -0.65 y -0.80 $V_{Ag/AgCl}$ corresponden a la región de los voltamogramas donde la HER es más relevante; consecuentemente, la formación intensa de burbujas de hidrógeno gaseoso impide el crecimiento homogéneo del Sb metálico y causa erosión en el depósito, dando lugar a estructuras más porosas.

Las Fig. 5. 13. e y f muestran los espectros EDX obtenidos de las dos localizaciones marcadas en la Fig. 5. 13. d (Zona 1 y Zona 2 de la superficie del electrodo). En las regiones donde predomina la electrodeposición (Zona 1), es decir, en los bordes de los poros, se obtiene en el espectro un gran pico asociado al Sb (Fig. 5. 13. e). Sin embargo, en la Zona 2, donde hay una intensa formación de burbujas, la deposición de Sb metálico se ve obstaculizada y el material del electrodo, Cu, es el elemento detectado de forma mayoritaria (Fig. 5. 13. f).

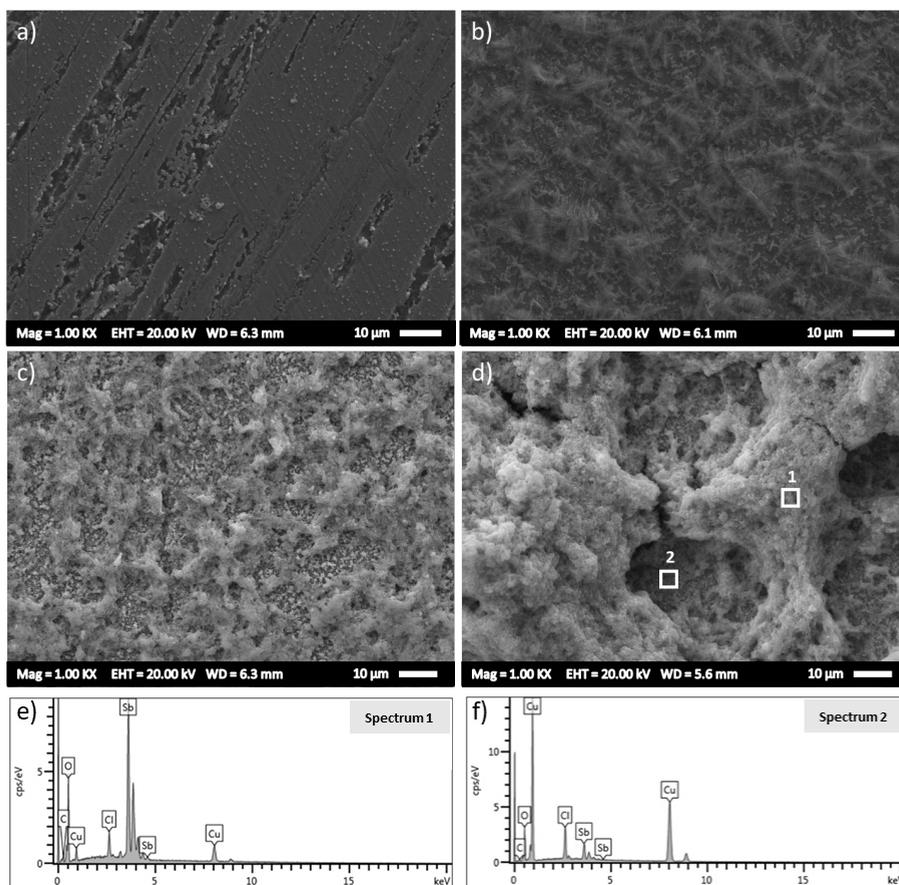


Fig. 5. 13. Imágenes SEM de los depósitos obtenidos en modo potenciostático durante 30 min, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, en la celda estática con un electrodo de trabajo de Cu, aplicando: $-0.40 V_{Ag/AgCl}$ (a); $-0.50 V_{Ag/AgCl}$ (b); $-0.65 V_{Ag/AgCl}$ (c); y $-0.80 V_{Ag/AgCl}$ (d). Espectros EDX del depósito obtenido a $-0.80 V_{Ag/AgCl}$: Zona 1 (e); Zona 2 (f).

La Fig. 5. 14 muestra las imágenes SEM de los depósitos resultantes al aplicar dos niveles de densidad de corriente constante. Para $-0.44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 14. a), crecen granos circulares y dispersos sobre una superficie de recubrimiento homogénea, el tamaño de los cuales varía entre 500 y 700 nm. Esta morfología es muy similar a la obtenida en modo potenciostático a -0.40

$V_{Ag/AgCl}$, donde se registra una densidad de corriente promedio durante la electrodeposición de $-0.44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tabla 5. 1).

Si se aplica una densidad de corriente mayor, de $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 14. b), la superficie del electrodo se cubre también por granos circulares, en este caso de un tamaño comprendido entre 300 y 400 nm. Como ocurre en los ensayos potencioestáticos cuando el potencial aplicado es más catódico, un aumento en la densidad de corriente en modo galvanostático también implica velocidades de deposición más altas y conlleva tamaños de grano más pequeños. Se puede encontrar una fuerte correlación con la electrodeposición potencioestática efectuada a $-0.50 \text{ V}_{Ag/AgCl}$, donde se registra una densidad de corriente media de $-0.70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tabla 5. 1). En este caso, un cambio hacia condiciones más catódicas también implica la formación de dendritas. En resumen, se puede concluir que la morfología de los depósitos de Sb obtenidos en los ensayos galvanostáticos sin agitación es análoga a la obtenida en los ensayos potencioestáticos, también sin agitación, en los que se registra una densidad de corriente media similar.

Al controlar galvanostáticamente la electrodeposición en la celda estática, las morfologías obtenidas a una determinada densidad de corriente son muy similares a las que se obtienen en modo potencioestático al potencial para el cual se registra durante el ensayo una densidad de corriente media similar a la aplicada en modo galvanostático.

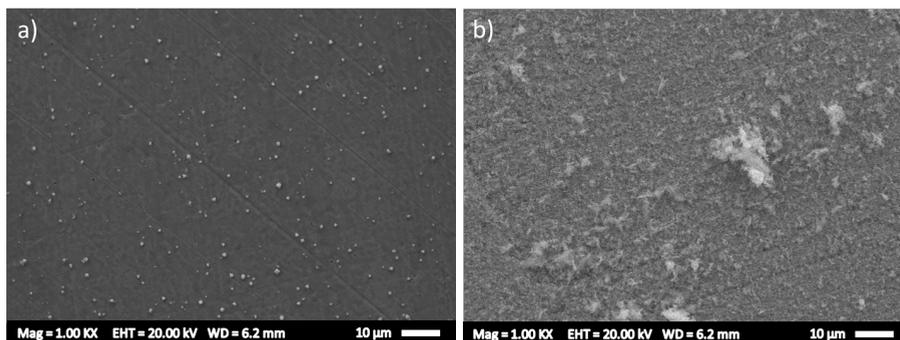


Fig. 5. 14. Imágenes SEM de los depósitos obtenidos en modo galvanostático durante 30 min, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, en la celda estática con un electrodo de trabajo de Cu, aplicando: $-0.44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a); y $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b).

Tabla 5. 1. Valores medios de densidad de corriente y potencial obtenidos en modo potencioestático y galvanostático, respectivamente, usando la celda estática.

Modo potencioestático	
$E_{\text{aplicado}} (\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$	$i_{\text{media}} (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
-0.40	-0.44
-0.50	-0.70
-0.65	-4.00
-0.80	-6.90
Modo galvanostático	
$i_{\text{aplicada}} (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{medio}} (\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$
-0.44	-0.36
-1.00	-0.53

Como se confirmó en el estudio voltamétrico realizado con el RDE (Apartado 5.1.2), el proceso de electrodeposición de Sb está controlado por transferencia de materia, es decir, está limitado por el aporte del antimonio disuelto a la superficie del electrodo. Esta característica implica que se pueden esperar mayores velocidades de deposición en condiciones hidrodinámicas. Esta suposición se ha comprobado realizando ensayos de electrodeposición con el RDE en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. Los valores de potencial aplicados en los ensayos en modo potencioestático se han seleccionado de acuerdo con la región de *plateau* de

los voltamogramas registrados a 1500 rpm (Fig. 5. 12): entre -0.40 y -0.65 $V_{Ag/AgCl}$ (se debe tener en cuenta que la longitud de la región de *plateau* disminuye con un aumento de la velocidad de rotación). Las imágenes SEM de estos ensayos se muestran en la Fig. 5. 15. En el depósito obtenido a -0.40 $V_{Ag/AgCl}$ (Fig. 5. 15. a), se observa que la superficie del electrodo está cubierta por granos de forma irregular, incluyendo agujas y dendritas de tamaño variable. Sobre esta capa heterogénea predomina el crecimiento de dendritas con una longitud de hasta 10 μm . Al aumentar el potencial aplicado a -0.50 $V_{Ag/AgCl}$ (Fig. 5. 15. b), sobre una capa heterogénea, similar a la observada a -0.40 $V_{Ag/AgCl}$, crecen pequeños aglomerados dendríticos dispersos sobre la superficie. Cuando el potencial aplicado es -0.65 $V_{Ag/AgCl}$, la velocidad de electrodeposición aumenta (la densidad de corriente media de este ensayo es muy superior a las obtenidas a los otros dos potenciales, Tabla 5. 2); y el depósito forma aglomerados dendríticos de gran tamaño. Además, el crecimiento del depósito es irregular debido a la generación de burbujas de hidrógeno. El predominio de la HER es más visible al potencial más elevado debido a que se corresponde con el final del *plateau* (Fig. 5. 12, voltamograma obtenido a 1500 rpm).

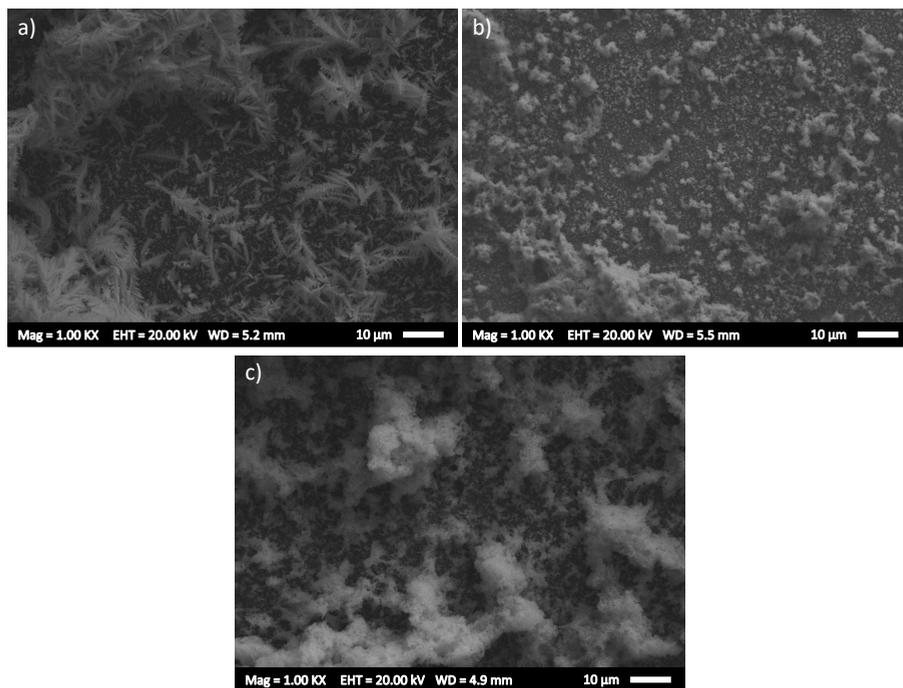


Fig. 5. 15. Imágenes SEM de los depósitos obtenidos en modo potencioestático durante 30 min, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M usando la celda estándar con el RDE a 1500 rpm con un electrodo de trabajo de Cu, y aplicando: $-0.40 V_{Ag/AgCl}$ (a); $-0.50 V_{Ag/AgCl}$ (b); y $-0.65 V_{Ag/AgCl}$ (c).

Tabla 5. 2. Valores medios de densidad de corriente y potencial obtenidos en modo potencioestático y galvanostático, respectivamente, usando la celda estándar con el RDE.

Modo potencioestático	
$E_{aplicado} (V_{Ag/AgCl})$	$i_{media} (mA \cdot cm^{-2})$
-0.40	-12.50
-0.50	-15.00
-0.65	-75.00
Modo galvanostático	
$i_{aplicada} (mA \cdot cm^{-2})$	$E_{medio} (V_{Ag/AgCl})$
-12.50	-0.45
-75.00	-0.65

Las densidades de corriente aplicadas en los experimentos en modo galvanostático con el RDE se han seleccionado tomando como referencia la densidad de corriente límite registrada en los voltamogramas obtenidos con el RDE a 1500 rpm ($i_L = -14.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, véase la Fig. 5. 12). Los ensayos se han realizado a dos densidades de corriente: una ligeramente inferior a la densidad de corriente límite ($-12.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y otra significativamente superior ($-75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

En la Fig. 5. 16 se muestran las imágenes SEM de los depósitos obtenidos en modo galvanostático usando la celda estándar con el RDE. El depósito obtenido a $-12.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 16. a) presenta una morfología mixta: dendrítica y en forma de aglomerados porosos. Aunque la densidad de corriente aplicada está por debajo de la i_L , las condiciones hidrodinámicas mejoran el aporte de antimonio disuelto a la superficie del electrodo, implicando así una mayor velocidad de nucleación y la consecuente formación de dendritas durante los 30 minutos del ensayo de electrodeposición. Si la densidad de corriente se aumenta a $-75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 16. b), el depósito obtenido se vuelve muy poroso y quebradizo, como consecuencia de la intensa HER. Bu et al. [17] también observaron granos en forma de espigas al aplicar $-12.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ empleando cloruro de colina-etilenglicol como electrolito al electrodepositar Sb sobre un electrodo de titanio. Como se ha comentado anteriormente para la celda estática, la morfología de los depósitos obtenidos en modo galvanostático es muy similar a la obtenida en los ensayos potencioestáticos. La razón de ello es que las densidades de corriente aplicadas son muy similares al promedio medido durante los experimentos potencioestáticos (Tabla 5. 2).

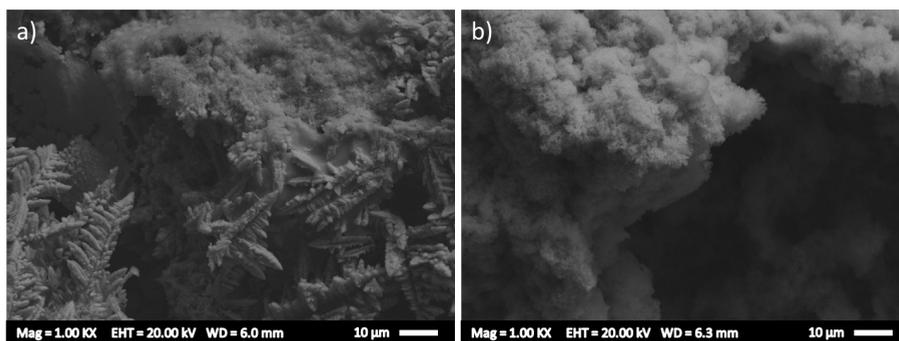


Fig. 5. 16. Imágenes SEM de los depósitos obtenidos en modo galvanostático durante 30 min, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M usando la celda estándar con el RDE a 1500 rpm con un electrodo de trabajo de Cu, y aplicando: $-12.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a); y $-75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b).

En la Fig. 5. 10 se observó que la densidad de corriente límite aumenta con la velocidad de rotación como consecuencia del incremento de la velocidad de electrodeposición. La mejora en la transferencia de materia debido a la agitación se ha confirmado también en los ensayos de electrodeposición, al alcanzar mayores densidades de corriente para el mismo potencial de electrodeposición bajo condiciones hidrodinámicas (la densidad de corriente media es $-0.44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $-0.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en condiciones estáticas, mientras que el valor alcanzado es $-12.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ al mismo potencial aplicado en condiciones hidrodinámicas, Tabla 5. 2). Sin embargo, a pesar de que trabajar bajo condiciones de agitación implica mayor velocidad de deposición, exceder la densidad de corriente límite también conlleva la formación de depósitos frágiles y porosos (Fig. 5. 16. b).

5.1.4. CONCLUSIONES

En el Apartado 5.1., se han presentado los resultados obtenidos del estudio electroquímico efectuado para evaluar la recuperación del antimonio presente en la disolución problema por medio de la técnica de electrodeposición. Las curvas voltamétricas han permitido identificar los valores de densidad de corriente y potencial a los que ocurren los procesos

redox del Sb(III)/Sb, Sb(V)/Sb(III), Cl₂/Cl⁻ y la HER. Los resultados presentados prueban que la deposición de Sb mejora a elevadas concentraciones de HCl; por lo tanto, se puede concluir que el Sb metálico actúa como un inhibidor parcial de la HER a pesar de la elevada concentración de ácido en el electrolito. Las voltametrías cíclicas realizadas a distintas velocidades de barrido y velocidades de rotación han demostrado que la deposición de Sb es un proceso controlado por la transferencia de materia. El valor medio del coeficiente de difusión de la deposición de Sb calculado a partir de las ecuaciones de Randles-Ševčík y Levich es $5.29 \pm 0.02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La deposición de Sb(III) comienza a $-0.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, como se ha observado en los voltamogramas y posteriormente se ha corroborado en los ensayos de electrodeposición por medio de FESEM y EDX. Se ha detectado Sb en la superficie del electrodo de cobre tras 30 minutos de electrodeposición a potenciales más catódicos que $-0.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas. En modo potencioestático, los depósitos obtenidos usando la celda estática a potenciales menos catódicos que $-0.65 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ muestran una adherencia elevada a la superficie del electrodo; en cambio, a potenciales más catódicos, los depósitos no son tan adherentes y sufren erosión. El uso del RDE es un factor clave en la disminución de las limitaciones por transferencia de materia, permitiendo un incremento significativo de la densidad de corriente y una recuperación de antimonio más rápida. De los ensayos galvanostáticos se pueden obtener conclusiones similares: los depósitos obtenidos a las densidades de corriente más altas son menos compactos y más frágiles. En general, la mayoría de los depósitos presentan crecimiento dendrítico y poroso debido a que la HER es más relevante a medida que los valores aplicados de potencial y densidad de corriente son más catódicos.

5.2. INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA RECUPERACIÓN DE ANTIMONIO POR ELECTRODEPOSICIÓN

Continuando con el estudio presentado en el Apartado 5.1, se han realizado electrodeposiciones de larga duración con la disolución problema empleando un reactor electroquímico y un cátodo de cobre de mayores dimensiones. En este apartado, el objetivo es evaluar la recuperación del antimonio, y el posible reciclado del HCl; por este motivo, las deposiciones se han efectuado durante tiempos más prolongados (2 horas) y se han llevado a cabo con un sistema de mayores dimensiones. Al igual que en el estudio presentado anteriormente, se ha caracterizado electroquímicamente la disolución mediante medidas voltamétricas, identificando las reacciones de reducción que tienen lugar, así como el potencial al que ocurren. Es necesario caracterizar electroquímicamente el sistema nuevamente debido a que las condiciones de trabajo han variado. Además, se ha investigado con mayor profundidad la influencia de la convección forzada y la concentración de Sb(III) y HCl sobre la electrodeposición de Sb, en particular, cómo afectan las mismas a la velocidad y la eficiencia del proceso. Tomando como referencia los resultados del estudio voltamétrico, se ha llevado a cabo la electrodeposición catódica de antimonio en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas.

5.2.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA

Además de los ensayos voltamétricos presentados en los Apartados 5.1.1 y 5.1.2, se han realizado voltametrías lineales y cíclicas empleando la celda estándar con el RDE, es decir, bajo condiciones hidrodinámicas. En estos experimentos se ha analizado el efecto de diferentes factores sobre la forma de los voltamogramas en condiciones hidrodinámicas: la concentración de HCl (Fig. 5. 17. a), la concentración de Sb (Fig. 5. 17. b) y la velocidad de rotación (Fig. 5. 18. a).

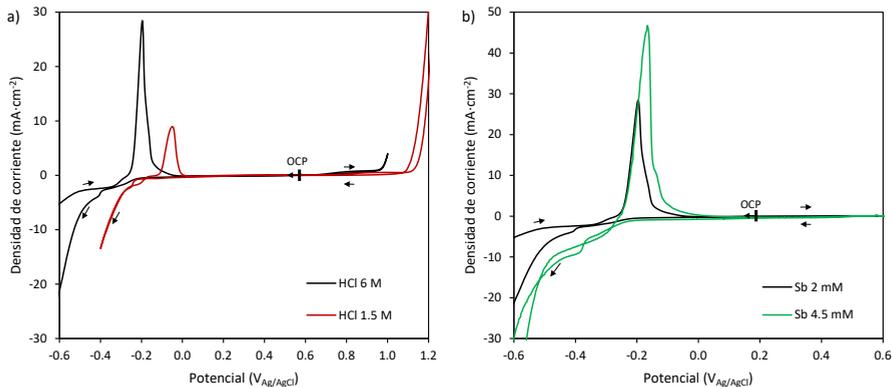


Fig. 5. 17. Voltamogramas cíclicos obtenidos con la celda estándar con el RDE a una velocidad de rotación de 500 rpm, con un electrodo de trabajo de Pt y a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: disoluciones de Sb 2 mM y HCl 1.5 y 6 M (a); y, disoluciones de Sb 2 y 4.5 mM y HCl 6 M (b).

Si se analizan los voltamogramas presentados en la Fig. 5. 17. a en la dirección del barrido catódico, se puede observar una onda de reducción a $-0.25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para la disolución de HCl 1.5 M, y su onda análoga para la disolución de HCl 6 M que aparece a $-0.40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. La onda de reducción se atribuye a la electrodeposición de antimonio, y ha sido detectada en el Apartado 5.1. y por otros autores en un rango de potenciales similar [18,19]. La HER ocurre a potenciales más catódicos que la onda de reducción, como se puede observar por el fuerte incremento en la corriente catódica (a $-0.30 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para HCl 1.5 M, y a $-0.20 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para HCl 6 M). En el barrido inverso, el pico relacionado con la oxidación del Sb metálico a Sb(III) se localiza a $-0.06 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para HCl 1.5 M, y a $-0.20 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para HCl 6 M. Finalmente, en el extremo anódico de los barridos, comienza la reacción de evolución del cloro, a $+1.10 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para HCl 1.5 M, y a $+0.98 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para HCl 6 M. Así pues, en cuanto al efecto de la concentración de HCl en la electrodeposición de Sb se pueden extraer varias conclusiones de los voltamogramas. En primer lugar, el potencial de reducción del Sb(III) se desplaza hacia valores más catódicos al incrementar la concentración de ácido clorhídrico, como ya fue detectado al estudiar el sistema en condiciones estáticas (Fig. 5. 2). Este hecho fue también observado por otros autores [20] y se corrobora con el diagrama de

Pourbaix (Fig. 5. 4), que muestra potenciales de reducción más catódicos para la reducción del antimonio en el sistema con mayor concentración de HCl. En segundo lugar, la densidad de corriente de la onda de reducción aumenta con la concentración de ácido clorhídrico. Por último, se puede observar que el pico de oxidación presenta una mayor área para HCl 6 M en comparación con HCl 1.5 M, evidenciando que se electrodepositó mayor cantidad de Sb en el barrido catódico (y fue oxidado posteriormente en el barrido anódico) en el primero de los casos. Este resultado ratifica que un aumento en la concentración de ácido clorhídrico mejora la electrodeposición de antimonio.

En la Fig. 5. 17. b se puede observar el efecto de aumentar la concentración de Sb en el electrolito sobre la forma de los voltamogramas. El potencial de reducción del Sb se mantiene aproximadamente constante al cambiar la concentración del elemento, mientras que la densidad de corriente asociada con este pico aumenta notablemente para mayores concentraciones de Sb.

El efecto de variar la velocidad de rotación del RDE sobre la reducción del Sb se muestra en los voltamogramas lineales de la Fig. 5. 18. a. Como se observa en todas las curvas, entre -0.34 y -0.50 V_{Ag/AgCl}, aproximadamente, aparece un *plateau* de difusión que corresponde a la densidad de corriente límite (i_L). En la Fig. 5. 18. b se representa la relación entre la densidad de corriente límite y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. La relación entre ambos parámetros es lineal, tal y como se había observado con una concentración 20 mM de Sb (Fig. 5. 11), confirmando que la reducción de Sb está controlada por la transferencia de materia. El coeficiente de difusión de la disolución 4.5 mM de Sb se ha calculado a partir de la ecuación de Levich (Ec. 3. 6) obteniendo un valor de $5.18 \cdot 10^{-6}$ cm²·s⁻¹, muy similar al calculado en el Apartado 5. 1 con la misma ecuación ($5.31 \cdot 10^{-6}$ cm²·s⁻¹).

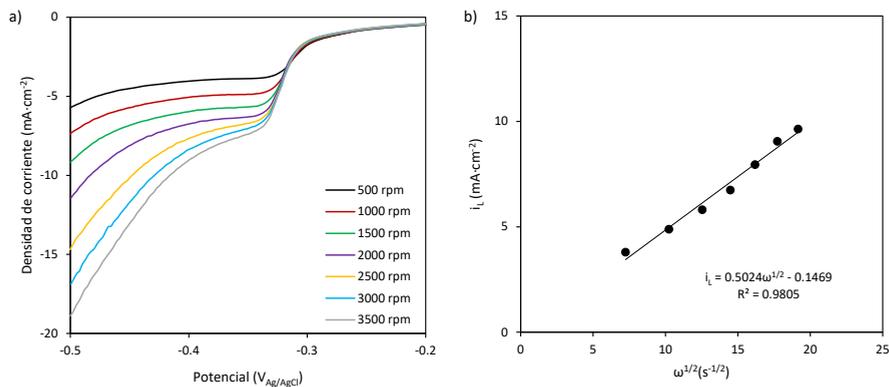


Fig. 5. 18. Voltamogramas lineales obtenidos con la celda estándar con el RDE a diferentes velocidades de rotación, con un electrodo de trabajo de Pt, una velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹ y una disolución de Sb 4.5 mM y HCl 6 M (a). Relación entre la densidad de corriente límite de los voltamogramas lineales presentados en (a) y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación (b).

Debido a que la transferencia de materia juega un papel importante en la electrodeposición del antimonio, se han realizado voltametrías lineales en el reactor de compartimento único empleado posteriormente en los ensayos de electrodeposición (Fig. 4. 4), utilizando el electrodo de cobre como cátodo. En este conjunto de voltamogramas se investiga la influencia sobre la electrodeposición de Sb, tanto de la agitación (Fig. 5. 19. a) como de la concentración del elemento (Fig. 5. 19. b).

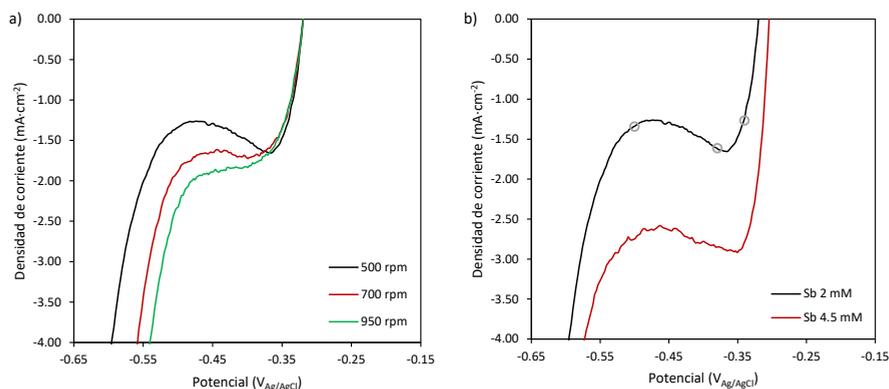


Fig. 5. 19. Voltamogramas lineales registrados a diferentes velocidades de agitación con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a). Voltamogramas lineales registrados a 500 rpm con disoluciones de Sb 2 mM y 4.5 mM y HCl 6 M a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b). Todos los voltamogramas se han obtenido usando el reactor de compartimento único con electrodo de trabajo de Cu. Los círculos marcados sobre el voltamograma de Sb 2 mM corresponden a los potenciales que se han aplicado más adelante durante las electrodeposiciones en modo potenciostático.

Tal y como se aprecia en la Fig. 5. 19. a, el incremento en la densidad de corriente asociada a la deposición de Sb aparece a potenciales cercanos a $-0.30 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Tras este fuerte aumento, se observa un *plateau* a potenciales más catódicos que $-0.35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. El hecho de que el valor de i_L aumente con la velocidad de agitación confirma que un mayor flujo convectivo mejora el transporte de las especies electroactivas de Sb(III) desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. Es importante resaltar que las velocidades de agitación estudiadas corresponden a un régimen de flujo laminar, por lo que este efecto puede atribuirse principalmente a la disminución del espesor de la capa límite de difusión. En el extremo catódico de la región de *plateau*, la densidad de corriente decrece bruscamente de nuevo, lo que marca la activación de la HER. El flujo convectivo también promueve la reacción de evolución del hidrógeno; dado que esta reacción comienza a potenciales menos catódicos al aumentar la velocidad de agitación.

El incremento en la concentración de Sb (Fig. 5. 19. b) tiene un efecto similar en la i_L al observado cuando se aumenta la velocidad de agitación. Tal y como se esperaba, un mayor gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo intensifica la fuerza impulsora para el transporte difusivo del Sb(III) hacia el electrodo, causando una mejora en el proceso de electrodeposición.

Una vez caracterizado electroquímicamente el sistema, se procede a efectuar electrodeposiciones de larga duración (2 horas) con el reactor de compartimento único.

5.2.2. ELECTRODEPOSICIÓN POTENCIOSTÁTICA

En primer lugar, se realizan los experimentos de electrodeposición a potencial constante para la concentración de referencia, 2 mM de Sb y 6 M de HCl, y una velocidad de agitación de 500 rpm. En la Fig. 5. 20 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio ($C(t)/C(0)$) para dichas condiciones. Los potenciales aplicados se han seleccionado en base a la extensión del *plateau* registrado en el voltamograma de la Fig. 5. 19 (curva representada en negro en ambos gráficos donde se ha indicado con círculos los potenciales seleccionados). A $-0.34 V_{Ag/AgCl}$, donde la electrodeposición se lleva a cabo por debajo de la densidad de corriente límite, la concentración relativa de Sb disminuye casi linealmente con el tiempo (Ec. 3. 12), habiéndose recuperado al final del ensayo aproximadamente el 60 % del Sb total presente en la disolución. A $-0.38 V_{Ag/AgCl}$, que corresponde con el comienzo del *plateau* (ver Fig. 5. 19), el reactor opera, prácticamente, a la densidad de corriente límite (Fig. 5. 21. a). Bajo estas condiciones, la concentración relativa de Sb decrece exponencialmente con el tiempo de acuerdo con la Ec. 3. 14, lo cual es típico de un proceso controlado por la transferencia de materia [21]. En este caso, se alcanza prácticamente la recuperación total del Sb al finalizar el ensayo. Para los potenciales más catódicos, -0.50 y $-0.65 V_{Ag/AgCl}$, el reactor opera a la densidad de corriente límite o incluso la supera, pero, como se puede observar en la Fig. 5. 20, al contrario de lo que se esperaría, se produce un

empeoramiento en el comportamiento del sistema: a medida que el potencial es más catódico, disminuye la cantidad de Sb recuperado.

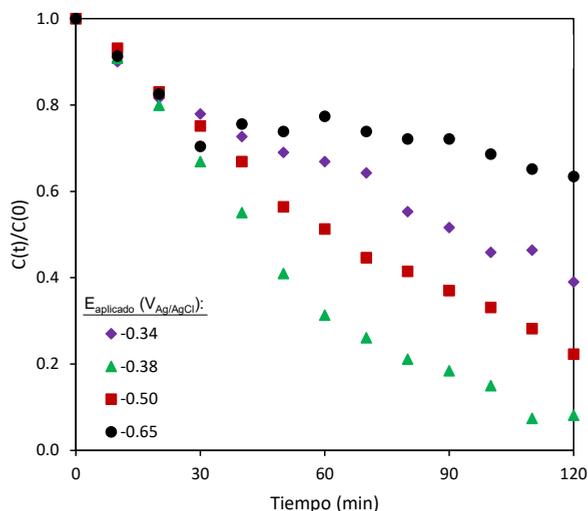


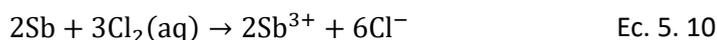
Fig. 5. 20. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb para diferentes potenciales aplicados, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y una velocidad de agitación de 500 rpm.

El comportamiento anómalo al que se hace referencia en el párrafo anterior puede explicarse en base a dos fenómenos que tienen lugar en el sistema bajo estudio, además de la electrodeposición del Sb. El primero de estos tiene lugar en el cátodo y se trata de la generación de hidrógeno, la cual comienza a un potencial de electrodo de $-0.50 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mientras que a $-0.65 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ esta reacción ya ocurre vigorosamente, como se puede observar en la Fig. 5. 19. Así pues, la HER compite como reacción catódica con la electrodeposición de Sb y, además, el hidrógeno formado puede causar el desprendimiento del Sb depositado del electrodo a la disolución. Este comportamiento se encuentra en contraposición al observado por otros autores, que manifestaron que la evolución de las burbujas de gas puede favorecer la electrodeposición de metales como consecuencia de la mejora de la transferencia de materia en las proximidades del electrodo [22,23]. El

segundo fenómeno se produce paralelamente en el ánodo, donde tiene lugar otra reacción que también puede afectar a la velocidad de recuperación del antimonio: la oxidación de los iones cloruro a cloro de acuerdo con la Ec. 5. 4. Una vez formado el cloro gas, parte de este se disuelve en el medio acuoso (Ec. 5. 9):



Posteriormente, el cloro, fuertemente oxidante, puede disolver los depósitos de antimonio que previamente se han desprendido de la superficie del electrodo, según la siguiente reacción espontánea (Ec. 5. 10):



Un efecto similar al que causa el cloro formado en el ánodo sobre la disolución del metal depositado fue observado por otros autores que investigaron la electrodeposición del zinc presente en disoluciones de ácido clorhídrico [24,25]. De acuerdo con los voltamogramas cíclicos presentados en la Fig. 5. 17, a diferencia de la velocidad de electrodeposición del Sb que está limitada por el *plateau* a i_L , las velocidades de generación del hidrógeno y del cloro incrementan sin límite a potenciales muy catódicos y anódicos, respectivamente. Estas reacciones son las responsables del fuerte aumento en la corriente que se observa al final de los voltamogramas cíclicos [26].

Las diferentes velocidades de electrodeposición de Sb obtenidas en función del potencial aplicado pueden explicarse analizando la evolución de la densidad de corriente y de la eficiencia de corriente durante los experimentos (Fig. 5. 21. a y b, respectivamente). Para -0.34 y -0.38 V_{Ag/AgCl} la densidad de corriente aumenta inicialmente, alcanza un máximo sobre los 80 minutos y a partir de dicho instante decrece. Este aumento inicial puede justificarse con la nucleación y crecimiento del depósito de Sb sobre el electrodo de cobre, que causa un incremento de la rugosidad de la superficie,

con el consiguiente aumento del área superficial y, por tanto, de la corriente total [23,27]. Para tiempos más prolongados, el agotamiento del Sb(III) en la disolución (Fig. 5. 20) supone un decrecimiento en la densidad de corriente, debido a que, a ese potencial, la HER prácticamente no ocurre. Esta evolución resulta en valores iniciales de eficiencia de corriente del 100 % que disminuyen gradualmente con el tiempo para los potenciales de electrodo de -0.34 y -0.38 $V_{Ag/AgCl}$, como se puede observar en la Fig. 5. 21. b, donde se representa la evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente para todos los potenciales de electrodo aplicados.

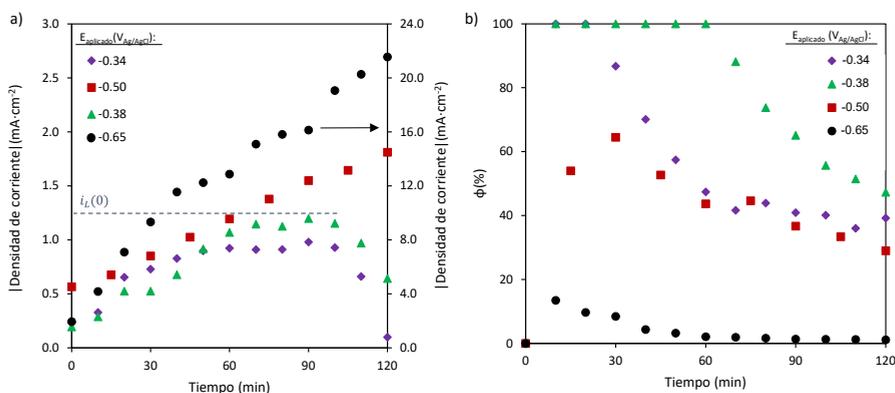


Fig. 5. 21. Evolución con el tiempo de la densidad de corriente (a) y la eficiencia de corriente (b), a diferentes potenciales de electrodo con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y a una velocidad de agitación de 500 rpm.

Al contrario, para los potenciales de electrodo más catódicos, -0.50 y -0.65 $V_{Ag/AgCl}$, la densidad de corriente aumenta continuamente con el tiempo (Fig. 5. 21. a). A estos potenciales, la HER tiene lugar desde el principio de la electrodeposición, y contribuye a aumentar la densidad de corriente de forma progresiva a medida que la concentración del Sb disuelto disminuye en la disolución (Fig. 5. 20). Por consiguiente, a mayor densidad de corriente, mayor es la producción de hidrógeno en el cátodo, que afecta negativamente a la deposición de Sb debido a que disminuye la superficie efectiva del electrodo y causa el desprendimiento del depósito. Además de la generación de H_2 , en vista de la elevada concentración de HCl estudiada en la presente

Tesis Doctoral, la producción de cloro en el ánodo tampoco está limitada por la transferencia de materia. Como se ha indicado anteriormente, parte del cloro generado en el ánodo se puede llegar a disolver (Ec. 5. 9) provocando que los depósitos desprendidos por la HER se oxiden (Ec. 5. 10), e influyendo así en la concentración de Sb medida en la disolución.

Como resultado de que la HER comience a ser relevante desde el inicio de la electrodeposición para los potenciales de -0.50 y -0.65 $V_{Ag/AgCl}$, los valores máximos de eficiencia de corriente alcanzados son 64 y 14 %, respectivamente. Además, para estos potenciales, la eficiencia de corriente comienza a disminuir a tiempos menores que los observados con -0.34 y -0.38 $V_{Ag/AgCl}$ (Fig. 5. 21. b). Este hecho refuerza la hipótesis de que la HER es más relevante para los dos potenciales mayores e incluso lo es más para -0.65 $V_{Ag/AgCl}$. Tal y como se observa en la evolución de la concentración de Sb al mayor potencial (Fig. 5. 20), tras 50 minutos de electrodeposición, la velocidad de desprendimiento y redisolución del Sb iguala, prácticamente, a la velocidad de electrodeposición, por lo que la concentración de Sb(III) se mantiene casi constante hasta el final del experimento.

5.2.3. ELECTRODEPOSICIÓN GALVANOSTÁTICA

Con el propósito de estudiar en profundidad el mecanismo de electrodeposición del Sb en medio HCl, se han llevado a cabo experimentos de electrodeposición en modo galvanostático a varias densidades de corriente, las cuales se han seleccionado tomando como referencia los voltamogramas lineales presentados en la Fig. 5. 19. Cabe indicar que, aunque las densidades de corriente son catódicas, en todo este apartado se hará alusión a ellas en valor absoluto. Los ensayos galvanostáticos también se han realizado a diferentes velocidades de agitación (500, 700 y 950 rpm) y distintas concentraciones iniciales de Sb (2 y 4.5 mM) y HCl (1.5 y 6 M).

La Fig. 5. 22 muestra la evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio a distintas densidades de corriente aplicadas, partiendo de la concentración de referencia, Sb 2 mM y HCl 6 M, y usando una velocidad de agitación de 500 rpm. El rango de densidades de corriente aplicadas varía

entre 0.125 y 2.500 mA·cm⁻², por lo que incluye valores inferiores y superiores a la i_L observada en los voltamogramas lineales de la Fig. 5. 19 (1.250 mA·cm⁻²).

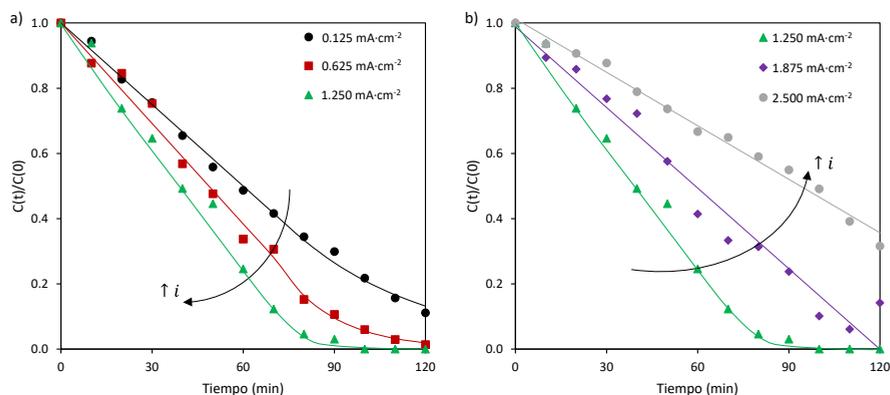


Fig. 5. 22. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb para diferentes densidades de corriente aplicadas: 0.125, 0.625 y 1.250 mA·cm⁻²(a); 1.250, 1.875 y 2.500 mA·cm⁻²(b), en ambos casos con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y una velocidad de agitación de 500 rpm.

Como se puede observar en la Fig. 5. 22, la velocidad de electrodeposición del antimonio aumenta con la densidad de corriente aplicada en el rango inferior a 1.250 mA·cm⁻² (Fig. 5. 22. a), mientras que disminuye en el rango superior a 1.250 mA·cm⁻² (Fig. 5. 22. b). Este comportamiento, opuesto al observado en otros trabajos de electrodeposición galvanostática [26,28,29] puede estar relacionado con las dos reacciones secundarias mencionadas previamente. Cuando se trabaja a densidades de corriente aplicadas menores a la densidad de corriente límite inicial, $i_L(0)$, el suministro de Sb desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo no está limitado por difusión y, además, la HER no ocurre significativamente. En cuanto a la velocidad de generación de cloro en el ánodo, esta es proporcional a los bajos valores de densidad de corriente aplicada. Como consecuencia, dentro del rango de corrientes inferiores a la i_L , el desprendimiento del Sb depositado y la redisolución de este son mínimos, por lo que se obtiene un aumento de la velocidad de electrodeposición con la corriente aplicada. Esta tendencia se

mantiene hasta que la concentración de antimonio decae por debajo de un cierto valor a partir del cual el proceso de electrodeposición empieza a estar limitado por la transferencia de materia. A mayores densidades de corriente, la limitación por transferencia de materia se alcanza antes y la generación de hidrógeno en el cátodo y de cloro en el ánodo comienzan a ser más relevantes para el proceso. Considerando los resultados obtenidos, para densidades de corriente aplicadas superiores a $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 22. b), la intensidad de la HER y la concentración de cloro probablemente aumentan con el tiempo, causando el desprendimiento parcial del Sb depositado y la redisolución de este. En otras palabras, para densidades de corriente aplicadas superiores a la densidad de corriente límite inicial, $i_L(0)$, el antimonio depositado se desprende debido a la generación de hidrógeno y puede ser disuelto debido a la acción del cloro (Fig. 5. 22. b).

En cuanto a las tendencias observadas en la Fig. 5. 22. a, durante las primeras etapas de la electrodeposición, la concentración relativa de antimonio decrece linealmente con el tiempo. Este descenso lineal puede describirse con una cinética de pseudo orden cero de acuerdo con la Ec. 3. 12.

En la Fig. 5. 22. a, el descenso de $C(t)/C(0)$ se mantiene lineal hasta que el proceso comienza a estar limitado por la transferencia de materia y, a partir de ese instante, la concentración decrece exponencialmente en las últimas etapas de la electrodeposición. Dado que según la Ec. 3. 13, la densidad de corriente límite depende de la concentración del elemento en el electrolito, el descenso de la concentración de Sb(III) en la disolución supone una disminución con el tiempo del valor actual de la densidad de corriente límite, $i_L(t)$. En un momento dado, a un tiempo crítico específico t_c , el valor de $i_L(t_c)$ puede alcanzar el mismo valor que la densidad de corriente aplicada. Si se obtiene la concentración de Sb en ese momento (Ec. 3. 15), se puede calcular el tiempo crítico a partir de la Ec. 3. 16.

Así pues, para valores inferiores a la densidad de corriente límite y a tiempos más cortos que t_c , siempre y cuando la densidad de corriente aplicada sea inferior a la densidad de corriente límite actual, la tendencia de $C(t)/C(0)$ es lineal. Sin embargo, tras superar el tiempo crítico, la transferencia de materia comienza a ser la etapa limitante del proceso de electrodeposición y

la concentración relativa decrece exponencialmente con el tiempo según la Ec. 3. 17. Como se puede observar en la Fig. 5. 22. a, la Ec. 3. 12 se ajusta a los datos experimentales cuando la densidad de corriente aplicada es inferior a $i_L(0)$, mientras que, en las últimas etapas de la electrodeposición, la evolución de la concentración relativa se adapta a la Ec. 3. 17.

A partir de los ajustes de los datos experimentales a las Ec. 3.12 y 3. 17 es posible determinar los valores de k'_0 , k_1 , t_c y $C(t_c)$, los cuales se presentan en la Tabla 5. 3.

Tabla 5. 3. Valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos calculados para las diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M y una velocidad de agitación de 500 rpm.

$C_{Sb}(0)$ (mM)	$C_{HCl}(0)$ (M)	Velocidad de agitación (rpm)	i (mA·cm ⁻²)	k'_0 (min ⁻¹)	t_c (min)	k_1 (min ⁻¹)	$C_{Sb}(t_c)$ (mM)	R^2
2	6	500	0.125	0.0084	85	0.023	0.080	0.986
			0.625	0.0102	78	0.053	0.328	0.956
			1.250	0.0124	66	0.042	0.832	0.956
			1.875	0.0089	-	-	-	0.985
			2.500	0.0053	-	-	-	0.988

La Fig. 5. 23 muestra la variación con la densidad de corriente aplicada de k'_0 y k_1 para los experimentos realizados a $i < i_L(0)$. Como puede verse, la constante k'_0 aumenta linealmente con la densidad de corriente aplicada. Esta tendencia también se ha observado en procesos electroquímicos operados en modo galvanostático que no están limitados por transferencia de materia [30–33].

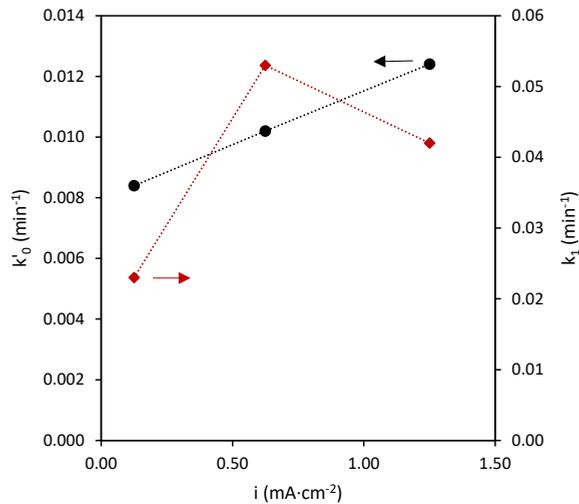


Fig. 5. 23. Variación con la densidad de corriente aplicada de los parámetros k'_0 y k_1 para valores de densidad de corriente aplicados inferiores a la densidad de corriente límite inicial, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y una velocidad de agitación de 500 rpm.

Con respecto a k_1 , este parámetro alcanza un valor máximo para 0.625 mA·cm⁻² y entonces disminuye al aumentar la densidad de corriente. Este comportamiento está en contraposición con otros estudios sobre procesos electroquímicos que siguen una cinética de pseudo orden uno, donde se observó un continuo incremento de k_1 con la densidad de corriente [31,34,35]. El efecto negativo de la generación de hidrógeno y cloro sobre la electrodeposición de Sb explica esta inusual tendencia, ya que a 1.250 mA·cm⁻², el control por transferencia de materia se alcanza antes que a 0.625 mA·cm⁻², por lo que la HER y la generación de cloro ganan más relevancia en el proceso de electrodeposición.

En cuanto al tiempo crítico, t_c , este decrece con la densidad de corriente (Tabla 5. 3). Como era de esperar, la concentración del Sb disuelto en la disolución disminuye más rápido a mayores densidades de corriente, por lo que el proceso comienza a estar controlado por la transferencia de materia a tiempos más cortos.

La concentración crítica depende de las condiciones de trabajo, tales como la velocidad de agitación, la densidad de corriente aplicada y las características de la disolución. Para los experimentos realizados con la disolución de referencia Sb 2 mM y HCl 6 M a 500 rpm, la concentración crítica aumenta con la densidad de corriente aplicada, tal y como se puede predecir a partir de la Ec. 3. 15, si se considera el mismo coeficiente de transferencia de materia para todas las condiciones.

Para densidades de corriente aplicadas mayores que la densidad de corriente límite inicial ($i > i_L(0)$), podría esperarse una disminución exponencial de la concentración relativa de Sb(III). Sin embargo, como se observa en la Fig. 5. 22. b, para 1.875 y 2.500 mA·cm⁻², la concentración relativa de Sb decrece linealmente con el tiempo. En este caso, el valor de k'_0 (Tabla 5. 3) disminuye cuando se incrementa la densidad de corriente aplicada como consecuencia de un aumento de los fenómenos de desprendimiento y redisolución del Sb.

De acuerdo con los resultados obtenidos para una velocidad de agitación de 500 rpm y la concentración de referencia Sb 2 mM y HCl 6 M, se puede concluir que el previsible incremento en la velocidad de recuperación del Sb con la densidad de corriente está limitado por el transporte del Sb(III) hacia la superficie del electrodo. Bajo un aporte limitado de Sb al cátodo, la generación de hidrógeno gana importancia, y la generación de cloro en el ánodo causa la redisolución de los depósitos de Sb desprendidos. Por lo tanto, una aceleración del proceso de recuperación de Sb podría alcanzarse aumentando el rango de densidades de corriente de trabajo inferiores a $i_L(0)$; en otras palabras, incrementando $i_L(0)$. Según la Ec. 3. 13, esto se puede lograr si se aumenta el coeficiente de transferencia de materia, ya sea mejorando las condiciones hidrodinámicas, o incrementando el valor de la concentración inicial de Sb(III). Por ello, en los siguientes subapartados se estudia el efecto de la agitación y de la concentración de Sb(III) sobre la electrodeposición de Sb a mayores densidades de corriente.

5.2.3.1. EFECTO DE LA AGITACIÓN

Tal y como se ha discutido y presentado previamente en los voltamogramas de la Fig. 5. 19, aumentar la velocidad de agitación tiene un efecto positivo

sobre la densidad de corriente límite. Esto puede deducirse también de la Ec. 3. 13: mejorar el régimen convectivo en el reactor implica mayores coeficientes de transferencia de materia y contribuye a un aumento de la i_L . Para confirmar si una convección intensa también mejora el proceso de electrodeposición, se han realizado experimentos en modo galvanostático a una densidad de corriente alta y varias velocidades de agitación.

La Fig. 5. 24 muestra el efecto de la velocidad de agitación sobre la concentración relativa de antimonio a una densidad de corriente aplicada de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la disolución de referencia Sb 2 mM y HCl 6 M. Con una velocidad de agitación de 500 rpm, este valor de densidad de corriente aplicada fue suficientemente alto para decelerar la electrodeposición de Sb debido a la fuerte relevancia de la HER, como ya se vio en la Fig. 5. 22. b. Sin embargo, los resultados alcanzados a 700 y 950 rpm confirman que mejorar la transferencia de materia en el reactor tiene una influencia positiva en la recuperación de antimonio. Esto se puede atribuir principalmente a una disminución del espesor de la capa límite de difusión, pero probablemente también se deba al hecho de que incrementar la agitación favorece la eliminación de las burbujas de hidrógeno de la superficie del electrodo.

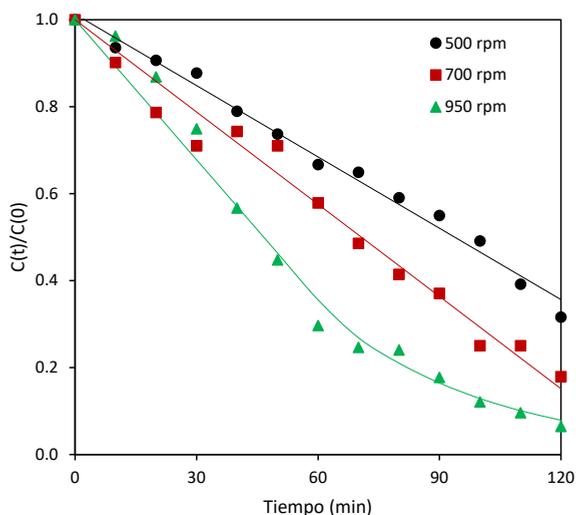


Fig. 5. 24. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb a $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M , y diferentes velocidades de agitación.

A pesar de trabajar en un régimen de corrientes superior al valor de la densidad de corriente límite inicial ($i > i_L(0)$), la densidad de corriente límite aumenta con la velocidad de agitación, como se vio en la Fig. 5. 19. a. Consecuentemente, para el mismo valor de densidad de corriente aplicada, la relación $i/i_L(0)$ disminuye al intensificar el régimen convectivo. Esto mejora la contribución de la electrodeposición de Sb a la corriente catódica total, mientras que se puede minimizar la HER. Como resultado, el desprendimiento de los depósitos de Sb debido a la HER se atenúa a mayores velocidades de agitación.

En cuanto a la evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb, la disminución de $C(t)/C(0)$ cambia de una evolución lineal para las velocidades de agitación de 500 y 700 rpm, a una cinética mixta de pseudo orden cero y uno para la velocidad de agitación más elevada, 950 rpm. En el experimento llevado a cabo a 950 rpm, la concentración relativa de Sb presenta una evolución lineal hasta que se alcanza el tiempo crítico, a partir del cual la evolución comienza a ser exponencial. El coeficiente cinético k'_0 aumenta linealmente con la velocidad de agitación, es decir, hay un

incremento de la velocidad de deposición del antimonio, como se observa en la Tabla 5. 4 y en la Fig. 5. 25.

Tabla 5. 4. Valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos calculados para las diferentes velocidades de agitación aplicadas con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y una densidad de corriente aplicada de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

$C_{\text{Sb}}(0)$ (mM)	$C_{\text{HCl}}(0)$ (M)	Velocidad de agitación (rpm)	i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	k'_0 (min^{-1})	t_c (min)	k_1 (min^{-1})	$C_{\text{Sb}}(t_c)$ (mM)	R^2
2	6	500	2.5	0.0053	-	-	-	0.988
		700		0.0071	-	-	-	0.975
		950		0.0107	64	0.024	0.514	0.866

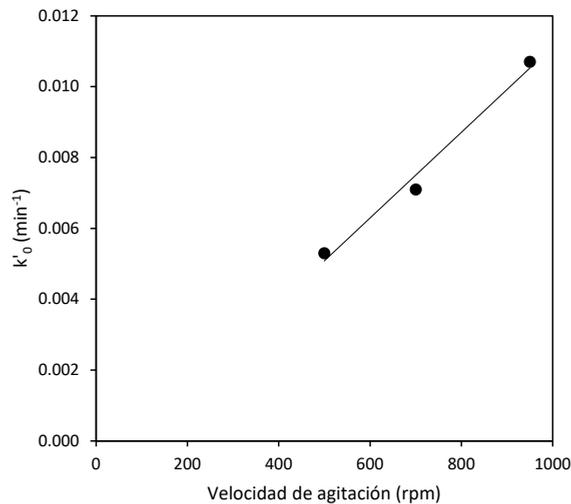


Fig. 5. 25. Variación de k'_0 con la velocidad de agitación con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y una densidad de corriente aplicada de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Fig. 5. 26 muestra el efecto que la densidad de corriente aplicada causa sobre la evolución de la concentración relativa de Sb para la mayor velocidad de agitación empleada, 950 rpm. Como puede verse, los resultados son similares a los obtenidos a 500 rpm con las densidades de corriente inferiores

y superiores a la límite para esa velocidad de agitación (Fig. 5. 22). En estos ensayos, cuando la densidad de corriente aumenta de 2.5 a 3.0 mA·cm⁻², la concentración disminuye de forma más rápida, logrando el completo agotamiento de antimonio en la disolución. Sin embargo, a 3.5 mA·cm⁻², la deposición de antimonio comienza de nuevo a ralentizarse. A pesar de trabajar a un elevado nivel de densidad de corriente y a una velocidad de agitación de 950 rpm, la HER vuelve a ser el proceso catódico dominante cuando la cantidad de Sb(III) aportado desde el seno de la disolución no es suficiente para reaccionar con todos los electrones liberados en la superficie del electrodo. Como se ha comentado previamente, la generación energética de burbujas de hidrógeno conlleva al desprendimiento del antimonio depositado.

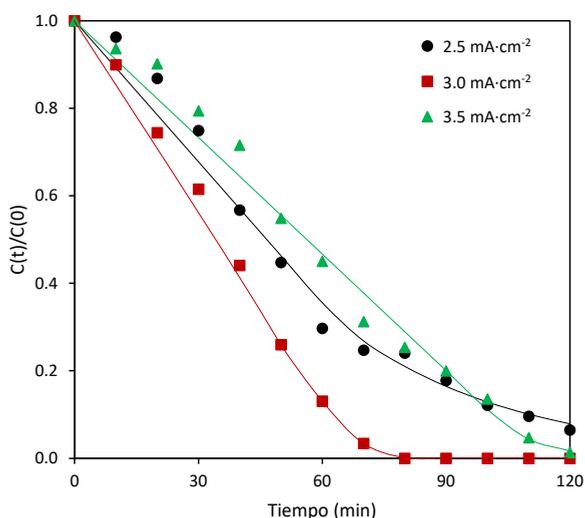


Fig. 5. 26. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M a diferentes densidades de corriente aplicadas y a una velocidad de agitación de 950 rpm.

Los valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos obtenidos en estos ensayos (Tabla 5. 5) confirman un comportamiento similar al obtenido a una velocidad de agitación de 500 rpm: el valor de k'_0 disminuye al aplicar una

densidad de corriente superior a la $i_L(0)$ ($3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), el tiempo crítico alcanza su mínimo en $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y vuelve a aumentar; y, lo mismo ocurre con el valor de k_1 . Las tendencias observadas se deben a que al aplicar densidades de corriente superiores a la $i_L(0)$ aumenta la influencia de las reacciones secundarias.

Tabla 5. 5. Valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos calculados para las diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M y una velocidad de agitación de 950 rpm.

$C_{\text{Sb}}(0)$ (mM)	$C_{\text{HCl}}(0)$ (M)	Velocidad de agitación (rpm)	i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	k'_0 (min^{-1})	t_c (min)	k_1 (min^{-1})	$C_{\text{Sb}}(t_c)$ (mM)	R^2
2	6	950	2.5	0.0107	64	0.024	0.514	0.866
			3.0	0.0140	50	0.010	0.519	0.945
			3.5	0.0089	102	0.096	0.272	0.892

5.2.3.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ANTIMONIO

La etapa de regeneración de las resinas mostrada en la Fig. 1. 6 puede conducir a concentraciones de Sb variables en la disolución problema. La concentración de Sb puede variar en función del contenido de impurezas que presenten los minerales procesados para la obtención de los cátodos de cobre. De acuerdo con la Ec. 3. 13 y como ya se probó en la Fig. 5. 19. b, un incremento en la concentración de Sb en la disolución resulta en valores más elevados de i_L , lo que amplía el rango de corrientes que pueden ser aplicadas sin alcanzar la limitación por transferencia de materia.

En la Fig. 5. 27 se muestra el efecto combinado de la velocidad de agitación y la concentración de Sb en el proceso de electrodeposición para una densidad de corriente aplicada de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tomando como referencia el sistema con 2 mM de Sb y 6 M de HCl a 500 rpm, se puede confirmar que, aumentar la concentración de Sb (a un nivel de 4.5 mM) tiene un efecto positivo en su recuperación, similar al conseguido al intensificar el régimen convectivo en el reactor (a un nivel de 950 rpm).

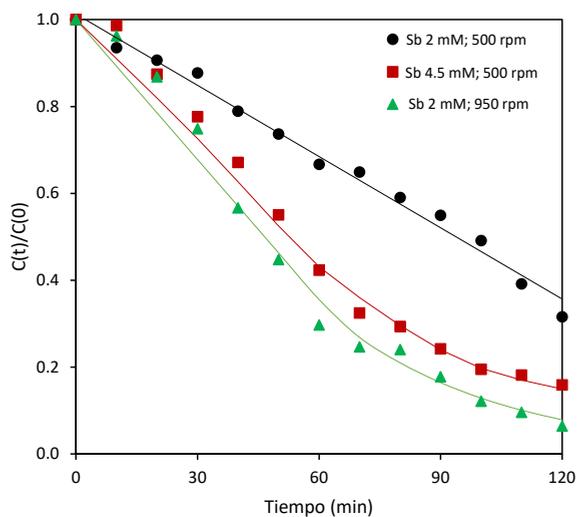


Fig. 5. 27. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio a $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y diferentes velocidades de agitación, con disolución de Sb 2 y 4.5 mM y HCl 6 M.

Adicionalmente, se han realizado ensayos con una concentración de Sb 4.5 mM a varias densidades de corriente. Los resultados obtenidos con las tres densidades de corriente son muy similares (Fig. 5. 28) lo que prueba que el aumento de la contribución de la HER al incrementar la densidad de corriente tiene lugar más gradualmente para mayores concentraciones de Sb(III).

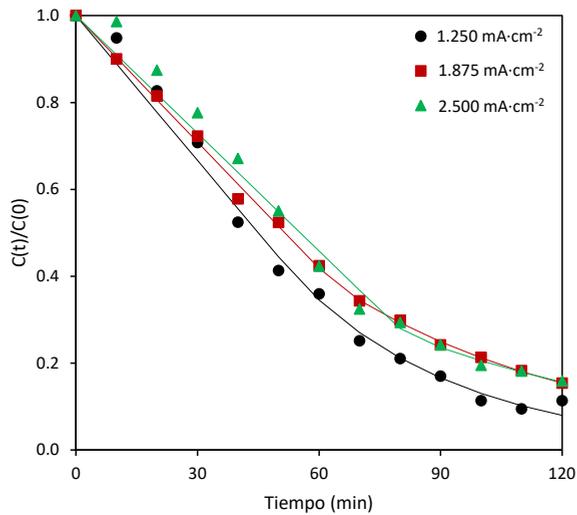


Fig. 5. 28. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio con una disolución de Sb 4.5 mM y HCl 6 M, a 500 rpm y diferentes densidades de corriente aplicadas.

Para la concentración 4.5 mM de Sb (Tabla 5. 6), la relación de los valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos con el aumento de la densidad de corriente aplicada sigue el comportamiento típico en un proceso de electrodeposición galvanostática: k'_0 disminuye, y el tiempo crítico y k_1 aumentan. Esto se debe, como ya se ha comentado, a que con la concentración estudiada y las densidades de corriente aplicadas, las reacciones secundarias no afectan significativamente al proceso de electrodeposición.

Tabla 5. 6. Valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos calculados para las diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 4.5 mM y HCl 6 M y una velocidad de agitación de 500 rpm.

$C_{Sb}(0)$ (mM)	$C_{HCl}(0)$ (M)	Velocidad de agitación (rpm)	i (mA·cm ⁻²)	k'_0 (min ⁻¹)	t_c (min)	k_1 (min ⁻¹)	$C_{Sb}(t_c)$ (mM)	R^2
4.5	6	500	1.250	0.0111	55	0.024	0.760	0.921
			1.875	0.0097	64	0.016	0.760	0.783
			2.500	0.0090	81	0.013	0.586	0.997

5.2.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

La variación en la composición de la disolución también puede derivarse de la concentración de HCl empleada para la regeneración de las resinas de intercambio iónico. Además de la concentración 6 M de HCl típicamente usada en este proceso, también se ha investigado una concentración 1.5 M de HCl. En los voltamogramas cíclicos mostrados en la Fig. 5. 17. a, puede observarse que el pico de oxidación (correspondiente a la reacción de oxidación de Sb metálico a Sb(III)) es mayor con la disolución de HCl 6 M, corroborando que se redujo una mayor cantidad de Sb(III) durante el barrido directo. Además de esto, la aparición de la HER se desplaza a potenciales más catódicos para concentraciones más elevadas de HCl. Por lo tanto, también es interesante evaluar cuál es el efecto de la concentración de HCl en la electrodeposición de Sb cuando el proceso se lleva cabo en ensayos de larga duración en modo galvanostático.

En la Fig. 5. 29 se muestra la evolución de la concentración de antimonio para dos niveles de densidad de corriente con las dos concentraciones de HCl analizadas. En primer lugar, puede observarse que, para una densidad de corriente dada, la concentración de Sb disminuye más rápidamente para la mayor concentración de HCl. En cuanto a la densidad de corriente, con la disolución de HCl 1.5 M, un aumento de 0.125 a 0.625 mA·cm⁻² resulta en menores velocidades de deposición de Sb y, por lo tanto, menores valores de k'_0 (Tabla 5. 7). Por el contrario, para las disoluciones con HCl 6 M, el mismo incremento en la densidad de corriente acelera el proceso de

electrodeposición, como se esperaba para corrientes inferiores a $i_L(0)$. Estos resultados verifican que una mayor concentración de HCl mejora la deposición de Sb y confirma una buena concordancia con los voltamogramas cíclicos de la Fig. 5. 17. a.

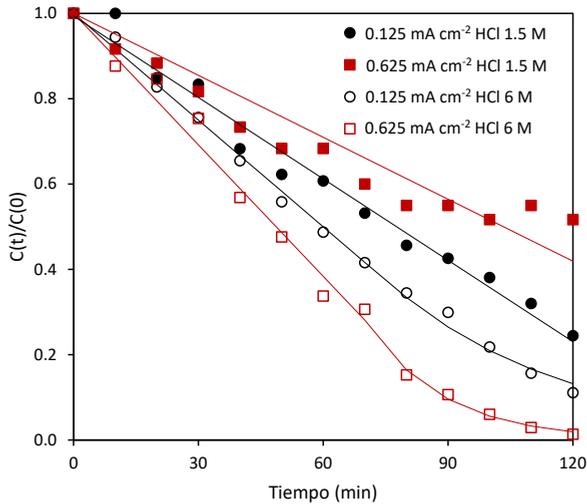


Fig. 5. 29. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio a diferentes densidades de corriente aplicadas con disoluciones de Sb 2 mM y HCl 1.5 y 6 M, y a una velocidad de agitación de 500 rpm.

Tabla 5. 7. Valores de los coeficientes cinéticos y tiempos críticos calculados para las dos concentraciones de HCl estudiadas, 1.5 y 6 M, a dos densidades de corriente aplicadas y una velocidad de agitación de 500 rpm.

$C_{Sb}(0)$ (mM)	$C_{HCl}(0)$ (M)	Velocidad de agitación (rpm)	i (mA·cm ⁻²)	k'_0 (min ⁻¹)	t_c (min)	k_1 (min ⁻¹)	$C_{Sb}(t_c)$ (mM)	R^2
2	6	500	0.125	0.0084	85	0.023	0.080	0.986
			0.625	0.0102	78	0.053	0.328	0.956
2	1.5	500	0.125	0.0064	-	-	-	0.980
			0.625	0.0048	-	-	-	0.882

5.2.3.4. EFECTO DE LA FORMACIÓN DE CLORO GASEOSO

El posible efecto negativo de la formación de Cl_2 en la electrodeposición de Sb se ha verificado llevando a cabo varias pruebas en modo galvanostático empleando el reactor de doble compartimento donde una membrana de intercambio catiónico separa el catolito y el anolito (descrito en el Capítulo 4, Fig. 4. 6 y Fig. 4. 7). En estos ensayos, se emplea una disolución de H_2SO_4 3 M como anolito. Con esta configuración, se evita la evolución del cloro gas en el ánodo.

En la Fig. 5. 30 se muestra la evolución de la concentración relativa de Sb para diferentes densidades de corriente aplicadas empleando el reactor de doble compartimento. Al trabajar con este reactor se observan unas tendencias similares a las obtenidas en el reactor de compartimento único (Fig. 5. 22): a densidades de corriente inferiores a $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la velocidad de electrodeposición del antimonio aumenta con la densidad de corriente aplicada (Fig. 5. 30. a); y a densidades de corriente superiores a este valor, la velocidad disminuye (Fig. 5. 30. b). Sin embargo, a pesar de mostrar una tendencia similar a la del reactor de compartimento único, con el reactor de doble compartimento las diferencias observadas en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb entre las diferentes densidades de corriente aplicadas son menores.

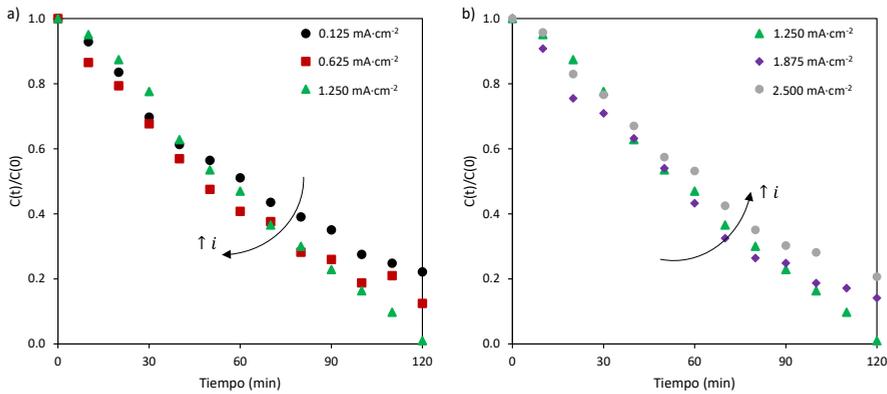


Fig. 5. 30. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb para diferentes densidades de corriente aplicadas, con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M y una velocidad de agitación de 500 rpm en el reactor de doble compartimento: 0.125, 0.625 y 1.250 mA·cm⁻²(a); 1.250, 1.875 y 2.500 mA·cm⁻²(b).

En la Fig. 5. 31 se compara la conversión de Sb (X_{Sb}), calculada según la Ec. 3. 7, que se alcanza al final de los experimentos (2 horas) en ambos reactores (de compartimento único y de doble compartimento) a varias densidades de corriente aplicadas. Para ambos reactores, se observan comportamientos muy similares, el valor de la conversión final de Sb aumenta con la densidad de corriente hasta el valor de 1.250 mA·cm⁻², correspondiente a la densidad de corriente límite, y a partir de él la conversión final disminuye.

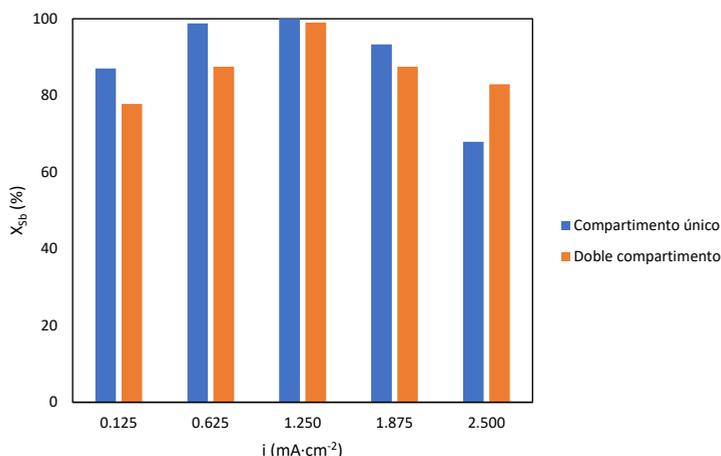


Fig. 5. 31. Conversión final de Sb obtenida en el reactor de compartimento único y en el de doble compartimento tras 2 horas a diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M, y a una velocidad de agitación de 500 rpm.

Para las cuatro densidades de corriente aplicadas inferiores a $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la conversión total de Sb alcanzada al final de los ensayos es similar para ambos reactores, e incluso ligeramente superior con el reactor de compartimento único. Sin embargo, a $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el porcentaje de antimonio depositado es mayor para el reactor de doble compartimento. Este resultado muestra que, al emplear el reactor de compartimento único, la evolución del cloro gas afecta a la deposición de Sb. Sin embargo, también se puede concluir que el efecto de la evolución del cloro gas sobre la deposición de Sb solo es relevante a densidades de corriente mucho más elevadas que la i_L , debido a que es necesario que ocurra el desprendimiento del Sb ocasionado por la HER para que este fenómeno sea relevante.

5.2.3.5. ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE Y EL CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA

Los resultados presentados en las secciones previas evidencian que mejorar la transferencia de Sb(III) desde el seno de la disolución hacia el electrodo es

crucial para obtener mayores tasas de recuperación de Sb con tiempos más cortos. Sin embargo, es necesario evaluar indicadores adicionales para verificar si esta mejora en la tasa de recuperación de Sb a mayores densidades de corriente también implica una mayor eficiencia del proceso. En la Fig. 5. 32 se representa la evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente (Ec. 3. 8), y en la Fig. 5. 33 la del consumo específico de energía (Ec. 3. 10), de las electrodeposiciones en modo galvanostático para los dos valores extremos de velocidad de agitación estudiados: 500 y 950 rpm. En cuanto a la eficiencia de corriente (Fig. 5. 32. a y b), se observa una disminución de este parámetro cuando aumenta la densidad de corriente aplicada para ambas velocidades de agitación. Otros autores también observaron un comportamiento similar; en concreto, Awe et al. [36] al aplicar densidades de corriente superiores a $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la electrodeposición del Sb contenido en una disolución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. Esta tendencia puede explicarse como una consecuencia de la mayor contribución de la HER cuando la densidad de corriente aumenta y, además, el Sb disuelto reacciona más rápido de lo que es suministrado al electrodo. Para los valores de densidad de corriente que son aplicados para ambas velocidades de agitación (1.250 , 1.875 y $2.500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la eficiencia de corriente es mayor a 950 rpm. Este fenómeno está directamente relacionado con el incremento de los valores de $i_L(0)$ al aumentar la velocidad de agitación. Para 950 rpm, el sistema trabaja a relaciones inferiores de $i/i_L(0)$ y la HER gana relevancia solo en las últimas etapas de la electrodeposición como consecuencia de la disminución de la concentración de Sb.

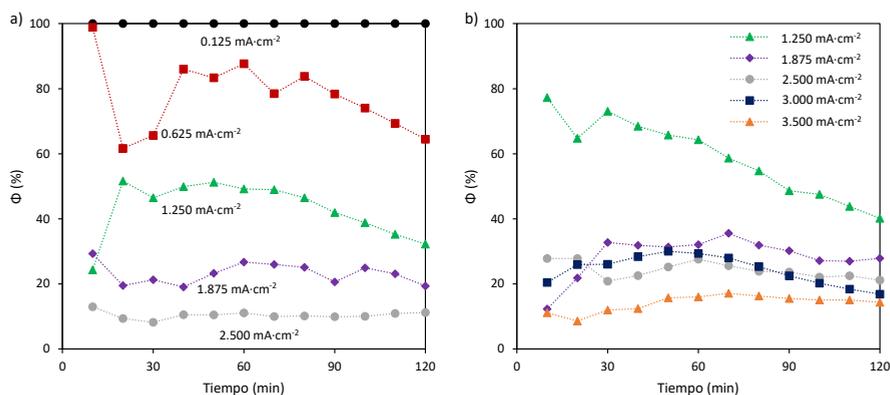


Fig. 5. 32. Evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M para diferentes densidades de corriente aplicadas a 500 rpm (a), y 950 rpm (b).

Respecto al consumo específico de energía (Fig. 5. 33. a y b), en general, este parámetro aumenta con la densidad de corriente como consecuencia del incremento en el voltaje de celda y la disminución de la eficiencia de corriente. Para los valores de densidad de corriente que son aplicados para ambas velocidades de agitación (1.250, 1.875 y 2.500 mA·cm⁻²), el consumo de energía es menor a la mayor velocidad de agitación, confirmando que un régimen convectivo intenso mejora la transferencia de materia y reduce la relevancia de la HER en el proceso. Además, comparando las Fig. 5. 33. a y b, puede observarse que el consumo mínimo de energía a 500 rpm se alcanza para el menor valor de densidad de corriente, 0.125 mA·cm⁻²; y, curiosamente, se observa un valor similar en el consumo específico de energía con la velocidad de agitación más elevada, 950 rpm, y a una densidad de corriente significativamente superior, 3 mA·cm⁻². En este caso, es importante destacar que la tasa de recuperación del Sb es mayor a 950 rpm y 3 mA·cm⁻², como se observa en la evolución de $C(t)/C(0)$ en ambos casos (comparando la Fig. 5. 22. a y la Fig. 5. 26), y también en la comparación de los valores del parámetro k'_0 mostrados en la Tabla 5. 3 y la Tabla 5. 5. Finalmente, se puede concluir que optimizando el régimen convectivo es posible recuperar una mayor tasa de Sb, a la vez que disminuye el consumo específico de energía.

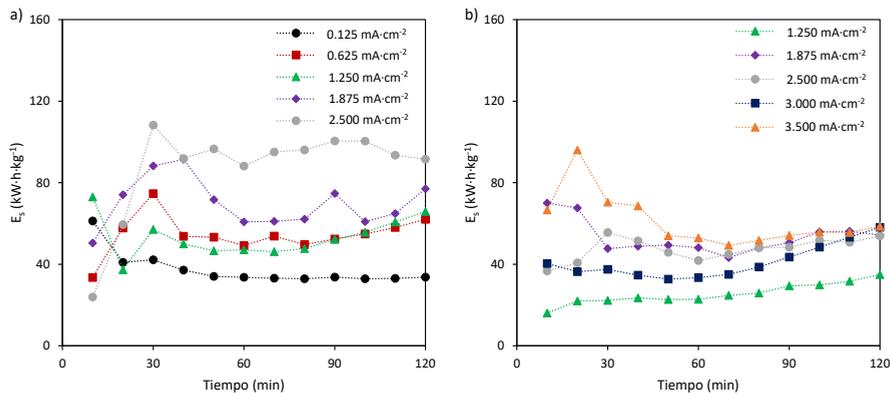


Fig. 5. 33. Evolución con el tiempo del consumo específico de energía con una disolución de Sb 2 mM y HCl 6 M para diferentes densidades de corriente aplicadas a 500 rpm (a), y 950 rpm (b).

Las tendencias de la eficiencia de corriente y del consumo específico de energía que se han observado con la densidad de corriente aplicada y la velocidad de agitación confirman las conclusiones obtenidas en el Apartado 5.2.3.1: las mejores tasas de recuperación del Sb se obtienen aplicando una velocidad de agitación de 950 rpm, a causa de una mejora en la transferencia de materia. Para los mismos valores de densidad de corriente aplicada, la eficiencia de corriente es mayor y el consumo específico de energía es menor con la velocidad de agitación más elevada.

5.2.4. CONCLUSIONES

Con el objetivo de recuperar el antimonio y reutilizar el HCl empleado para la regeneración de las resinas de intercambio iónico, se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica del efluente sintético y, posteriormente, se han realizado los ensayos de electrodeposición bajo diferentes condiciones de trabajo.

La caracterización electroquímica del sistema Sb(III)/Sb en medio ácido clorhídrico por medio de la técnica de voltametría ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- La deposición de Sb(III) en el sistema de estudio es un proceso controlado por la transferencia de materia.
- Todos los voltamogramas lineales muestran un *plateau* indicador de que se alcanza la densidad de corriente límite para la electrodeposición de Sb. La forma del *plateau* depende de la concentración de Sb y de la velocidad de agitación. Mayores concentraciones de Sb y velocidades de agitación se traducen en una mayor densidad de corriente límite.

Los ensayos de electrodeposición potencioestáticos confirman que la cantidad de antimonio recuperado disminuye cuando el potencial de electrodo aplicado es más catódico que $-0.38 V_{Ag/AgCl}$. A estos potenciales se registran densidades de corriente más catódicas que intensifican las reacciones secundarias y, como consecuencia, la HER que tiene lugar en el cátodo causa el desprendimiento parcial del Sb depositado, y el cloro generado en el ánodo disuelve el antimonio metálico que se ha desprendido.

En las electrodeposiciones galvanostáticas, cuando la densidad de corriente aplicada es inferior a la densidad de corriente límite ($1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la velocidad de electrodeposición del antimonio aumenta con la densidad de corriente aplicada. Esta tendencia sucede al contrario cuando se supera la densidad de corriente límite, pues la HER se ve favorecida por la limitación en el aporte de antimonio disuelto hacia el electrodo. Al aumentar el coeficiente de transferencia de materia, ya sea con mayores concentraciones de Sb o mejorando las condiciones hidrodinámicas, se logra incrementar la tasa de Sb recuperado. El efecto perjudicial de la reacción de evolución del hidrógeno en la recuperación de antimonio también decrece al emplear mayores concentraciones de HCl.

5.3. SELECTIVIDAD DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN HACIA EL ANTIMONIO Y EL BISMUTO

Tras estudiar el mecanismo de electrodeposición del antimonio en medio ácido clorhídrico, se ha analizado el efecto que causa la presencia en el electrolito de la segunda impureza más concentrada de la disolución de regeneración de las resinas de intercambio iónico tomada como referencia, el bismuto. Para ello, se ha investigado el comportamiento electroquímico, mediante la técnica de voltametría, de disoluciones con diferentes concentraciones de antimonio y bismuto, identificando qué reacciones tienen lugar y a qué potenciales ocurren. Posteriormente, se han realizado electrodeposiciones de larga duración (3 horas), utilizando el reactor de compartimento único, con un electrodo de cobre como cátodo y una velocidad de agitación de 500 rpm. En estos ensayos se ha evaluado la selectividad y la eficiencia de corriente de la recuperación de los metales en condiciones de trabajo potencioestáticas y galvanostáticas, usando una composición de referencia que simula el efluente real generado en el electro-refinado del cobre. Adicionalmente se han estudiado dos de los principales factores que influyen en la selectividad del proceso galvanostático: la densidad de corriente aplicada y la relación de concentraciones entre Sb y Bi en el efluente.

Como se ha presentado en el Capítulo 3, Apartado 3. 3, la selectividad o eficiencia de separación de A con respecto a B (S_B^A) es un parámetro que tiene en cuenta la evolución de la concentración relativa de ambos metales durante el ensayo (Ec. 3. 11). La aplicación de este factor al caso concreto de la selectividad del antimonio sobre el bismuto se muestra en la Ec. 5. 11:

$$S_{Bi}^{Sb}(t) = \frac{\left(\frac{C_{Bi}(t)}{C_{Bi}(0)}\right) - \left(\frac{C_{Sb}(t)}{C_{Sb}(0)}\right)}{\left(1 - \frac{C_{Bi}(t)}{C_{Bi}(0)}\right) + \left(1 - \frac{C_{Sb}(t)}{C_{Sb}(0)}\right)} \quad \text{Ec. 5. 11}$$

El valor de este parámetro, tal cual se ha definido en la Ec. 3. 11, puede variar entre +1 y -1, tomando un valor de +1 si el proceso es completamente selectivo al Sb; 0, si presenta ausencia de selectividad; y, -1, si es selectivo al Bi.

5.3.1. ESTUDIO VOLTAMÉTRICO

En primer lugar, es necesario obtener el diagrama de especiación de las mezclas de Sb(III) y Bi(III) en disoluciones de HCl 6 M (Fig. 5. 34). Estos diagramas permiten saber las especies de clorocomplejos en las que se encuentran los elementos en las disoluciones estudiadas. Principalmente, el antimonio se encuentra en forma de SbCl_6^{3-} , mientras que el bismuto se halla mayoritariamente en forma de BiCl_5^{2-} .

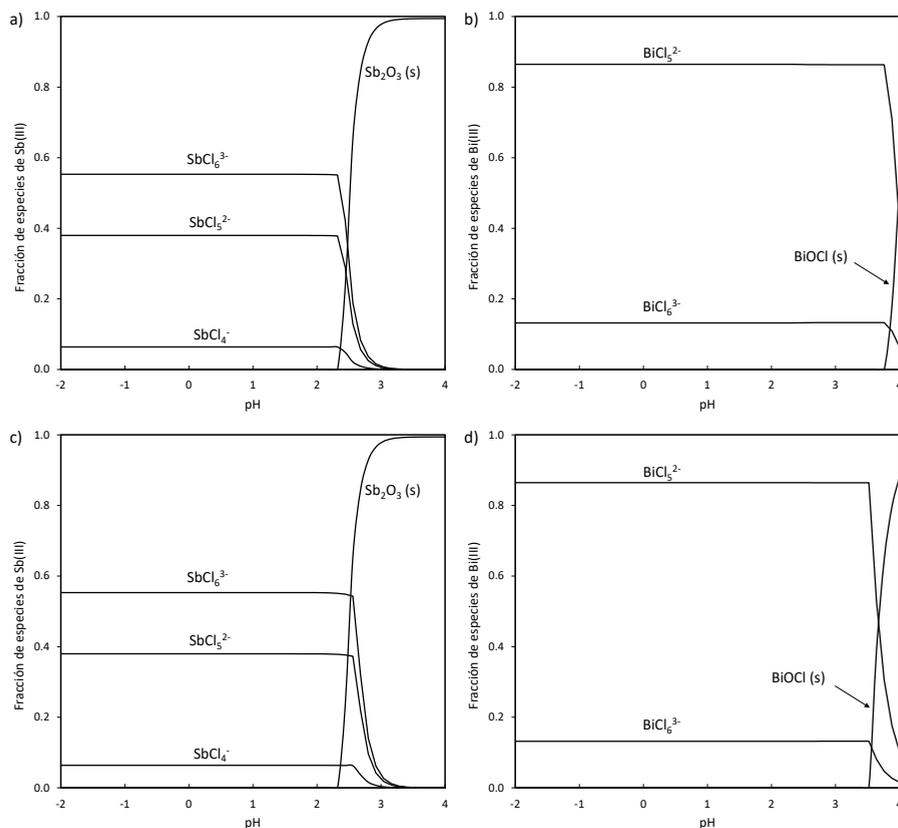


Fig. 5. 34. Diagramas de especiación de las mezclas de Sb(III) y Bi(III) en disoluciones de HCl 6 M en función del pH. Diagramas para mezclas de Sb(III) 10 mM y Bi(III) 2.5 mM: fracción de especies de Sb(III) (a); y, fracción de especies de Bi(III) (b). Diagramas para mezclas de Sb(III) 2.5 mM y Bi(III) 10 mM: fracción de especies de Sb(III) (c); y, fracción de especies de Bi(III) (d).

En la Fig. 5. 35 se representan tres voltamogramas cíclicos de disoluciones de HCl 6 M y diferentes concentraciones de Sb y Bi: la disolución de referencia que contiene ambos metales (Sb 10 mM y Bi 2.5 mM) y dos disoluciones adicionales, una que contiene solo antimonio (10 mM) y otra con solo bismuto (2.5 mM).

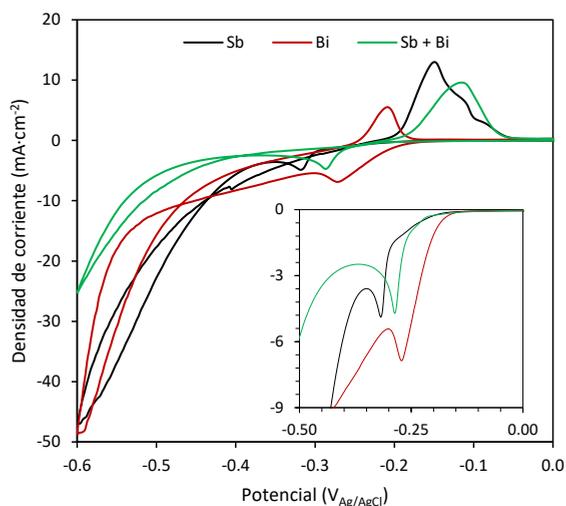
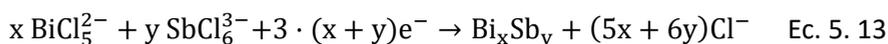


Fig. 5. 35. Voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de HCl 6 M y diferentes concentraciones de antimonio y bismuto: Sb 10 mM (línea negra), Bi 2.5 mM (línea roja), y Sb 10 mM y Bi 2.5 mM (línea verde), usando la celda estática a una velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹ y con un electrodo de trabajo de Pt. El cuadro interno muestra una ampliación de los picos de reducción.

Si se analizan los voltamogramas comenzando por el barrido catódico, es decir, desde cero hacia potenciales negativos, para la disolución que contiene solo Sb, se observa un pico de reducción a -0.32 V_{Ag/AgCl}, mientras que el pico de reducción en la disolución de Bi aparece a potenciales menos catódicos, alrededor de -0.27 V_{Ag/AgCl}. Tal y como se observa en la Fig. 5. 34, las especies predominantes de Sb y Bi en disoluciones de HCl 6 M son los clorocomplejos SbCl₆³⁻ y BiCl₅²⁻, respectivamente, por lo que, como ya se había mencionado anteriormente, la electrodeposición de Sb ocurre principalmente de acuerdo con la Ec. 5. 6 y la de Bi mayoritariamente según la siguiente reacción (Ec. 5. 12):



En cuanto al voltamograma obtenido con la disolución que contiene ambos metales, solo se observa un pico de reducción, lo cual puede ser indicativo de que la electrodeposición de ambos metales tiene lugar simultáneamente produciéndose una aleación sobre la superficie del electrodo, fundamentalmente, como se indica en la Ec. 5. 13 [37]:



El potencial del pico de reducción de la mezcla ($-0.29 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) se encuentra entre los valores obtenidos para las disoluciones que contienen un solo metal. En la Fig. 5. 35 se muestra una ampliación de los picos de reducción, donde se ve claramente que la reducción de Bi aparece a potenciales menos catódicos comparado con el Sb, mientras que para la mezcla el pico de reducción tiene lugar a potenciales intermedios. Otro hecho remarcable es la elevada densidad de corriente del pico de reducción de Bi ($6.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en comparación con la de los otros dos sistemas (4.8 y $4.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), a pesar de la baja concentración de Bi. La causa de estos resultados puede ser el elevado coeficiente de difusión del bismuto comparado con el del antimonio. Schoenleber et al. [38] obtuvieron valores para el coeficiente del Bi mayores que los calculados para el Sb en diversos medios; por ejemplo, en medio ácido tartárico 0.6 M , los coeficientes obtenidos fueron los siguientes: $D_{\text{Bi}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $D_{\text{Sb}} = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En los tres voltamogramas, después del pico de reducción, la señal de la corriente aumenta alcanzando valores muy negativos en el rango de potencial entre -0.50 y $-0.60 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, denotando así la generación vigorosa de burbujas de hidrógeno debido a la HER como consecuencia de la reducción del electrolito.

En el barrido anódico, una vez que el potencial se ha invertido, en los tres sistemas se puede observar un pico de oxidación principal. Este pico de oxidación corresponde a las reacciones inversas de los procesos de electrodeposición (Ec. 5. 6, Ec. 5. 12 y Ec. 5. 13), es decir, a la redisolución de los metales electrodepositados previamente durante el barrido catódico.

Para analizar con más detalle el proceso de reducción de los elementos por separado y en la mezcla, se han realizado ensayos de voltametría lineal (Fig. 5. 36). Como ya se ha demostrado en los apartados anteriores (5.1 y 5.2), los regímenes convectivos tienen una influencia positiva sobre la electrodeposición del Sb. En consecuencia, los experimentos se han llevado a cabo en el reactor de compartimento único empleado para los ensayos de electrodeposición, con el cátodo de cobre y bajo condiciones hidrodinámicas (500 rpm). En cuanto a la forma de los voltamogramas (Fig. 5. 36), esta es similar en los tres sistemas: se registra un fuerte incremento de la densidad de corriente a $-0.25 V_{Ag/AgCl}$, para el Sb y la mezcla, y a $-0.27 V_{Ag/AgCl}$ para el Bi. Después de dicho aumento de corriente, se obtiene un *plateau* relacionado con la densidad de corriente límite (i_L), lo cual indica que en estos sistemas la transferencia de materia también es la etapa limitante del proceso. Es importante mencionar que, para los bajos niveles de concentraciones de este estudio, se obtienen valores similares de i_L , alrededor de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en los tres sistemas, siendo este valor un poco inferior para la disolución de Sb y un poco más elevado para la disolución de Bi. En cuanto a la importancia de la HER, esta reacción comienza a ser predominante a potenciales menos catódicos para la disolución de referencia (mezcla de Sb y Bi), en comparación con las disoluciones con un único metal. Algunos autores han afirmado que la presencia de Bi metálico en el electrodo de trabajo desplaza la HER hacia potenciales más catódicos [39], tal y como se observa en el voltamograma obtenido con la disolución de Bi.

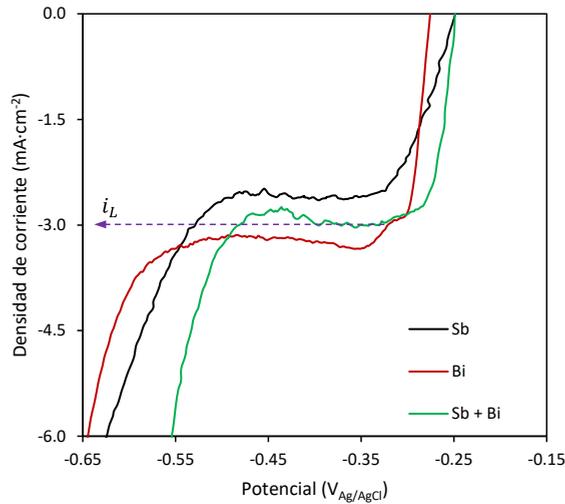


Fig. 5. 36. Voltamogramas lineales obtenidos con disoluciones de HCl 6 M y diferentes concentraciones de antimonio y bismuto: Sb 10 mM (línea negra), Bi 2.5 mM (línea roja), y Sb 10 mM y Bi 2.5 mM (línea verde), usando el reactor de compartimento único con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con un electrodo de trabajo de Cu y a 500 rpm.

5.3.2. ELECTRODEPOSICIÓN POTENCIOSTÁTICA CON LA COMPOSICIÓN DE REFERENCIA DEL EFLUENTE

Como se ha observado en los voltamogramas lineales de la Fig. 5. 36, los potenciales de reducción del antimonio y del bismuto están separados aproximadamente 30 mV, comenzando la reducción del bismuto a potenciales más catódicos que la del antimonio. Por consiguiente, para comprobar si es posible la separación de los elementos mediante ensayos de electrodeposición, se ha llevado a cabo un experimento potencioestático a $-0.25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este valor de potencial se ha seleccionado porque, en este punto del voltamograma, la reducción del bismuto no ocurre mientras que la del antimonio sí tiene lugar (Fig. 5. 36); por lo tanto, el objetivo es lograr la electrodeposición selectiva de Sb evitando la reducción de Bi.

Los resultados de este ensayo se pueden observar en la Fig. 5. 37. a, donde se representa la evolución con el tiempo de la concentración relativa de cada uno de los metales. En el gráfico se aprecia que, para ambos metales, la concentración relativa disminuye con el tiempo. Sin embargo, la cantidad relativa de Bi electrodepositado es significativamente inferior que la de Sb. La selectividad del proceso se ha calculado de acuerdo con la Ec. 3. 11, en base a los ajustes de la concentración relativa representados en la Fig. 5. 37.a. Este parámetro se muestra en la Fig. 5. 37.b en función del tiempo de electrodeposición, y revela una preferencia en la electrodeposición hacia el antimonio, lo cual es congruente con las expectativas iniciales en base a los voltamogramas lineales. Además, el elevado valor de la relación $C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0)$ implica una mayor disponibilidad de las especies de Sb(III) cerca del electrodo que favorece la electrodeposición de este metal. No obstante, la selectividad no alcanza un valor extremadamente elevado (0.6); por lo tanto, se puede concluir que no es posible separar antimonio y bismuto en medio ácido clorhídrico operando en modo potencioestático. Estos resultados concuerdan con las conclusiones obtenidas en un estudio previo sobre la deposición del Bi publicado por Martín-González et al. [40], los cuales observaron que tiene lugar la deposición simultánea de dos metales en modo potencioestático cuando la diferencia entre los potenciales de reducción de ambos metales por separado es inferior a 250 mV. En las mezclas investigadas en la presente Tesis Doctoral, los potenciales de reducción del antimonio y el bismuto están separados por aproximadamente 30 mV, lo cual podría ser una limitación para la electrodeposición individual de los elementos en modo potencioestático.

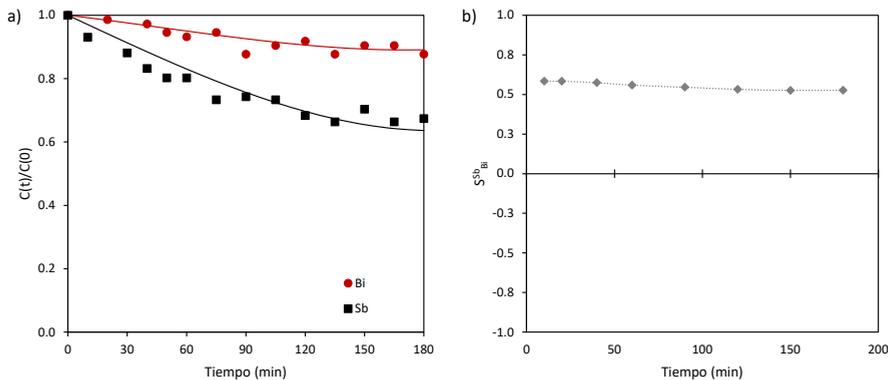


Fig. 5. 37. Evolución con el tiempo a un potencial de $-0.25 V_{Ag/AgCl}$ de la concentración relativa de antimonio y bismuto (a), y de la selectividad de antimonio sobre bismuto (b), con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

5.3.3. ELECTRODEPOSICIÓN GALVANOSTÁTICA CON LA COMPOSICIÓN DE REFERENCIA DEL EFLUENTE

Tras confirmar que la separación de Sb y Bi en modo potencioestático no es posible debido a la proximidad de sus potenciales de reducción, se ha seguido una estrategia diferente. En lugar de aplicar un control potencioestático de la electrodeposición, se aplica un control cinético trabajando en modo galvanostático. Los ensayos galvanostáticos se han llevado a cabo a diferentes densidades de corriente: por debajo, aproximadamente igual y por encima del valor de la i_L obtenida de la Fig. 5. 36 ($3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). La evolución de la concentración relativa de ambos metales disueltos en el reactor para las tres densidades de corriente aplicadas se muestra en la Fig. 5. 38. Para los dos metales se puede observar que la disminución de su concentración en el reactor se produce más rápidamente al aumentar la densidad de corriente aplicada, indicando que la velocidad de electrodeposición de ambos aumenta para mayores densidades de corriente. Este efecto es contrario al observado en el Apartado 5.2.3 para el Sb, donde se detectó una deceleración de la electrodeposición de este metal con el aumento de la densidad de corriente aplicada; así pues, esta tendencia cambia con la presencia de Bi. Adicionalmente, se observa que para el Bi (Fig.

5. 38. b) a la menor densidad de corriente aplicada, $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, su concentración se mantiene prácticamente constante con el tiempo, debido a que en estas condiciones no se produce la electrodeposición del metal.

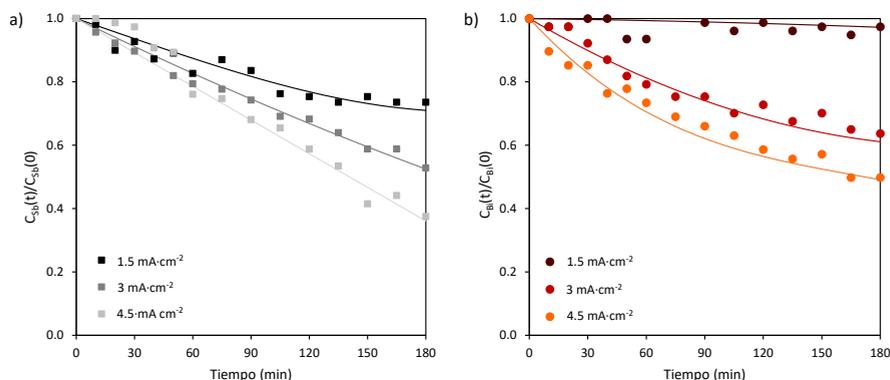


Fig. 5. 38. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio (a) y de bismuto (b) a diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

Durante el ensayo a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el potencial de electrodo alcanzado es, aproximadamente, $-0.24 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Fig. 5. 39); por lo tanto, los resultados son similares a los obtenidos en modo potenciostático a $-0.25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. La selectividad del proceso se ve afectada por el potencial de reducción del bismuto (más catódico que el alcanzado durante el ensayo) y por la relación entre concentraciones de ambos metales. Sin embargo, un aumento de la densidad de corriente aplicada acelera notablemente la electrodeposición del Bi porque, en dicho caso, los potenciales de electrodo registrados son más negativos que el potencial de reducción del Bi, $-0.27 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $-0.30 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 39). En estas condiciones, se obtienen valores de concentración relativa similares para ambos elementos (Fig. 5. 38). En conclusión, la limitación en el aporte de Sb disuelto hacia el electrodo por trabajar a $i > i_L$, junto con el hecho de que se alcanzan mayores potenciales de electrodo al trabajar a elevadas corrientes, acelera la electrodeposición del Bi y disminuye la selectividad del proceso hacia el Sb.

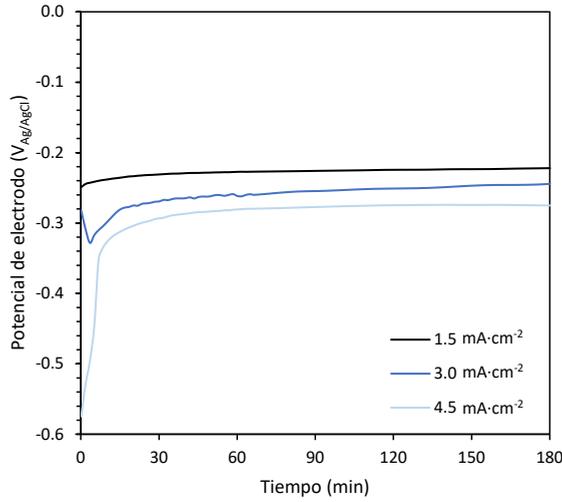


Fig. 5. 39. Evolución con el tiempo del potencial de electrodo para diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

La selectividad del proceso se muestra en la Fig. 5. 40. Como se ha mencionado previamente, a $i_{aplicada} < i_L$ se confirma una mayor selectividad de la electrodeposición hacia el Sb, con valores de S_{Bi}^{Sb} superiores a 0.9. Sin embargo, para $i_{aplicada} \geq i_L$ el proceso no es selectivo para ningún metal (valores de S_{Bi}^{Sb} cercanos a cero). En esta situación tienen lugar dos fenómenos que se contrarrestan y afectan notablemente a la recuperación del metal: mientras que la elevada relación $C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0)$ favorece la deposición del antimonio, cuando se trabaja a densidades de corriente elevadas, la deposición del Sb está más limitada por la transferencia de materia; en cambio, la cinética de la electrodeposición de Bi ocurre de forma más rápida. Estas afirmaciones están en concordancia con las densidades de corriente más elevadas obtenidas para la disolución de Bi (Fig. 5. 36), es decir, a las densidades de corriente aplicadas es posible que todavía no se haya alcanzado la limitación por transferencia de materia del bismuto, pero sí la del antimonio.

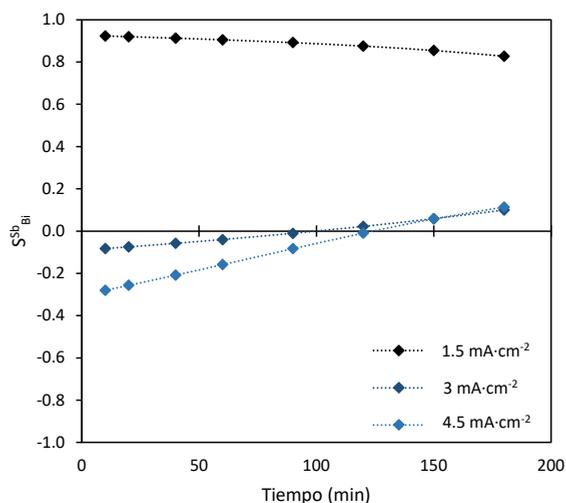


Fig. 5. 40. Selectividad del antimonio sobre el bismuto a diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

En las Fig. 5. 41. a y b se representan las eficiencias de corriente de los procesos para antimonio y bismuto, respetivamente. Los valores obtenidos para el bismuto son inferiores a los del antimonio como consecuencia de la baja concentración de Bi en la disolución ($C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0) = 4$). En la Fig. 5. 42 se puede observar que la cantidad total de Bi depositado es muy inferior a la depositada para el Sb, tanto para una densidad de corriente aplicada de 3 como de 4.5 mA·cm⁻², explicando así los bajos valores de eficiencia obtenidos para el Bi. Para ambos elementos, la eficiencia de corriente disminuye con el tiempo y cuando aumenta la densidad de corriente aplicada, debido a que disminuye la concentración de los metales y se produce una mayor contribución de la HER a tiempos largos. Para la densidad de corriente más elevada, el efecto de la HER es relevante desde el comienzo del ensayo por lo que la eficiencia de corriente se mantiene prácticamente constante. Cabe indicar que la eficiencia de corriente para el Bi no se ha calculado para 1.5 mA·cm⁻², debido a que a esa densidad de corriente no ocurre la deposición de este elemento.

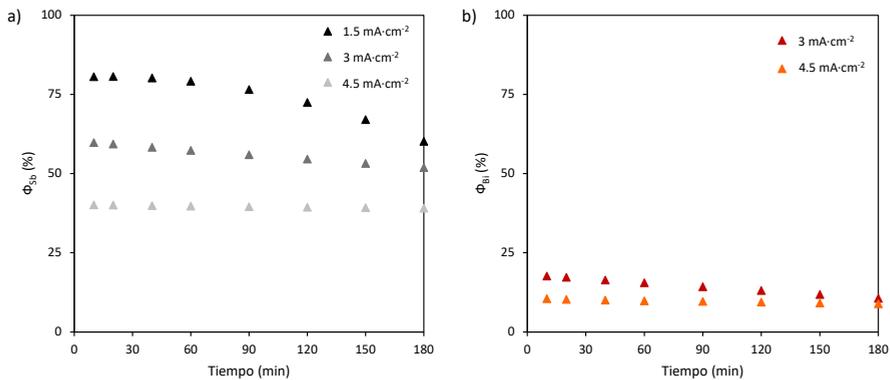


Fig. 5. 41. Evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente para el antimonio (a) y el bismuto (b) a diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

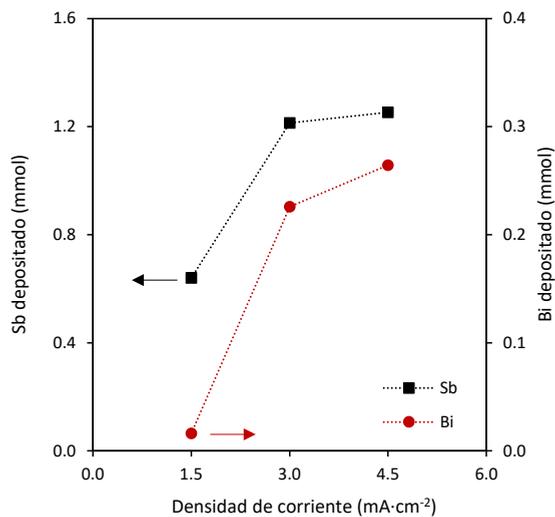


Fig. 5. 42. Cantidad de antimonio y bismuto depositado (mmol) a diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

En cuanto a las eficiencias de corriente totales (Fig. 5. 43), calculadas como la suma de ambas eficiencias de corriente ($\Phi_{Sb} + \Phi_{Bi}$), los valores medios

obtenidos a $i_{aplicada} \leq i_L$ son similares (75.6 % a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 70.5 % a $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); sin embargo, disminuye hasta un valor de 48.6 % al aplicar $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Así, se puede concluir que, cuando se supera la densidad de corriente límite, se favorece la HER disminuyendo la eficiencia total de la electrodeposición. Además, el aumento de la predominancia de la HER a medida que aumenta el tiempo del ensayo puede ser una consecuencia del agotamiento gradual de los metales disueltos cerca de la superficie del electrodo.

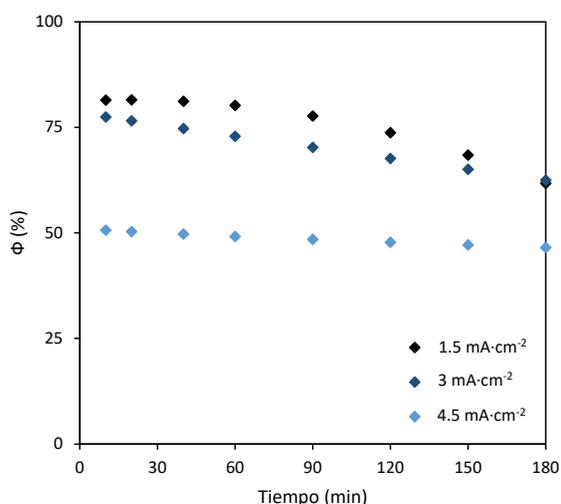


Fig. 5. 43. Evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente total a diferentes densidades de corriente aplicadas con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M.

Aunque el principal objetivo de este apartado es investigar la selectividad del proceso de electrodeposición del antimonio, es importante destacar que para lograr una completa recuperación del antimonio y bismuto presentes en la disolución se requeriría alargar la duración de los ensayos de electrodeposición, lo que supondría una disminución de la eficiencia de corriente. En los Apartados 5.1 y 5.2 se demostró que la transferencia de materia es el fenómeno que limita la electrodeposición de Sb, especialmente

a concentraciones bajas. Debido a que la densidad de corriente límite varía con el tiempo de acuerdo con la Ec. 3. 13, a medida que se produce la disminución gradual de la concentración del metal disuelto, el valor real de la densidad de corriente límite puede caer por debajo de la densidad de corriente aplicada, lo que provoca una intensificación de otras reacciones electroquímicas, como la HER. No obstante, tal y como se observó en la Fig. 5. 22, es posible lograr la recuperación completa del antimonio asegurando una alta eficiencia de corriente si se opera a valores más bajos de densidad de corriente. Teniendo en cuenta los resultados previos, una posible estrategia de operación sería llevar a cabo el proceso de electrodeposición en dos fases a diferentes densidades de corriente aplicadas: una primera fase donde se obtiene un depósito rico en antimonio, y una segunda a densidades de corriente más bajas donde se consigue la recuperación completa de los metales asegurando altas eficiencias de corriente y permitiendo el reciclado de la disolución ácida.

5.3.4. ELECTRODEPOSICIÓN GALVANOSTÁTICA CON DIFERENTES RELACIONES DE CONCENTRACIÓN ENTRE ANTIMONIO Y BISMUTO

Como se indicó en el Capítulo 4, la concentración de metales en el efluente resultante de la regeneración de las resinas amino-fosfónicas con ácido clorhídrico puede variar dependiendo del origen de los minerales de cobre empleados y del procedimiento seguido durante la etapa de regeneración [43, 44]. Debido a la variabilidad de la composición del efluente es interesante investigar si las conclusiones obtenidas con la composición de referencia podrían ser aplicadas a otras proporciones de Sb y Bi en la disolución. Por lo tanto, se ha analizado la selectividad del proceso con diferentes proporciones de Sb y Bi: una con la misma concentración de ambos metales, y otra con una mayor concentración de Bi respecto a Sb. Las tres relaciones $C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0)$ y sus correspondientes fracciones molares de Sb (x_{Sb}), definida según la Ec. 5. 14, se presentan en la Tabla 5. 8.

$$x_{Sb} = \frac{C_{Sb}(0)}{C_{Sb}(0) + C_{Bi}(0)} \quad \text{Ec. 5. 14}$$

Tabla 5. 8. Composición de las disoluciones empleadas con distintas proporciones de Sb y Bi.

Sb (III) (mM)	Bi (III) (mM)	HCl (M)	$C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0)$	x_{Sb}
10	2.5	6	4	0.8
5	5	6	1	0.5
2.5	10	6	0.25	0.2

En la Fig. 5. 44 se muestran los voltamogramas obtenidos con disoluciones que contienen diferentes relaciones de concentraciones de Sb y Bi. Al analizar los voltamogramas desde cero hacia potenciales catódicos, se detecta un pico de reducción. El potencial de este pico se desplaza hacia potenciales más catódicos a medida que la relación $C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0)$ disminuye, y su densidad de corriente aumenta notablemente para la relación $C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0) = 0.25$, es decir, cuando el Bi es el metal disuelto predominante. Cuando se invierte el barrido, el pico de oxidación se detecta en todos los casos, y el área de este cambia con la concentración de Bi, de forma similar al comportamiento observado con el pico de reducción. Los resultados presentados concuerdan con los mostrados en la Fig. 5. 35: una mayor proporción de Bi implica un aumento en la densidad de corriente de los picos.

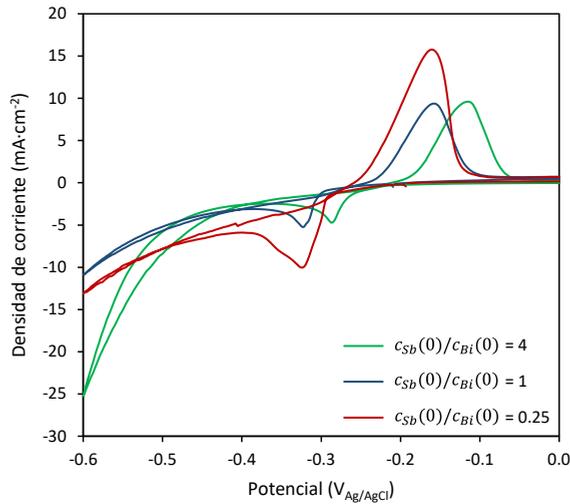


Fig. 5. 44. Voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de HCl 6 M con diferente relación de concentraciones entre Sb y Bi, usando la celda estática a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y con un electrodo de trabajo de Pt.

Los ensayos de electrodeposición se han llevado a cabo a dos densidades de corriente elegidas en base a la selectividad obtenida en el Apartado 5.3.3: $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, condiciones que favorecen la selectividad hacia el antimonio; y $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, donde el proceso no es selectivo.

La Fig. 5. 45 muestra la evolución con el tiempo de la concentración relativa de Sb y Bi para las distintas fracciones molares analizadas cuando la densidad de corriente aplicada es $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A esta corriente, se observa que la electrodeposición de Sb es similar para las tres fracciones molares analizadas (Fig. 5. 45. a); sin embargo, la velocidad de deposición del Bi aumenta ligeramente al disminuir el valor de x_{Sb} (Fig. 5. 45. b), es decir, al incrementar la proporción de Bi en la disolución de partida.

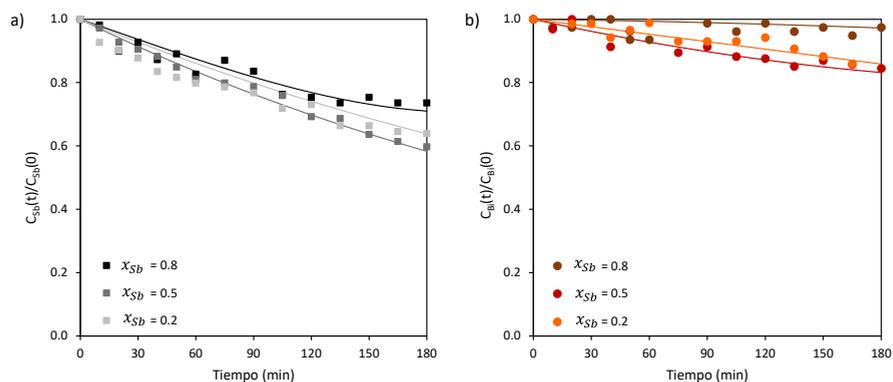


Fig. 5. 45. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio (a) y bismuto (b) a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en disoluciones con diferentes fracciones molares de Sb.

Si se observa la evolución con el tiempo del potencial de electrodo (Fig. 5. 46), para $x_{Sb} \leq 0.5$, el potencial de electrodo de los ensayos (-0.27 y $-0.28 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para $x_{Sb} = 0.2$ y para $x_{Sb} = 0.5$, respectivamente) alcanza el potencial de reducción del Bi ($-0.27 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), lo que explica que aumente la cantidad de Bi recuperado con un aumento en la proporción de este en la disolución.

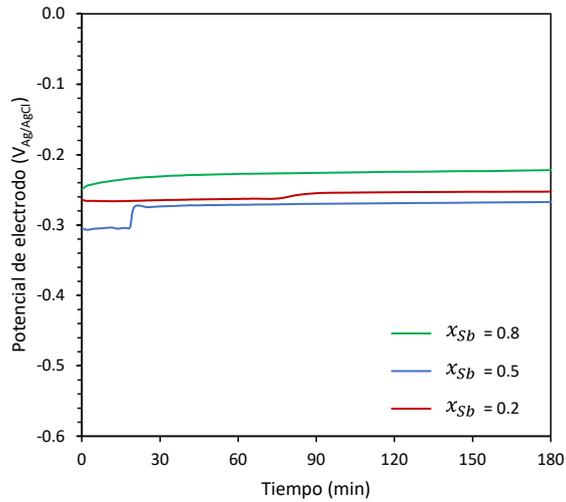


Fig. 5. 46. Evolución con el tiempo del potencial de electrodo a una densidad de corriente aplicada de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en disoluciones con diferentes fracciones molares de Sb.

En la Fig. 5. 47 se representa la cantidad depositada de cada uno de los elementos. Pese a que la electrodeposición de Sb sigue una tendencia similar en los tres casos analizados (Fig. 5. 45. a), se deposita un mayor número de moles de Sb cuando $x_{Sb} = 0.8$, debido a que hay una mayor cantidad de Sb disponible en la disolución. Cabe destacar que la cantidad de moles recuperados de Bi supera la de Sb cuando $x_{Sb} = 0.2$. En estas condiciones sería posible llevar a cabo la recuperación individual de Bi mediante electrodeposición. No obstante, para el resto de relaciones de concentraciones de Sb y Bi y el valor de densidad de corriente estudiado, la deposición de Sb predomina sobre la de Bi.

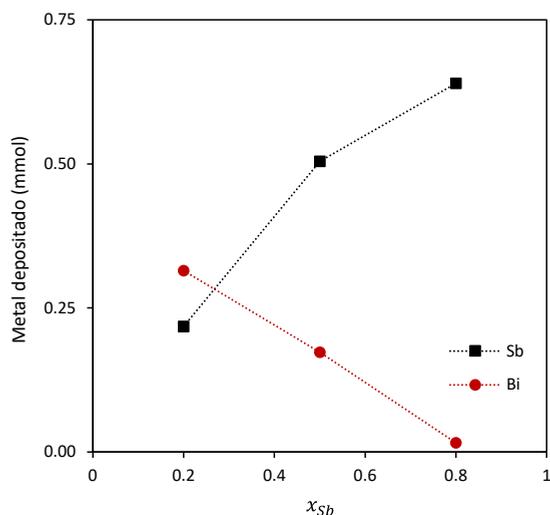


Fig. 5. 47. Cantidad depositada (mmol) de antimonio y bismuto con diferentes fracciones molares de Sb a una densidad de corriente aplicada de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La evolución de la concentración relativa de Sb y Bi a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se muestra en las Fig. 5. 48. a y b, respectivamente. Para ambos metales, la concentración relativa disminuye con el tiempo siguiendo una tendencia similar para las tres disoluciones. Estos resultados confirman que, a mayores densidades de corriente, el proceso no es selectivo a ningún metal, independientemente de su concentración relativa en la disolución. El potencial de electrodo (Fig. 5. 49) alcanzado con todas las x_{Sb} es muy similar ($-0.28 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) y cercano al potencial de reducción del Bi, lo que explica las tendencias observadas en la evolución de la concentración relativa de los elementos (Fig. 5. 48).

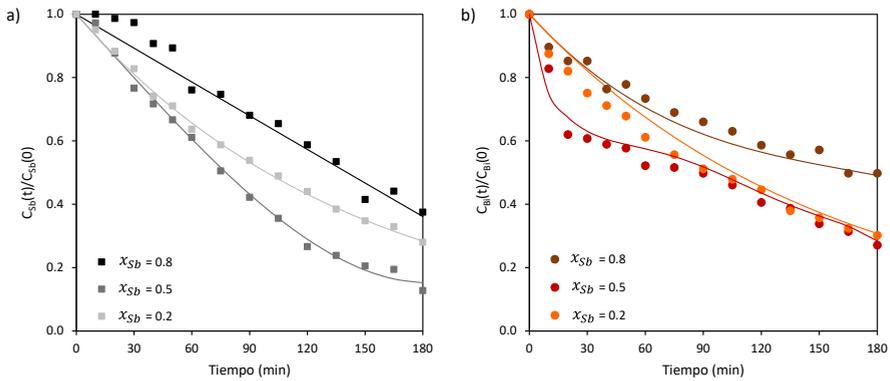


Fig. 5. 48. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio (a) y bismuto (b) a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en disoluciones con diferentes fracciones molares de Sb.

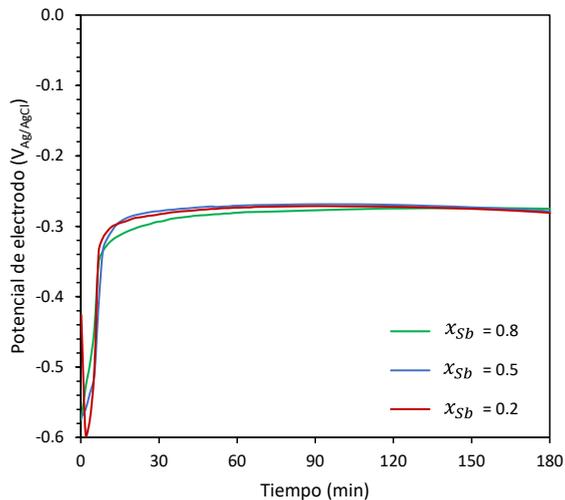


Fig. 5. 49. Evolución con el tiempo del potencial de electrodo a una densidad de corriente aplicada de $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en disoluciones con diferentes fracciones molares de Sb.

Respecto a la cantidad depositada de antimonio y bismuto a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 50), los valores obtenidos muestran una tendencia ascendente cuando la concentración del metal en la disolución es mayor, similar a la que se había

observado en la Fig. 5. 47 con $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ahora bien, la cantidad depositada de ambos metales es mayor al aumentar la densidad de corriente aplicada.

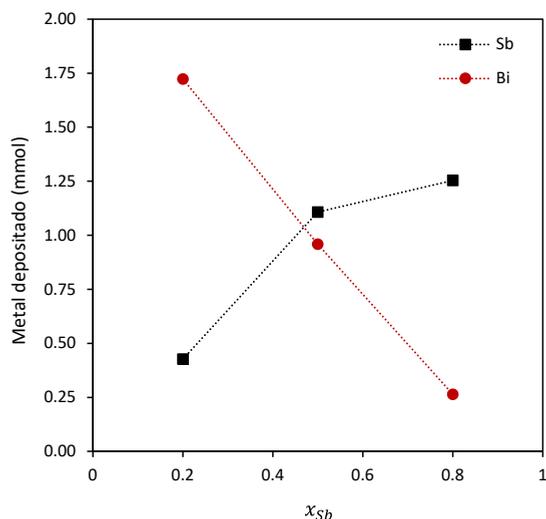


Fig. 5. 50. Cantidad depositada (mmol) de antimonio y bismuto con diferentes fracciones molares de Sb a una densidad de corriente aplicada de $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para ambas densidades de corriente aplicadas se ha obtenido la selectividad del proceso. La selectividad a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se muestra en la Fig. 5. 51. a, donde los resultados obtenidos confirman que, a una baja densidad de corriente, la deposición de Sb predomina sobre la de Bi. El valor de la selectividad de Sb sobre Bi con $x_{Sb} = 0.8$ es superior a 0.9; por lo que estas condiciones podrían ser aplicadas para recuperar selectivamente el Sb. Además, en dichas condiciones la cantidad total de Sb eliminada (Fig. 5. 47) es muy superior a la del Bi, que es insignificante. Sin embargo, la predominancia de la deposición del Sb sobre el Bi disminuye cuando lo hace la x_{Sb} . Por el contrario, los resultados obtenidos a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 51. b) sostienen la conclusión de que a mayores densidades de corriente no hay prevalencia en la deposición de ningún metal, con independencia de su concentración relativa. En tales condiciones, el sistema evoluciona hacia potenciales de

electrodo más catódicos, favoreciendo la electrodeposición del bismuto y provocando una caída del valor de la selectividad.

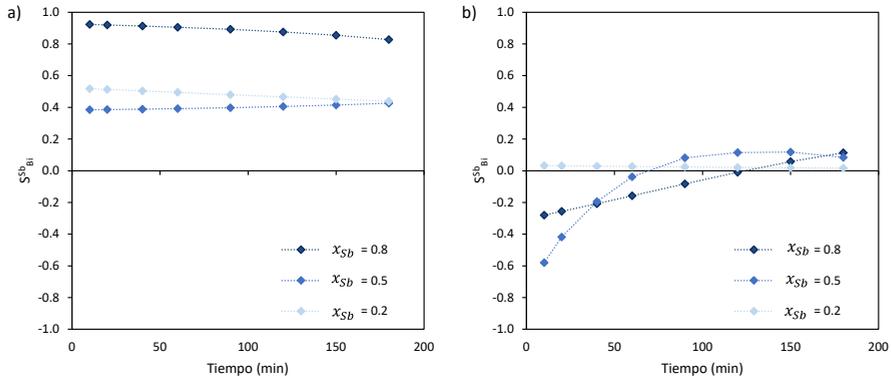


Fig. 5. 51. Selectividad de antimonio sobre bismuto a una densidad de corriente de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) y $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) en disoluciones con diferentes fracciones molares de Sb.

Con el objetivo de verificar las hipótesis planteadas, se realizó un análisis de la composición de los depósitos mediante FESEM y EDX. Se han analizado los depósitos obtenidos con disoluciones con fracciones molares de Sb igual a 0.8 y 0.2 a las dos densidades de corriente aplicadas, 1.5 y $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la Fig. 5. 52 se muestran las imágenes SEM de estos depósitos. Respecto a la estructura de los depósitos, los obtenidos a densidades de corriente bajas (Fig. 5. 52 a y c) muestran superficies uniformes con pequeños gránulos. Sin embargo, los obtenidos a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5. 52. b y c), presentan una estructura dendrítica y poco adherente, propia de depósitos generados a velocidades de deposición elevadas.

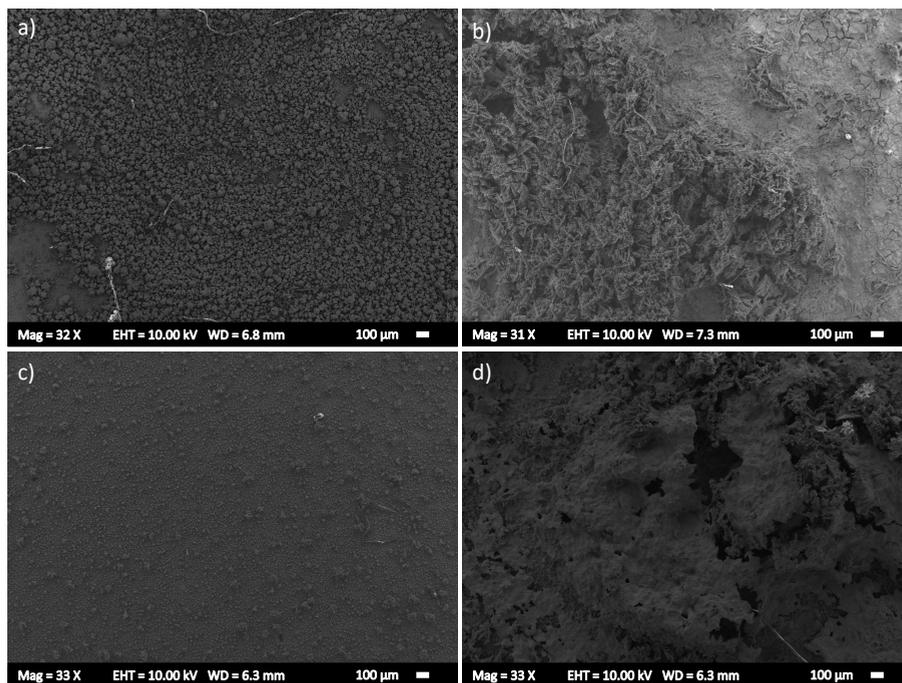


Fig. 5. 52. Imágenes SEM de los depósitos obtenidos con una disolución de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6M a una densidad de corriente aplicada de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) y $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b); y, con una disolución de Sb 2.5 mM, Bi 10 mM y HCl 6 M a una densidad de corriente aplicada de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c) y $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (d).

En la Tabla 5. 9 se detalla la composición de los depósitos en las zonas mostradas en la Fig. 5. 52. Además, para cada depósito se ha calculado la relación entre los moles de Sb (n_{Sb}) y los de Bi (n_{Bi}).

Tabla 5. 9. Composición de los depósitos en las zonas mostradas en la Fig. 5. 52 obtenidas mediante EDX.

Electrolito	$C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0) = 4$		$C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0) = 0.25$	
	$x_{Sb} = 0.8$		$x_{Sb} = 0.2$	
$i_{aplicada}$ ($mA \cdot cm^{-2}$)	1.5	4.5	1.5	4.5
Elemento	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
C	2.32	3	6.07	5.43
O	1.95	6.24	1.06	6.83
Cl	-	8.61	-	12.07
Cu	1.95	10.31	-	4.33
Sb	83.87	50.23	14.99	7.38
Bi	9.91	21.62	77.88	63.96
Total:	100	100	100	100
$[n_{Sb}/n_{Bi}]_{depósito}$	14.52	3.98	0.33	0.19

El análisis de la composición de los depósitos (Fig. 5. 52 y Tabla 5. 9) confirma las hipótesis planteadas. La deposición de Sb predomina sobre la de Bi cuando la densidad de corriente aplicada es $1.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. En concreto, para una proporción molar ($C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0)$) de 4 en la disolución inicial, se obtiene una relación muy elevada de antimonio frente a bismuto ($[n_{Sb}/n_{Bi}] = 14.52$) en el depósito final. El proceso continúa siendo selectivo hacia el antimonio para una proporción molar de partida de 0.25 y una densidad de corriente de $1.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ya que se alcanza una proporción final en el depósito de 0.33, algo superior a la de la disolución de partida, pese a que tiene lugar una fuerte disminución en la selectividad. Por el contrario, a $4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ la proporción inicial de metales en la disolución y en el depósito final es prácticamente igual ($[n_{Sb}/n_{Bi}] = 3.98$ y 0.19 , siendo $C_{Sb}(0)/C_{Bi}(0) = 4$ y 0.25 , respectivamente), por lo que se confirma que no existe preferencia hacia ningún elemento. Thanu y Jayakumar [26] obtuvieron una conclusión comparable trabajando a densidades de corriente elevadas (alrededor de $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) con una disolución que contenía concentraciones similares de Sb y Bi; en este trabajo los autores no detectaron preferencia en la electrodeposición hacia ningún metal. De acuerdo con los resultados presentados, se puede concluir que la x_{Sb} es un factor relevante cuando las

electrodeposiciones galvanostáticas se realizan a bajas densidades de corriente, verificando la importancia de la transferencia de materia en el proceso de electrodeposición, tal y como se ha afirmado en los Apartados 5.1 y 5.2. Otros autores destacan también la importancia de las concentraciones relativas de Sb y Bi en la disolución sobre la composición de los depósitos obtenidos [43].

Para las dos densidades de corriente aplicadas se ha calculado la eficiencia de corriente para la electrodeposición de cada metal (Fig. 5. 53). En general, de todos los gráficos de la Fig. 5. 53, se puede concluir que una mayor concentración del elemento en la disolución implica mayores valores de eficiencias de corriente para su deposición específica. En el caso del Sb (Fig. 5. 53. a y b), el valor de eficiencia de corriente más elevado se obtiene con la disolución en la que predomina el Sb; y una tendencia análoga ocurre para el Bi (Fig. 5. 53. c y d). Se observa una tendencia similar con la cantidad total de moles depositados (Fig. 5. 42 y Fig. 5. 50), cuyo valor más elevado para cada elemento se alcanza para las disoluciones en las que dicho elemento presenta una mayor concentración.

La eficiencia de corriente alcanzada para la electrodeposición de Sb decrece cuando aumenta la densidad de corriente aplicada. Esto ocurre porque las reacciones que compiten con la deposición de Sb, es decir, la HER y la deposición de Bi, son más relevantes cuando se trabaja bajo condiciones donde se alcanzan valores de potencial de electrodo más catódicos (Fig. 5. 49). En cuanto a la eficiencia de corriente para la electrodeposición del bismuto, para todas las x_{Sb} , aumenta al aplicar densidades de corriente más elevadas, debido a que se alcanza su potencial de reducción.

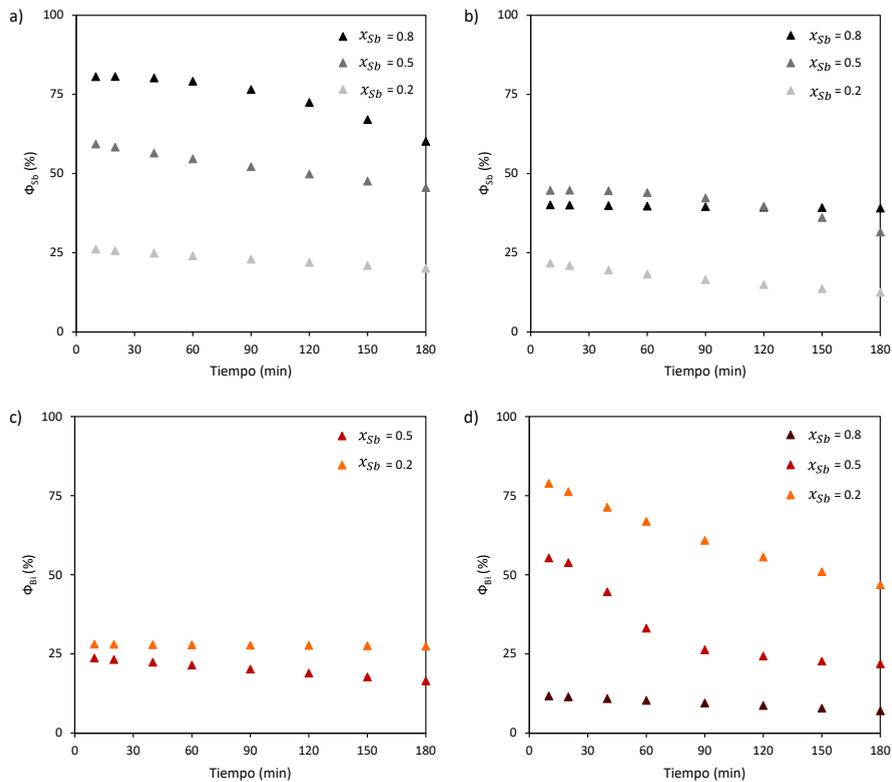


Fig. 5. 53. Evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente a diferentes densidades de corriente para el antimonio a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) y a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b); y, para el bismuto a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c) y a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (d), en disoluciones con diferente fracción molar de Sb.

La evolución de la eficiencia de corriente total para diferentes x_{Sb} a ambas densidades de corriente (Fig. 5. 54) confirma las afirmaciones anteriores. Para una mayor proporción de Bi, la eficiencia de deposición total aumenta con la densidad de corriente, debido a que la electrodeposición de Bi está favorecida y, además, este metal está más concentrado. Como ya se mencionó en el Apartado 5.3.1, esto concuerda con los mayores coeficientes de difusión obtenidos por Schoenleber et al. [38] para las especies de bismuto. Por lo tanto, el bismuto puede depositarse a densidades de corriente más elevadas, ya que la tasa de suministro de este metal hacia el

electrodo es mayor que la de antimonio. Esta diferencia entre las velocidades de transporte de ambos metales podría explicar por qué la HER es menos relevante en sistemas donde la concentración de Bi es superior a la de Sb. Sin embargo, para la proporción más elevada de Sb en la disolución ($x_{Sb} = 0.8$), a pesar de que la electrodeposición de Bi está favorecida, las bajas concentraciones de Bi en la disolución implican que la reacción predominante a mayores densidades de corriente sea la HER. Para esta proporción, la eficiencia de corriente total cae desde un valor medio de 75.6 % a $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta un valor de 49.2 % a $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

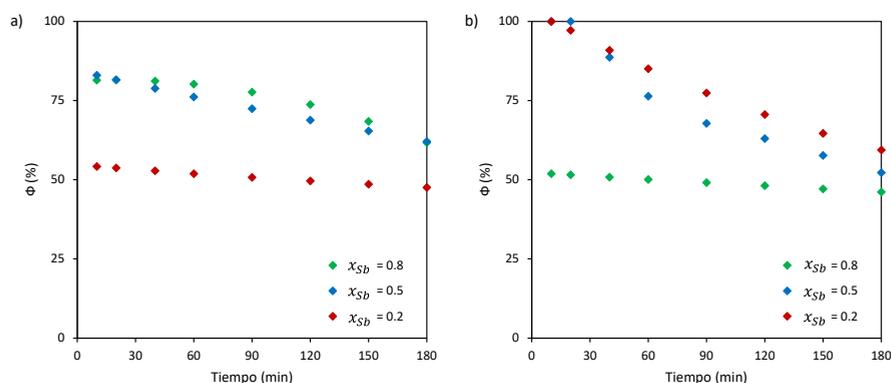


Fig. 5. 54. Evolución con el tiempo de la eficiencia de corriente total a una densidad de corriente de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) y $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) en disoluciones con diferentes fracciones molares de Sb.

5.3.5. CONCLUSIONES

A lo largo del Apartado 5.3 se ha analizado la selectividad del proceso de electrodeposición de antimonio y bismuto. En el estudio voltamétrico preliminar se ha detectado que la escasa diferencia entre los potenciales de reducción de antimonio y bismuto dificultan la recuperación individual de los metales. Esta conclusión se ha confirmado con el ensayo de electrodeposición llevado a cabo en modo potencioestático a un potencial catódico bajo ($-0.25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), por debajo del potencial de reducción del

bismuto. Por el contrario, se alcanzan valores de selectividad elevados al trabajar en modo galvanostático a densidades de corriente inferiores a i_L para la disolución con la composición de referencia ($x_{Sb} = 0.8$). Los potenciales de electrodo alcanzados bajo estas condiciones (desfavorables para la reducción del bismuto) y la mayor disponibilidad de antimonio en la disolución de referencia prácticamente impiden la deposición de bismuto. Estos resultados son prometedores, ya que prueban la posibilidad de un proceso de recuperación altamente selectivo mediante electrodeposición, que podría mejorar la circularidad del proceso de electro-refinado del cobre.

Por el contrario, a densidades de corriente superiores a i_L , tiene lugar una fuerte caída en la selectividad y también en la eficiencia de corriente para la electrodeposición del antimonio, lo cual se atribuye a que se alcanzan potenciales más catódicos, que favorecen la deposición del bismuto y también la evolución del hidrógeno.

Los ensayos galvanostáticos llevados a cabo a diferentes proporciones de antimonio y bismuto demuestran que, para mayores proporciones de bismuto incrementa la eficiencia de corriente de la deposición de este metal y, por consiguiente, disminuye la selectividad del proceso. Trabajar a densidades de corriente altas (4.5 mA cm^{-2}) conlleva alcanzar mayores potenciales catódicos. Bajo estas condiciones, cuando la disponibilidad del bismuto es elevada, se alcanza una eficiencia total superior a 75 %, aunque tiene lugar una deposición no selectiva de los metales, es decir, en forma de aleación. Cuando la proporción de bismuto es baja, la principal reacción favorecida a elevadas densidades de corriente es la HER, disminuyendo así la eficiencia de corriente.

5.4. ELECTRODEPOSICIÓN CON UN EFLUENTE REAL

En los apartados anteriores se han mostrado los resultados de la caracterización electroquímica y de los ensayos de electrodeposición con disoluciones sintéticas. En este apartado, se ha estudiado un efluente real procedente de la regeneración de las resinas de intercambio iónico y cuyas características se han detallado en el Capítulo 4, Apartado 4.2. Cabe recordar, que el efluente real empleado difiere del efluente chileno tomado como referencia para la elaboración de las disoluciones sintéticas. En primer lugar, se ha analizado el comportamiento electroquímico del efluente real con la técnica de voltametría y, posteriormente, se han llevado a cabo electrodeposiciones de corta duración en modo potencioestático para analizar la estructura, morfología y composición de los depósitos mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) y espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDX). Por último, se han realizado electrodeposiciones de larga duración (4 horas) en modo galvanostático en las que se ha analizado la evolución con el tiempo de la concentración de cloruros, antimonio, bismuto y arsénico. La duración de los ensayos de larga duración efectuados con el efluente real es mayor a la de los ensayos realizados en los Apartados 5.2 y 5.3 debido a que la concentración de los elementos en el efluente real es muy superior a la de la disolución sintética y, por tanto, son necesarios tiempos más largos para obtener una visión más amplia de la evolución con el tiempo.

5.4.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA

El efluente real presenta diferencias respecto a las disoluciones sintéticas estudiadas previamente. Así, este efluente contiene más elementos que los tenidos en cuenta en la preparación de las disoluciones sintéticas y, además, la concentración de Sb y Bi es mayor a la de las disoluciones estudiadas hasta ahora. Las concentraciones de Sb, Bi, As y Cu en el efluente real son 188.81, 12.61, 40.20 y 16.46 mM, respectivamente (Tabla 4. 3), pudiendo considerarse despreciables el resto de los elementos.

En primer lugar, se ha estudiado cómo influyen las diferencias entre ambas disoluciones en el comportamiento electroquímico del sistema, empleando la celda estática de tres electrodos (Fig. 4. 2) y un electrodo de trabajo de platino. En la Fig. 5. 55 se representa un voltamograma correspondiente al efluente real y un voltamograma obtenido con disolución sintética de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6 M. Si se analizan los voltamogramas en la dirección catódica partiendo desde el valor de OCP, se observa un pico de reducción en ambos sistemas que comienza a potenciales muy similares (pico C1): $-0.28 V_{Ag/AgCl}$ en la disolución sintética, y $-0.34 V_{Ag/AgCl}$ en el efluente real. En la disolución sintética, este pico corresponde a la reducción simultánea de Sb y Bi (Ec. 5. 13), tal y como se confirmó en el Apartado 5.3; por lo tanto, en el efluente real puede estar relacionado también con la reducción de estos dos elementos, dado que se observa a un potencial similar. Tras el pico C1, en la disolución sintética tiene lugar la reacción de evolución del hidrógeno; sin embargo, en el efluente real se observa otro pico de reducción (pico C2) a aproximadamente $-0.5 V_{Ag/AgCl}$, el cual puede estar relacionado con la reducción del cobre, tal y como se comprobará más adelante. Después del pico C2, predomina la evolución del medio.

En cuanto al barrido anódico, en ambas disoluciones se observa un pico de oxidación (pico A1) que comienza a $-0.2 V_{Ag/AgCl}$, el cual se atribuye a la oxidación de los elementos que previamente se han reducido en el pico C1. Con el efluente real se observan dos nuevos picos, el pico A2 que aparece sobre el pico A1, y el pico A4, a $+0.4 V_{Ag/AgCl}$, que pueden corresponder a la oxidación de las especies que se reducen en el pico C2. A potenciales más anódicos, previamente a la oxidación del cloruro a cloro gas, se observa el pico A3. En la disolución sintética no se observa la oxidación de cloruro a cloro gas porque el voltamograma termina en $+0.6 V_{Ag/AgCl}$, pero si se hubiera realizado hasta $+1 V_{Ag/AgCl}$, sí que se detectaría (Fig. 5. 1). Cuando se estudió en profundidad el comportamiento electroquímico de las disoluciones sintéticas de antimonio (Apartado 5.1), el pico que aparecía a potenciales similares al pico A3 se atribuyó a la oxidación del Sb(III) a Sb(V) [44]. Por último, el pico C3, localizado cerca de $+1 V_{Ag/AgCl}$, podría estar relacionado con la reducción del Sb(V) a Sb(III) o la reducción del cloro a cloruro.

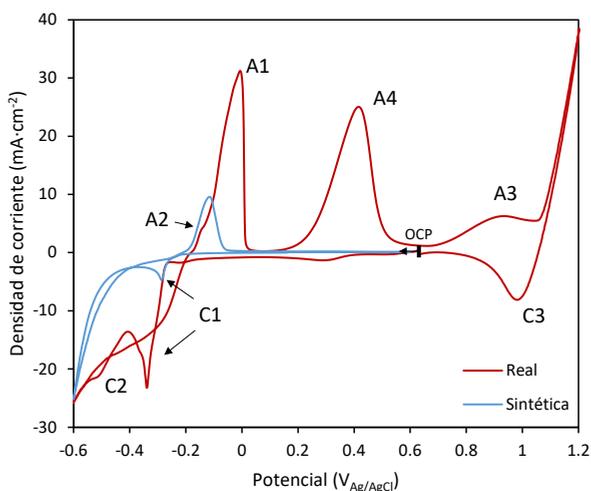


Fig. 5. 55. Voltamogramas cíclicos obtenidos con efluente real y con disolución sintética de Sb 10 mM, Bi 2.5 mM y HCl 6M, empleando la celda estática a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y un electrodo de trabajo de Pt.

Con el objetivo de verificar las hipótesis planteadas anteriormente sobre los picos observados, se han realizado una serie de voltamogramas cíclicos con el efluente real en los que se ha variado el potencial de inversión catódico (Fig. 5. 56), tomando los siguientes valores: -0.3 , -0.4 , -0.6 y $-0.8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Al invertir el potencial en $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, se observan el pico A1, debido a que ya ha comenzado la reducción de los elementos, y el pico A3. Si el potencial se invierte a $-0.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la densidad de corriente del pico A1 aumenta considerablemente porque ya se ha alcanzado el potencial del pico C1 y se ha depositado una mayor cantidad de elementos. Cuando el potencial se invierte en $-0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, se supera el potencial del pico C2 y como consecuencia aparecen los picos A2 y A4, confirmando que corresponden a la oxidación de las especies que previamente se han reducido en el pico C2. Si el potencial de inversión se alarga hasta $-0.8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, no aparecen nuevos picos de oxidación, tan solo aumenta la densidad de corriente de los picos observados.

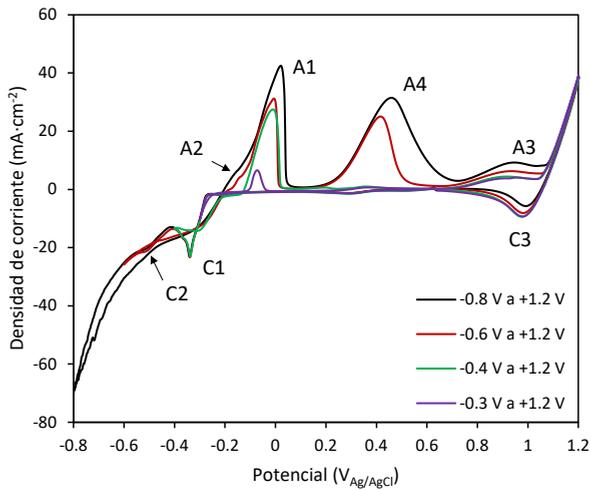


Fig. 5. 56. Voltamogramas cíclicos obtenidos a varios potenciales de inversión catódicos con efluente real, empleando la celda estática a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y un electrodo de trabajo de Pt.

En la Fig. 5. 57 se muestra una ampliación de la rama catódica entre -0.6 y $+0.5 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ de los voltamogramas presentados en la Fig. 5. 56. En esta ampliación se observan dos picos adicionales, el pico C0 a aproximadamente $-0.20 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, y el pico C4 a $+0.3 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Shu et al. [45] detectaron el pico de reducción de As(III) a As metálico en una disolución de arsénico en medio ácido clorhídrico sobre un electrodo de carbono vítreo a $-0.20 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. En este mismo estudio, con una disolución de antimonio, observaron la reducción de Sb(III) a Sb metálico a potenciales más catódicos que los de la reducción del As, en particular, a $-0.30 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. La diferencia entre los potenciales de reducción de As y Sb en el estudio presentado es similar a la observada entre los picos C1 y C0 en la Fig. 5. 57 (0.14 V); por lo tanto, el pico C0 puede atribuirse a la reducción de As(III) a As metálico. Debido a que la reducción del arsénico comienza a potenciales superiores a $-0.20 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, el pico A1, además de deberse a la oxidación de la aleación de Sb y Bi depositados en el pico C1, también puede estar relacionado con la oxidación de As metálico a As(III).

El pico C4, junto con los picos C2, A2 y A4, podrían estar relacionados con reacciones redox que involucren al cobre. En un trabajo previo publicado por Wu et al. [46], donde estudiaron mediante voltametría cíclica un sistema que contenía cobre y antimonio en medio ácido clorhídrico, los autores observaron unos picos similares a los de las Fig. 5. 56 y Fig. 5. 57. En primer lugar, los autores detectaron un pico localizado a $+0.31 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ atribuido a la reducción de Cu(II) a Cu(I), cuyo potencial coincide con el del pico C4 ($+0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). También observaron el pico de reducción de Sb(III) a Sb metálico ($-0.27 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), similar al pico C1 ($-0.28 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Tras el pico de reducción de Sb(III)/Sb metálico, observaron un pico a $-0.34 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ asociado a la reducción de Cu(I) a Cu metálico, el cual es igual que el pico C2. En cuanto al barrido anódico, los autores detectaron dos picos de oxidación y un subpico localizado a la izquierda del pico de oxidación de Sb metálico a Sb(III), que comienza a $-0.06 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; este subpico lo asociaron a la oxidación del Cu metálico a Cu(I), y se asemeja al subpico A2. El otro pico de oxidación, localizado a $+0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, lo asignaron a la reacción de oxidación de Cu(I) a Cu(II); este se produce a un potencial aproximado al del pico A4 ($+0.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$).

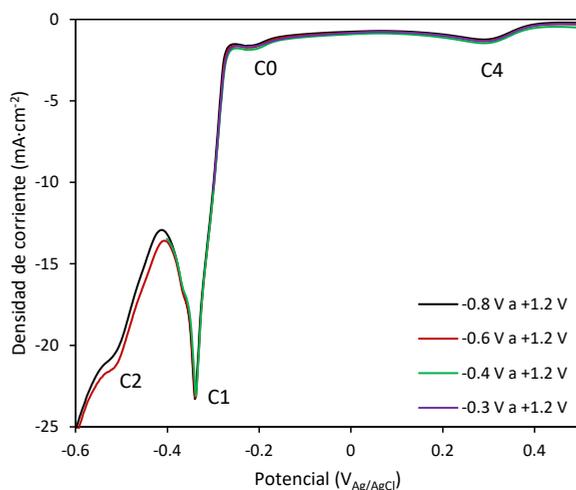


Fig. 5. 57. Ampliación de los picos de reducción C1 y C2 de los voltamogramas presentados en la Fig. 5. 56.

En resumen, el estudio voltamétrico permite concluir que el pico C0 corresponde a la reducción de As(III) a As metálico; la pareja de picos C1 y A1 se deben a las reacciones redox de Sb(III)/Sb metálico y Bi(III)/Bi metálico; el pico C2, junto con el subpico A2, representan el proceso redox Cu(I)/Cu metálico; los picos A4/C4 están relacionados con la oxidación y reducción, respectivamente, del par Cu(II)/Cu(I); y, por último, el pico A3 corresponde a la oxidación de Sb(III) a Sb(V).

5.4.2. ELECTRODEPOSICIONES DE CORTA DURACIÓN

Con el objetivo de analizar los depósitos obtenidos con el efluente real, se han realizado electrodeposiciones de corta duración (30 minutos), como las realizadas en el Apartado 5.1.3. Para estos ensayos se ha utilizado la celda estándar de tres electrodos con el RDE (Fig. 4. 3) y un electrodo de cobre como cátodo.

En primer lugar, se ha realizado una voltametría lineal empleando la celda y el electrodo mencionados, aplicando la misma velocidad de rotación que se empleará en las electrodeposiciones de corta duración. El voltamograma lineal registrado se muestra en la Fig. 5. 58. En este voltamograma se observan tres ondas de reducción: R0, R1 y R2, a -0.25 , -0.40 y -0.60 $V_{Ag/AgCl}$, respectivamente. Estas ondas pueden relacionarse con tres de los picos de reducción detectados en el estudio voltamétrico del efluente real llevado a cabo en condiciones estáticas y con un electrodo de trabajo de platino: en concreto, a los picos C0, C1 y C2 (Fig. 5. 57).

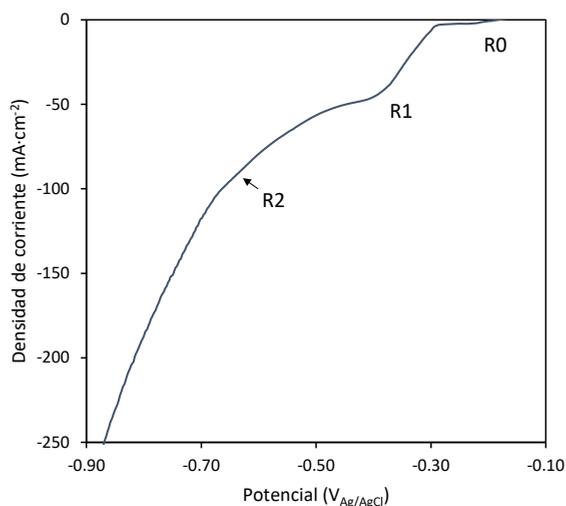


Fig. 5. 58. Voltamograma lineal obtenido con el efluente real a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, empleando la celda estándar con el RDE a una velocidad de rotación de 500 rpm, y con un electrodo de trabajo de Cu.

Las electrodeposiciones se han realizado en modo potencioestático a tres potenciales: -0.25 , -0.40 y $-0.60 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, correspondientes a las ondas de reducción observadas en la Fig. 5. 58.

La conversión final alcanzada para cada uno de los elementos se ha calculado de acuerdo con la Ec. 3.7, y los valores obtenidos se recogen en la Tabla 5. 10. Se puede observar que, para el antimonio, la conversión final disminuye al aplicar potenciales de electrodo más negativos; esto puede deberse a que, a medida que el potencial es más catódico, ocurre la reducción del resto de elementos presentes en el efluente real. La conversión final de bismuto alcanza su valor máximo en el potencial intermedio ($-0.40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). En cuanto al arsénico, la conversión al final del ensayo aumenta al aplicar potenciales más negativos; por tanto, se puede concluir que, pese a que el pico de reducción del As es el menos catódico, su deposición sí es favorecida al aplicar potenciales más catódicos.

Tabla 5. 10. Valores de conversión final del antimonio, bismuto y arsénico para los tres potenciales aplicados en las electrodeposiciones de corta duración con el efluente real.

$E_{\text{aplicado}} (V_{\text{Ag/AgCl}})$	$X_{\text{Sb}} (\%)$	$X_{\text{Bi}} (\%)$	$X_{\text{As}} (\%)$
-0.25	6.91	1.38	5.17
-0.40	6.12	8.81	9.52
-0.60	5.60	3.80	13.89

En la Fig. 5. 59 se muestran las imágenes SEM de los depósitos obtenidos a los tres potenciales de electrodo aplicados. Los depósitos generados a -0.25 $V_{\text{Ag/AgCl}}$ (Fig. 5. 59. a) y a -0.40 $V_{\text{Ag/AgCl}}$ (Fig. 5. 59. b) muestran una estructura uniforme en forma de gránulos. En cambio, el depósito obtenido a -0.65 $V_{\text{Ag/AgCl}}$ presenta una estructura dendrítica y poco uniforme debido a la influencia de la HER sobre la electrodeposición al potencial aplicado.

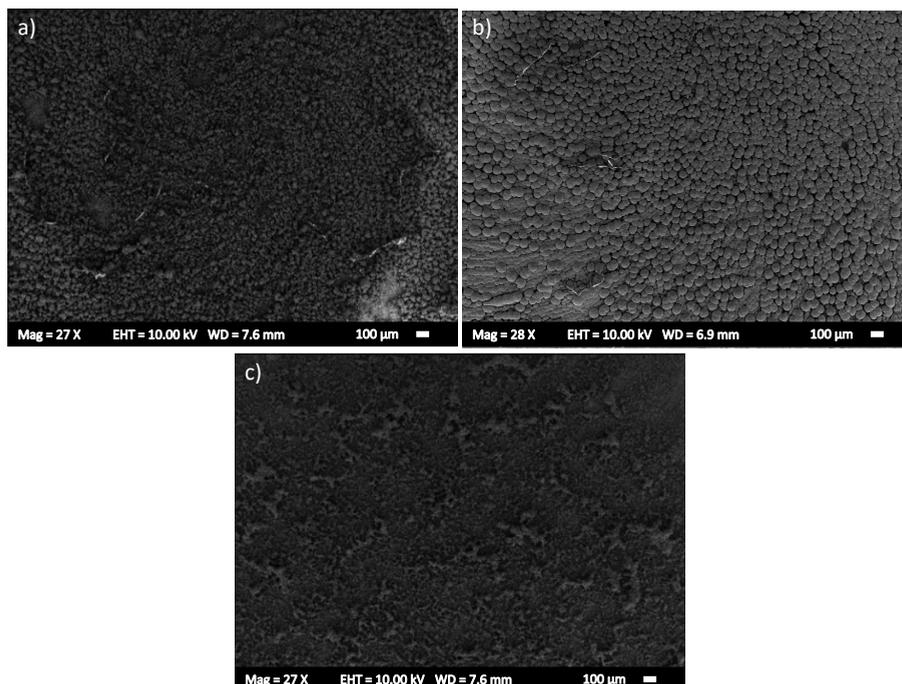


Fig. 5. 59. Imágenes SEM de los depósitos obtenidos en las electrodeposiciones de corta duración con el efluente real, empleando la celda estándar con el RDE a una velocidad de rotación de 500 rpm, y con un electrodo de trabajo de Cu, aplicando: $-0.25 V_{Ag/AgCl}$ (a), $-0.40 V_{Ag/AgCl}$ (b) y $-0.65 V_{Ag/AgCl}$ (c).

La composición de los depósitos se ha obtenido mediante EDX y se muestra en la Tabla 5. 11. A partir del porcentaje másico se ha calculado el porcentaje molar para facilitar la discusión de los resultados. El porcentaje molar de antimonio, bismuto y arsénico está en concordancia con los valores de conversión final presentados en la Tabla 5. 10: a medida que el potencial aplicado es más negativo, la cantidad de antimonio en el depósito disminuye, mientras que la de arsénico aumenta; además, el mayor porcentaje molar de bismuto en el depósito también se obtiene a $-0.40 V_{Ag/AgCl}$. En cuanto al resto de elementos presentes en el efluente real, el plomo no se deposita a ningún potencial aplicado; el cadmio y el zinc se depositan al potencial aplicado menos catódico, pero no se detectan a los demás potenciales; y el hierro se comienza a depositar a $-0.60 V_{Ag/AgCl}$. Respecto al cobre, este podría

detectarse debido a que es el material del cátodo y/o porque se encuentra en la disolución. Como el porcentaje molar de cobre en el depósito aumenta cuando el potencial aplicado se hace más negativo, se puede concluir que sí que se electrodeposita sobre el cátodo y, además, la velocidad de la deposición del cobre aumenta cuando el potencial se desplaza hacia valores más catódicos. La evolución del porcentaje de cobre depositado confirma que tanto el pico de reducción C2 (Fig. 5. 56) como la onda R2 (Fig. 5. 58) corresponden a la reducción del Cu(I) a Cu metálico.

Tabla 5. 11. Composición de los depósitos obtenida mediante EDX en las zonas mostradas en la Fig. 5. 59.

Elemento	-0.25		-0.40		-0.60	
	% en peso	% molar	% en peso	% molar	% en peso	% molar
Sb	82.10	71.53	78.94	67.41	45.65	21.88
As	0.29	0.41	0.89	1.24	3.98	3.10
Cu	1.85	3.09	2.65	4.34	22.77	20.91
Bi	12.26	6.23	13.37	6.65	10.83	3.02
Fe	0	0	0	0	0.05	0.05
Pb	0	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0.08	0.15	0	0
Zn	0.12	0.19	0	0	0	0
Cd	0.20	0.19	0	0	0	0
O	2.45	16.24	2.33	15.14	11.74	42.82
Cl	0.71	2.12	1.73	5.07	5	8.23

En la Tabla 5. 12 se presentan los valores de las relaciones molares en los depósitos calculadas en relación con el Sb, también se indica el valor inicial.

Tabla 5. 12. Relación molar de los depósitos de los principales elementos presentes en el efluente real frente al antimonio.

	Inicial	$E_{\text{aplicado}} (V_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$		
		-0.25	-0.40	-0.60
$n_{\text{Sb}}/n_{\text{As}}$	4.7	172.9	54.5	7.1
$n_{\text{Sb}}/n_{\text{Cu}}$	11.5	23.2	15.5	1.0
$n_{\text{Sb}}/n_{\text{Bi}}$	15.0	11.5	10.1	7.2

Respecto a los valores presentados en la Tabla 5. 12 se puede concluir que el Sb sí presenta mucha selectividad frente al As porque a todos los potenciales la proporción obtenida en el depósito es superior a la inicial en la disolución, aunque a medida que se aplican potenciales más negativos, la selectividad disminuye. El Sb también presenta selectividad frente al Cu a los dos potenciales aplicados menos catódicos, pero a $-0.6 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ya no muestra selectividad, sino todo lo contrario ya que a ese potencial es cuando se produce la reducción del cobre. El Sb no presenta selectividad frente al Bi a ninguno de los potenciales aplicados y este parámetro también empeora a medida que el potencial aplicado es más negativo. Tras analizar los resultados presentados se puede concluir que sería posible obtener un depósito con una elevada riqueza en Sb trabajando al menor potencial de electrodo estudiado, $-0.25 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

No obstante, en modo potencioestático no se observa selectividad del antimonio frente al bismuto. Por ello, se pasa a trabajar en modo galvanostático a intensidades inferiores a las medidas con $-0.6 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ($-200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), porque en estas condiciones es cuando se obtienen los peores resultados de selectividad para el Sb.

5.4.3. ELECTRODEPOSICIONES DE LARGA DURACIÓN

Las electrodeposiciones de larga duración (4 horas) se han realizado en modo galvanostático usando el reactor de triple compartimento (Fig. 4. 8 y Fig. 4. 9) y el reactor de compartimento único (Fig. 4. 4 y Fig. 4. 5) presentados en el Capítulo 4. Las dos densidades de corriente aplicadas, -50 y $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,

corresponden a los valores observados para las ondas de reducción R1 y R2, respectivamente. El principal objetivo de estos ensayos es la recuperación de los metales en el cátodo a la vez que se recupera el HCl sin la presencia de impurezas. Para comprobar si es viable, se ha empleado el reactor de triple compartimento cuya configuración se presenta esquemáticamente en la Fig. 5. 60. Con esta configuración los iones cloruro pasarían del compartimento catódico al central a través de la membrana de intercambio aniónico (MIA), pero no podrían llegar al anódico porque lo impediría la membrana de intercambio catiónico (MIC), con lo que se evitaría su oxidación a cloro gas en el ánodo. Adicionalmente, con estos ensayos se analiza cómo afecta la presencia del resto de elementos en el proceso de electrodeposición del Sb y Bi. Como ya se ha comprobado con los ensayos en modo potencioestático, la selectividad del proceso hacia el Sb empeora cuando las condiciones aplicadas son más catódicas. En particular, se ha analizado la evolución de la concentración de arsénico debido a que es el siguiente elemento con mayor concentración en la disolución después del antimonio. Por último, el reactor de compartimento único se emplea con el objetivo de analizar el posible efecto sobre el proceso de electrodeposición de las reacciones secundarias observadas con las disoluciones sintéticas: la reacción de evolución del hidrógeno y la de oxidación del cloruro a cloro gas.

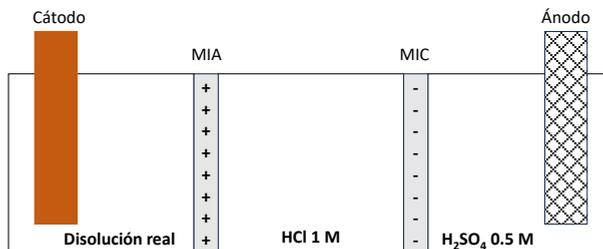


Fig. 5. 60. Esquema de la configuración del reactor de triple compartimento indicando la disolución presente en cada uno de los compartimentos.

5.4.3.1. REACTOR DE TRIPLE COMPARTIMENTO

Tal y como se ha comentado, en primer lugar, se ha estudiado la posibilidad de concentrar el ácido clorhídrico presente en el efluente real en el compartimento central del reactor, el cual contiene inicialmente un electrolito de HCl 1 M. En la Fig. 5. 61 se muestra la evolución de la concentración de cloruros en los compartimentos catódico y central durante el ensayo de electrodeposición realizado a una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se ha aplicado una corriente elevada con el objetivo de acelerar el paso de los cloruros a través de la membrana de intercambio aniónico. Durante los primeros 60 minutos del ensayo, la concentración de cloruros en el compartimento catódico disminuye, a la vez que aumenta en el compartimento central. Este comportamiento se debe al paso de los iones cloruro, desde el compartimento catódico al central, a través de la membrana de intercambio aniónico. Sin embargo, para tiempos mayores a los 60 minutos, la concentración de cloruros en ambos compartimentos se mantiene estable, es decir, no tiene lugar el paso neto de los iones cloruro del compartimento catódico al central. Una explicación a este fenómeno podría ser el transporte de protones a través de la membrana de intercambio aniónico obstaculizando así el paso de los cloruros. A niveles elevados de concentración (HCl 6 M), los protones pueden pasar a través de la membrana debido a su menor tamaño y a su elevada movilidad, en comparación con otros iones. En cuanto a la concentración de cloruros en el compartimento anódico al finalizar el experimento, esta es nula, tal y como se esperaba debido al empleo de la membrana de intercambio catiónico para la separación de los compartimentos central y anódico. Se ha calculado la eficiencia de corriente final del paso de cloruros del compartimento catódico al central a partir de la Ec. 3. 8, donde en este caso la carga del ión cloruro es 1, obteniendo un valor de 58.64 %. Debido al rendimiento farádico del proceso sería interesante estudiar otras configuraciones que facilitaran la concentración de cloruros. Otra alternativa de mejora en el proceso es el uso de membranas de intercambio aniónico con propiedades específicas para bloquear el paso de protones (*proton-blockage membranes*) [47,48].

En vista de los resultados obtenidos se concluye que no es posible concentrar el ácido clorhídrico de forma significativa en el compartimento central con la configuración estudiada, ya que solo se ha logrado aumentar la concentración en 0.7 M; por ello, el efecto de la variación de la densidad de corriente aplicada solo se ha analizado sobre la recuperación de Sb, Bi y As, en el compartimento catódico.

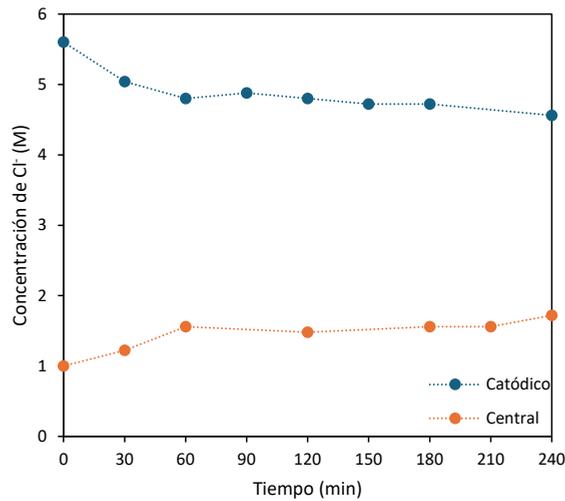


Fig. 5. 61. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruros en los compartimentos catódico y central del reactor de triple compartimento durante el ensayo de electrodeposición a una densidad de corriente aplicada de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y a una velocidad de agitación de 500 rpm.

En la Fig. 5. 62 se representa la evolución con el tiempo de las concentraciones relativas de Sb, Bi y As en el compartimento catódico a dos densidades de corriente aplicadas, -50 y $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En general, un aumento de la densidad de corriente aplicada de -50 a $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ supone un mayor porcentaje de recuperación de los tres elementos. En cuanto a la evolución del Sb (Fig. 5. 62. a), este se agota en la disolución al finalizar el ensayo cuando se aplica una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; sin embargo, si se aplican $-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tan solo se deposita sobre el cátodo el

60 % del antimonio presente en la disolución. Al igual que se observó con las disoluciones sintéticas en el Apartado 5.3, la electrodeposición del Bi no presenta una dependencia tan acentuada con la densidad de corriente aplicada (Fig. 5. 62. b) como la observada para el Sb, pero sí que se deposita prácticamente un 95 % de este elemento al aplicar $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, reduciéndose dicho porcentaje hasta aproximadamente el 80 % para $-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En cuanto al arsénico (Fig. 5. 62. c), no se logra recuperar más del 70 % del inicialmente presente en la disolución durante las cuatro horas de ensayo para la densidad de corriente más elevada, por lo que sería necesario realizar deposiciones más largas para la completa recuperación de este. La menor tasa de recuperación de As puede deberse a la baja densidad de corriente que se observa en el pico de reducción asociado (C0, Fig. 5. 57), indicativo de que su deposición es más lenta en comparación con la de Sb y Bi. Al finalizar el ensayo a $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, los moles recuperados de Sb representan aproximadamente un 83 % del total de moles recuperados. Pese a que se deposita prácticamente todo el Bi contenido en la disolución, este supone solo un 5 % de los moles totales depositados; y, el arsénico, un 12 %. Por tanto, los depósitos obtenidos tendrían una elevada concentración en antimonio.

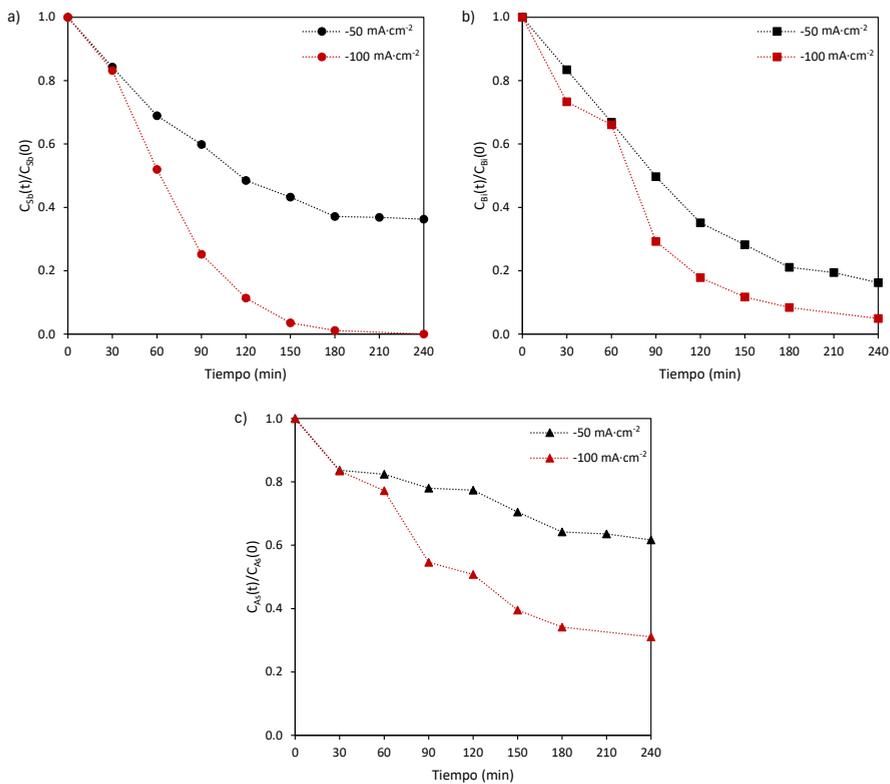


Fig. 5. 62. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio (a), bismuto (b) y arsénico (c) a -50 y $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ empleando el reactor de triple compartimento con una velocidad de agitación de 500 rpm .

Tras comprobar el efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la electrodeposición de los tres elementos, se han realizado electrodeposiciones a una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, empleando el reactor de compartimento único.

5.4.3.2. REACTOR DE COMPARTIMENTO ÚNICO

El objetivo de realizar electrodeposiciones en el reactor de compartimento único es analizar el efecto de las reacciones secundarias sobre la electrodeposición de antimonio, bismuto y arsénico. Como ya se estudió en el Apartado 5.2., la electrodeposición de antimonio y bismuto en el

electrolito ácido está condicionada por dos reacciones secundarias: la HER y la generación de cloro. La reacción de evolución del hidrógeno genera burbujas en el cátodo que pueden, en primer lugar, mermar la superficie útil de este y, en segundo lugar, generar el desprendimiento de los depósitos. La generación de cloro por su parte provoca la redisolución de los depósitos desprendidos por la HER.

En la Fig. 5. 63 se muestra una comparación entre el reactor de compartimento único y el de triple compartimento de la evolución con el tiempo de las concentraciones relativas de antimonio, bismuto y arsénico al aplicar una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En líneas generales, el empleo del reactor de compartimento único produce un empeoramiento en el proceso de electrodeposición de los tres elementos.

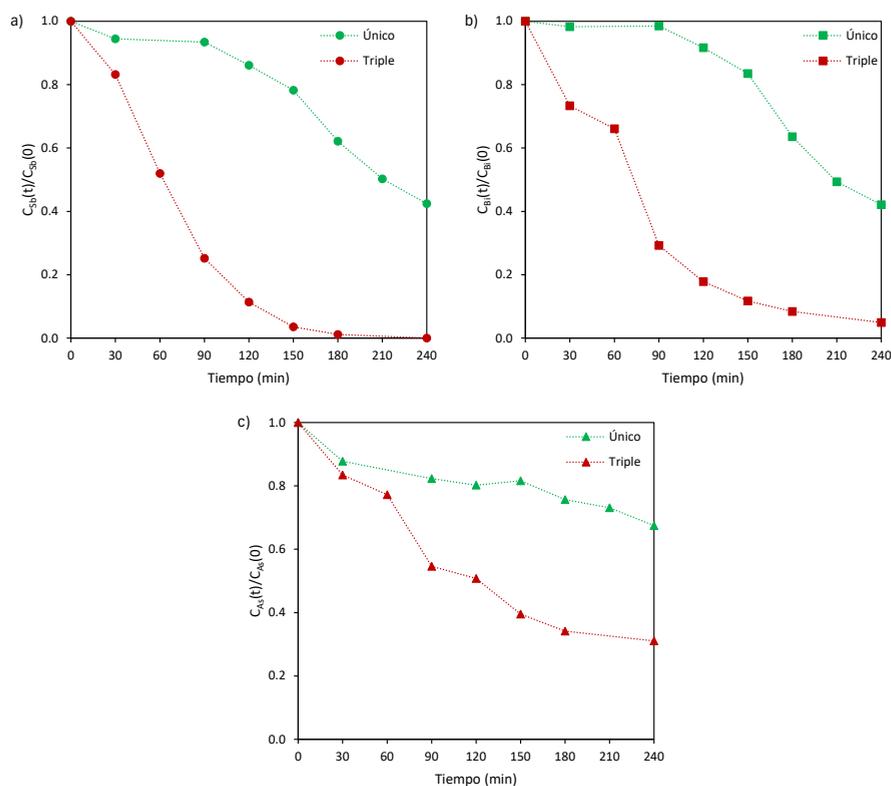


Fig. 5. 63. Evolución con el tiempo de la concentración relativa de antimonio (a), de bismuto (b) y de arsénico (c), a $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, empleando el reactor de compartimento único y el de triple compartimento, con una velocidad de agitación de 500 rpm.

En el Apartado 5.2, al comparar los resultados obtenidos en las electrodeposiciones empleando el reactor de compartimento único y el de doble compartimento con la disolución sintética (Fig. 5. 31), se comprobó que la influencia de la HER y la consecuente redisolución del depósito por el cloro generado era relevante solo a la mayor densidad de corriente aplicada, $-2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Adicionalmente, en el Apartado 5.3 se concluyó que con una mayor concentración de Sb en la disolución y a densidades de corriente aplicadas notablemente mayores ($-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la principal reacción que tiene lugar durante la electrodeposición es la HER. Por consiguiente, en los

resultados presentados en la Fig. 5. 63, se corrobora que con mayores concentraciones de Sb y a elevadas densidades de corriente aplicadas, la influencia de la HER y el cloro generado influyen de manera negativa en la electrodeposición de los elementos.

5.4.3.3. ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE

Una vez analizado el efecto de la densidad de corriente y del tipo de reactor empleado en las electrodeposiciones, se ha estudiado la eficiencia de corriente de cada uno de los ensayos realizados. En la Fig. 5. 64 se muestran las eficiencias de corriente totales, calculadas como la suma de las eficiencias de corriente de los tres elementos ($\Phi_{Sb} + \Phi_{Bi} + \Phi_{As}$); y en la Fig. 5. 65 se han representado las eficiencias de corriente de cada uno de los elementos.

En cuanto a la eficiencia de corriente total (Fig. 5. 64), los valores más elevados se obtuvieron en el ensayo realizado a $-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con el reactor de triple compartimento; no obstante, la eficiencia decrece abruptamente con el tiempo. Estos valores son superiores a los obtenidos a $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, con el mismo reactor, a pesar de que al aplicar la densidad de corriente más elevada se depositó un mayor porcentaje de los tres elementos (Fig. 5. 62). Este resultado se debe a que las reacciones secundarias son más relevantes al aplicar $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y, por lo tanto, gran parte de la densidad de corriente aplicada no se emplea solo en la reducción de los elementos si no también en la HER, disminuyendo así el valor de la eficiencia. Para $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, con ambos reactores, se observa un descenso más gradual de la eficiencia, debido a que las reacciones secundarias ocurren desde el inicio de los ensayos. Con el reactor de compartimento único, los valores de la eficiencia prácticamente se estabilizan en torno al 15 %.

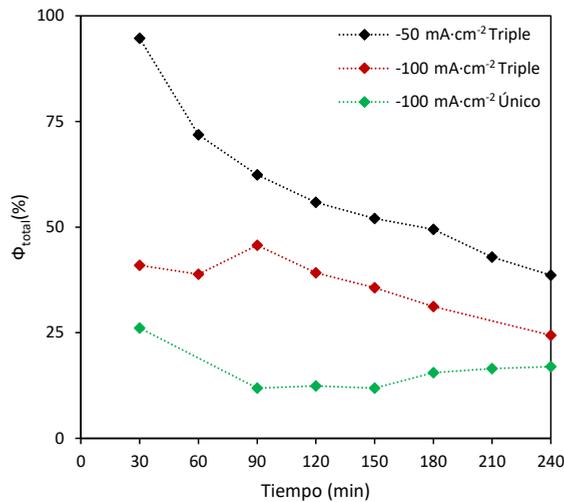


Fig. 5. 64. Evolución de la eficiencia de corriente total a las densidades de corriente aplicadas de -50 y $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ empleando el reactor de triple compartimento, y a $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con el reactor de compartimento único.

Respecto a la evolución de la eficiencia de corriente para cada uno de los elementos (Fig. 5. 65), la tendencia es similar a la de la eficiencia total, obteniéndose mayores valores en el ensayo a $-50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con el reactor de triple compartimento. Para el Sb (Fig. 5. 65. a), la eficiencia de corriente decrece con el tiempo al emplear el reactor de triple compartimento; en cambio, este parámetro se mantiene prácticamente constante con el tiempo con el reactor de compartimento único. Los valores de eficiencia del Bi (Fig. 5. 65. b) muestran una tendencia constante con el tiempo. Además, estos valores son muy inferiores a los de Sb y As, porque la concentración de bismuto en la disolución es bastante inferior a la de los otros dos elementos, sobre todo si se compara con la de antimonio (12.61 mM de Bi y 188.81 mM de Sb). La eficiencia de corriente obtenida para el As (Fig. 5. 65. c) alcanza un máximo a los 30 minutos y después decrece y se mantiene prácticamente estable durante las 2 horas finales.

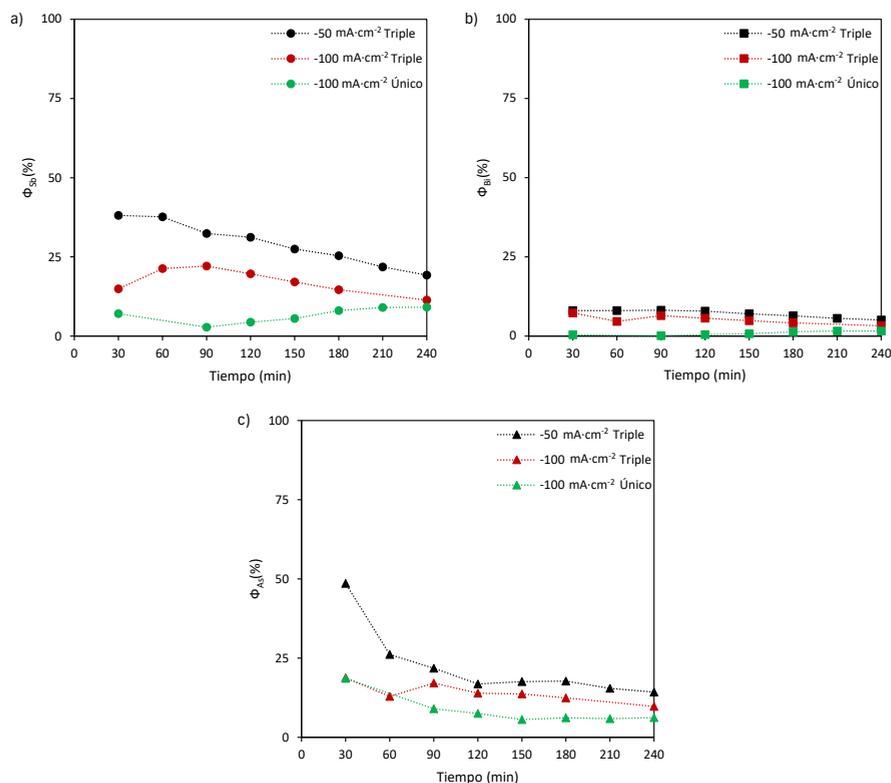


Fig. 5. 65. Evolución de la eficiencia de corriente de antimonio (a), de bismuto (b) y de arsénico (c) a las densidades de corriente aplicadas de -50 y -100 mA·cm⁻² empleando el reactor de triple compartimento, y a -100 mA·cm⁻² con el reactor de compartimento único.

5.4.4. CONCLUSIONES

Con el objetivo de utilizar la técnica de la electrodeposición para la recuperación del HCl presente en un efluente real resultante del proceso de regeneración de las resinas de intercambio iónico en un subproceso del electro-refinado del cobre, se han llevado a cabo diferentes estudios: caracterización electroquímica de la disolución, ensayos de electrodeposición de corta y larga duración, y el análisis superficial y

morfológico de los depósitos obtenidos en las electrodeposiciones de corta duración.

La caracterización electroquímica del efluente real ha permitido detectar cuatro picos de reducción localizados a los siguientes potenciales: +0.30, -0.20, -0.34 y -0.50 $V_{Ag/AgCl}$. El primero de ellos está relacionado con la reducción de Cu(II) a Cu(I); el segundo, con la reducción de As(III) a As metálico; el tercero, está asociado principalmente a la deposición de Sb y Bi en forma de aleación; y, el cuarto, a la reducción del Cu(I) a Cu metálico.

El voltamograma lineal realizado de forma previa a los ensayos de electrodeposición de corta duración muestra tres ondas de reducción análogas a los picos de reducción detectados en condiciones estáticas a potenciales más catódicos. Las electrodeposiciones se han llevado a cabo a los tres potenciales correspondientes a las ondas observadas, para verificar las suposiciones previas acerca de las reacciones de reducción que tienen lugar en cada uno de los picos. La composición de los depósitos ratifica que en los potenciales estudiados tiene lugar la reacción As(III)/As metálico, la reducción de Sb y Bi y la deposición del Cu(I) en forma metálica sobre el cátodo. Por último, la reducción del resto de elementos presentes en la disolución (Fe, Ni, Zn, Cd, Pb) no ocurre de forma significativa en los potenciales estudiados.

De la composición de los depósitos también es posible deducir que sería posible obtener un depósito con una elevada riqueza en Sb trabajando al menor potencial de electrodo estudiado, -0.25 $V_{Ag/AgCl}$.

Los resultados obtenidos en los ensayos de electrodeposición de larga duración, empleando el reactor de triple compartimento, muestran que no es posible recuperar el HCl concentrándolo de forma significativa en el compartimento central como se había planteado. Sin embargo, sí es posible recuperar parte de los elementos presentes en el electrolito de HCl, depositando sobre el cátodo el antimonio, bismuto y arsénico presentes en la disolución. Para este objetivo sería necesario aplicar una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y prolongar la duración de los ensayos de electrodeposición debido a que tras 4 horas no se alcanza la recuperación

total del As presente en la disolución. Otra posible solución sería aplicar densidades de corriente más bajas, pero aumentar todavía más la duración, para mejorar la eficiencia del proceso.

El ensayo de electrodeposición de larga duración realizado con el reactor de compartimento único ha puesto de manifiesto la necesidad de emplear un reactor compartimentado al aplicar esta técnica para el tratamiento del efluente real que impida el contacto del cloro formado en el ánodo con los depósitos formados en el cátodo.

5.5. USO DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

Alternativamente al empleo de HCl como regenerante de las resinas de intercambio iónico, se ha estudiado la posibilidad de utilizar un disolvente eutéctico profundo. Como se comentó en el Capítulo 4, se ha optado por la oxalina, que se trata de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina (ChCl) y ácido oxálico, en relación molar 1:1. Dado que el antimonio es el elemento mayoritario presente en el efluente real, en primer lugar, se ha analizado la solubilidad del antimonio en la oxalina, así como, la viscosidad de esta. Posteriormente, se ha caracterizado electroquímicamente tanto el disolvente como el disolvente con distintas concentraciones de antimonio. La caracterización electroquímica se ha llevado a cabo empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, debido a que es necesario mantener una temperatura mínima constante de 60 °C para poder trabajar con el disolvente. Por último, se ha efectuado una comparación del comportamiento electroquímico del sistema con el del HCl.

5.5.1. SOLUBILIDAD DEL ANTIMONIO EN OXALINA

La concentración de antimonio que es posible disolver en el disolvente eutéctico estudiado es de 100 mM. Al añadir una concentración superior de antimonio a la mezcla, esta deja de ser homogénea y translúcida (Fig. 5. 66), lo que indica que se ha superado la capacidad de disolución del disolvente. No obstante, se ha de destacar que la concentración de antimonio que se puede disolver en el electrolito eutéctico es cinco veces mayor que la que admite el electrolito de HCl 6 M (20 mM de Sb).

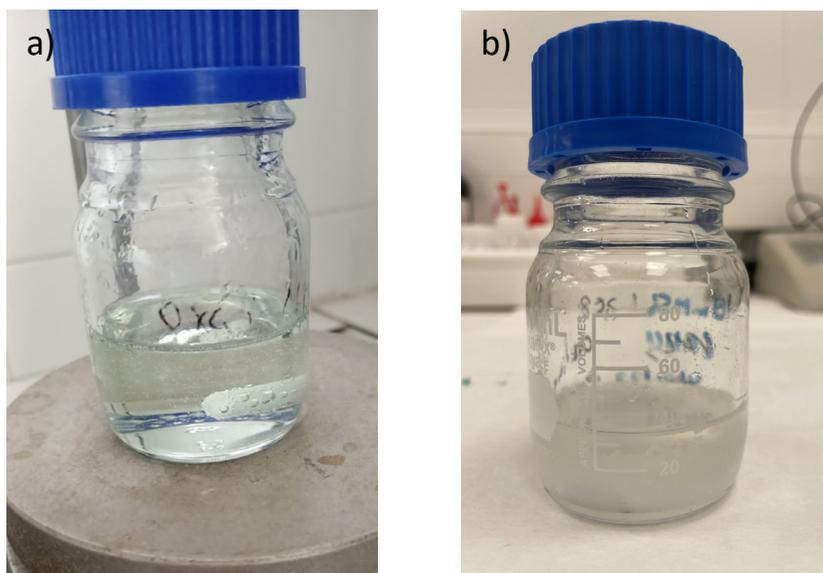


Fig. 5. 66. Fotografías de disoluciones de oxalina con Sb 100 mM (a) y oxalina con una concentración superior a 100 mM de Sb (b).

5.5.2. VISCOSIDAD

En la Fig. 5. 67 se muestran los valores de viscosidad de la oxalina y de la mezcla de esta con Sb 100 mM medidos a diferentes temperaturas. Los valores se han obtenido con ayuda de un viscosímetro (Fig. 4. 14) y se han calculado a partir de la Ec. 4. 32. Si se analiza la influencia de la temperatura sobre la viscosidad, tanto para el disolvente como para la mezcla se observa una disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura. Este comportamiento respecto a la temperatura ha sido observado por otros autores [49]. Si se comparan los valores del disolvente y los obtenidos para la mezcla, se observa que la viscosidad del disolvente disminuye si contiene antimonio. Este hecho es ventajoso para la aplicación que se plantea pues, en el proceso de regeneración de las resinas, el disolvente irá acumulando antimonio a su paso por las columnas de intercambio iónico y como consecuencia se producirá una disminución en el valor de la viscosidad que facilitará dicho proceso, disminuyendo la pérdida de carga a través de las columnas.

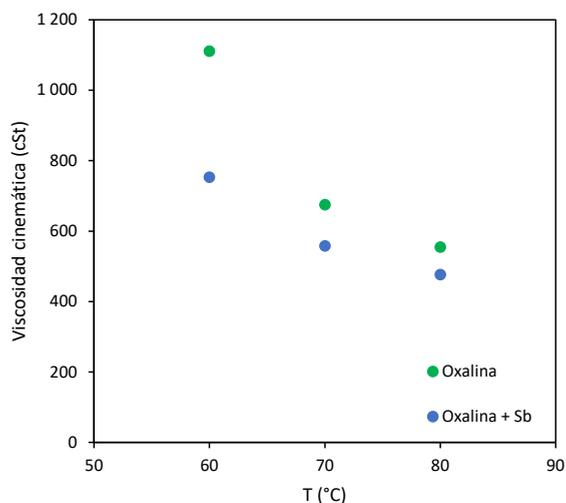


Fig. 5. 67. Viscosidad de la oxalina y de la mezcla de oxalina con Sb 100 mM medida a 60, 70 y 80 °C.

5.5.3. ESTUDIO VOLTAMÉTRICO

En primer lugar, se han llevado a cabo voltametrías cíclicas con el disolvente, sin presencia de antimonio, con el objetivo de caracterizar electroquímicamente el electrolito. Las voltametrías se han llevado a cabo en la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora y con un cátodo de platino (Fig. 4. 15). En la Fig. 5. 68 se muestran los voltamogramas del disolvente obtenidos a diferentes temperaturas. Respecto al efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica de la oxalina, se observa que al aumentar la temperatura de operación la reacción de reducción del medio comienza a ser relevante a potenciales menos catódicos ($-0.5 V_{Ag/AgCl}$ a 60 °C y $-0.4_{Ag/AgCl}$ a 80 °C); y, análogamente, la reacción de oxidación predomina a potenciales menos anódicos ($+1.0_{Ag/AgCl}$ a 60 °C y $+0.9_{Ag/AgCl}$ a 80 °C). La disminución de la ventana electroquímica, es decir, del rango de potencial entre las reacciones de reducción y oxidación del medio, con el aumento de la temperatura es una característica típica de los disolventes eutécticos [50].

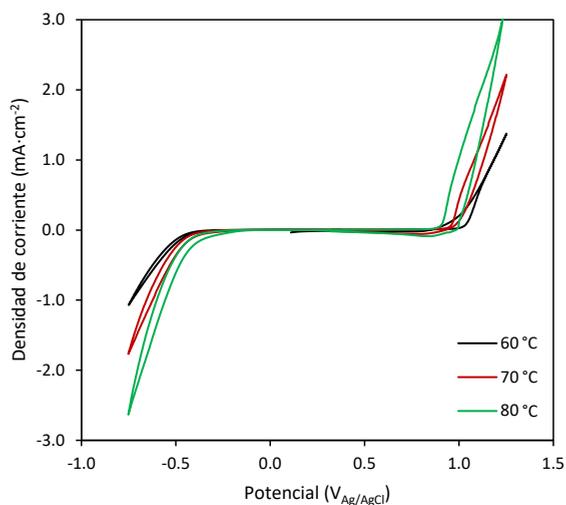


Fig. 5. 68. Voltamogramas cíclicos obtenidos con una disolución de oxalina a diferentes temperaturas, empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con un electrodo de trabajo de Pt, y a una velocidad de agitación de 50 rpm.

La Fig. 5. 69 muestra dos voltamogramas obtenidos con oxalina con y sin presencia de Sb. Al analizar el voltamograma de la disolución con Sb, se observan dos ondas que no aparecen en el voltamograma de la oxalina. La onda de reducción, detectada a un potencial de $+0.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, podría corresponder a la reducción del Sb(III) a Sb metálico. En el barrido anódico, se observa una onda de oxidación que comienza aproximadamente a $+0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y se solapa con la evolución del medio a $+1.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Esta onda correspondería a la oxidación del Sb que previamente se ha depositado en el barrido catódico. En estos voltamogramas, también se observa que la evolución de reducción del medio comienza a potenciales menos catódicos cuando hay antimonio en la disolución.

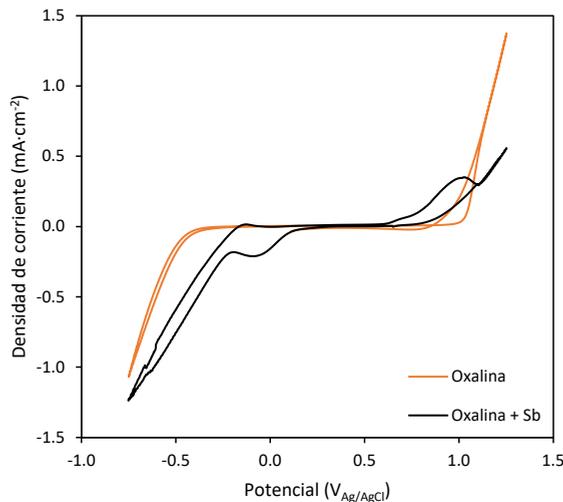


Fig. 5. 69. Voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de oxalina pura y oxalina con Sb 2.5 mM, empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a una temperatura de 60 °C, velocidad de barrido de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con un electrodo de trabajo de Pt, y a una velocidad de agitación de 50 rpm.

Con el objetivo de verificar si las ondas observadas en la Fig. 5. 69 corresponden al antimonio, se han realizado voltametrías cíclicas a diferentes concentraciones de Sb (Fig. 5. 70). Si se analizan estos voltamogramas desde el OCP siguiendo el barrido catódico, cuando se aumenta la concentración a 10 y 20 mM se observa que la onda de reducción observado con Sb 2.5 mM se desdobra en dos picos: C1 (+0.10 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) y C2 (-0.10 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Por lo tanto, para las concentraciones más elevadas de Sb se observan dos procesos de reducción, el pico C1 que puede deberse a un proceso de deposición del Sb previo al potencial de equilibrio, que se conoce como deposición a subpotencial o UPD (*Under Potential Deposition*) [51]; y, el pico C2, que correspondería a la reducción en masa del Sb(III) a Sb metálico. Adicionalmente, a potenciales más catódicos que -0.30 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, tiene lugar la reacción de evolución del hidrógeno y, posiblemente, también ocurre simultáneamente la reducción del catión colina (N, N, N-trimetiletanolamónio) [52].

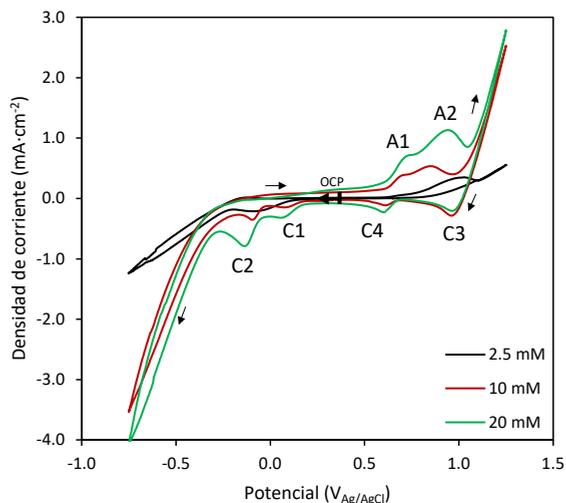


Fig. 5. 70. Voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de oxalina y Sb a diferentes concentraciones, 2.5, 10 y 20 mM, empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a una temperatura de 60 °C, velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹, con un electrodo de trabajo de Pt, y a una velocidad de agitación de 50 rpm.

En el barrido anódico, se observa un comportamiento similar de la onda de oxidación al mostrado por la onda de reducción, es decir, al aumentar la concentración de antimonio esta se desdobla en dos picos: A1 (+0.70 V_{Ag/AgCl}) y A2 (+0.97 V_{Ag/AgCl}). El pico A1 puede corresponderse a la oxidación del Sb metálico, que previamente se había depositado en el barrido catódico, a Sb(III). El pico A2 puede estar relacionado con la oxidación de Sb(III) a Sb(V). El fuerte aumento en la densidad de corriente que se observa a potenciales superiores a +1.0 V_{Ag/AgCl}, corresponde a la oxidación de los iones cloruro (Ec. 5. 4) [53].

Además de los picos de reducción, C1 y C2, se observan dos picos de reducción a potenciales más positivos, C3 (+0.98 V_{Ag/AgCl}) y C4 (+0.61 V_{Ag/AgCl}). El pico C3 se asocia a la reducción del cloro, mientras que el pico C4 está relacionado con el Sb y podría deberse a la reacción de reducción del Sb(V) a

Sb(III). La relación del pico C4 con el Sb está justificada debido a que al aumentar la concentración de Sb de 10 a 20 mM se produce un incremento en la densidad de corriente del pico, al igual que ocurre con los picos C1, C2, A1 y A2. Sin embargo, el pico C3 para la concentración de Sb de 2.5 mM no aparece, porque con dicha concentración la rama anódica de oxidación de cloruros es mucho menor.

Se ha estudiado, también, el efecto de la temperatura en las disoluciones con Sb. Para ello, se han realizado voltametrías a diferentes temperaturas, con concentraciones de Sb de 10 mM (Fig. 5. 71. a) y 20 mM (Fig. 5. 71. b). Para ambas concentraciones se observa una respuesta similar al aumentar la temperatura: la densidad de corriente de los picos aumenta, y además, los potenciales de los picos C1 y C2 se desplazan hacia valores menos catódicos; esta respuesta podría explicarse debido a que un aumento de la temperatura origina un incremento del valor del coeficiente de difusión del Sb(III), lo que es congruente con la disminución de la viscosidad [51]. Al aumentar la temperatura también se observa que la reacción de evolución del hidrógeno gana predominancia a potenciales menos catódicos. En cuanto al comportamiento de los picos anódicos, este es similar: el potencial de los picos A1 y A2 es ligeramente menos anódico a mayores temperaturas mientras que la densidad de corriente es mayor. Por último, cabe destacar que la densidad de corriente relacionada con la oxidación de cloruro a cloro aumenta de forma notable al aumentar la temperatura.

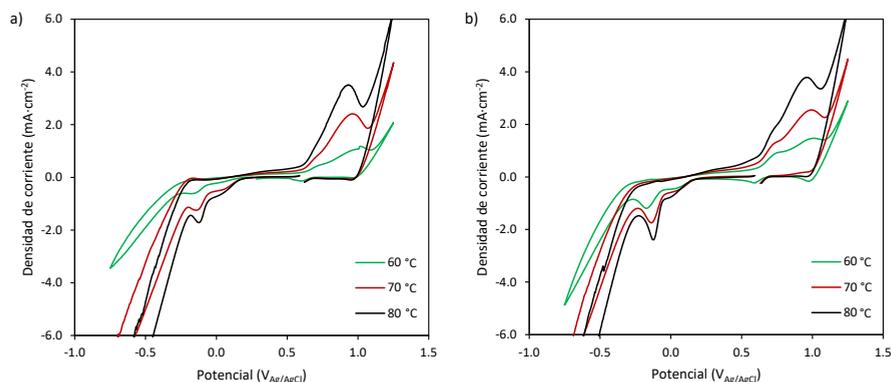


Fig. 5. 71. Voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de oxalina y Sb: 10 mM de Sb (a), y 20 mM de Sb (b), empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a diferentes temperaturas, velocidad de barrido de 20 $mV \cdot s^{-1}$, con un electrodo de trabajo de Pt, y a una velocidad de agitación de 50 rpm.

Para profundizar en el estudio del comportamiento electroquímico de la disolución de oxalina, se han realizado voltametrías cíclicas con oxalina y Sb 10 mM a diferentes velocidades de barrido (Fig. 5. 72. a). En estos voltamogramas se observa que, al aumentar la velocidad de barrido, el potencial de los picos de reducción, C1 y C2, se desplaza hacia potenciales más catódicos, a la vez que se incrementa su densidad de corriente (Fig. 5. 72. b). En el otro pico de reducción, C4 (Fig. 5. 72. c), se observa un comportamiento similar, siendo más evidente el desplazamiento del potencial del pico hacia valores más catódicos. Los picos de oxidación (A1 y A2) también aumentan su densidad de corriente con la velocidad de barrido y se desplazan hacia potenciales más anódicos. Debido al comportamiento observado al aumentar la velocidad de barrido, es decir, un incremento de las densidades de corriente y de la distancia entre los potenciales de los picos, se puede concluir que el proceso redox del Sb(III) en oxalina es casi-reversible [54].

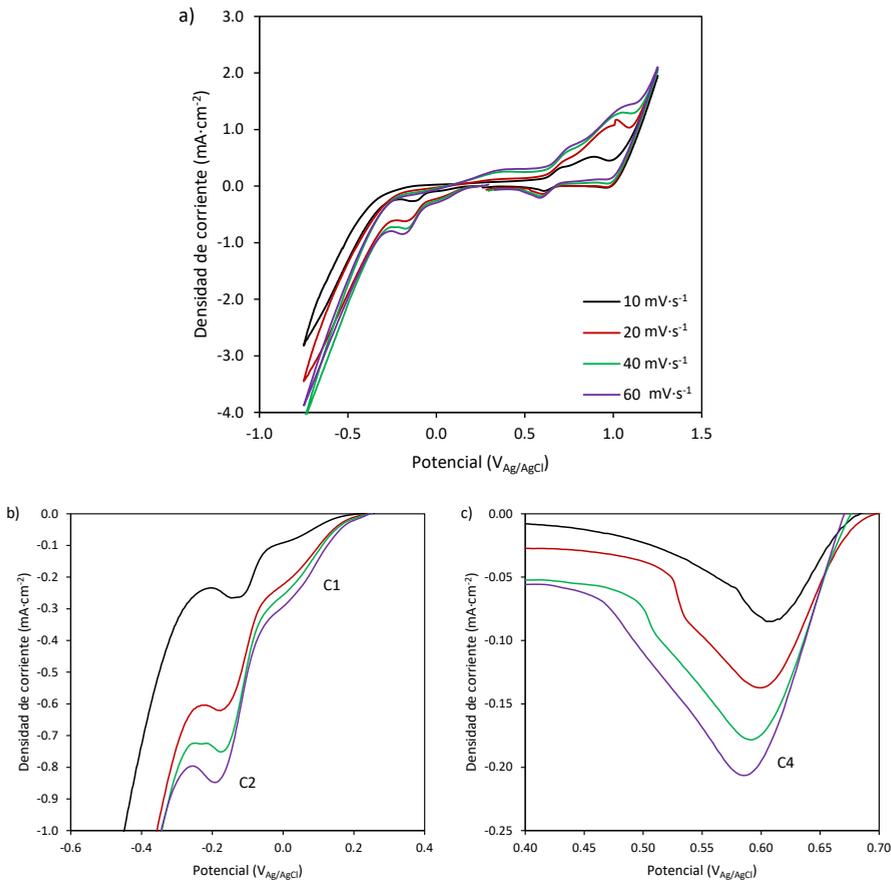


Fig. 5. 72. Voltamogramas cíclicos obtenidos con una disolución de oxalina y Sb 10 mM, empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a una temperatura de 60 °C, a diferentes velocidades de barrido, con un electrodo de trabajo de Pt, y a una velocidad de agitación de 50 rpm (a). Ampliaciones de los picos C1 y C2 (b) y del pico C4 (c).

5.5.3.1. COMPARACIÓN CON EL ELECTROLITO DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

Por último, es necesario realizar una comparación entre la oxalina y el electrolito de HCl 6 M. Para ello, en la Fig. 5. 73 se representan dos voltamogramas cíclicos: uno obtenido con la oxalina, y otro con HCl 6 M. Si se analiza el rango de potencial existente entre las reacciones de evolución del medio para ambos electrolitos, se observa que es superior para la oxalina,

extendiéndose aproximadamente entre -0.5 y $+1.0$ $V_{Ag/AgCl}$; mientras que para el HCl este rango se encuentra entre -0.25 y $+0.75$ $V_{Ag/AgCl}$. Este aumento de la ventana de potencial muestra una mejora electroquímica de la oxalina frente al electrolito de ácido clorhídrico, debido a que permite operar en un rango de potencial más amplio sin influencia de posibles reacciones secundarias.

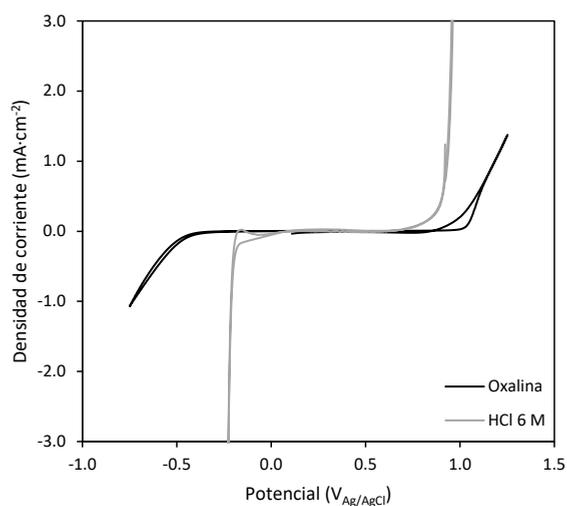


Fig. 5. 73. Voltamogramas cíclicos con obtenidos con una disolución de oxalina y una de HCl 6 M, empleando la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a una temperatura de 60 °C, velocidad de barrido de 20 $mV \cdot s^{-1}$, con un electrodo de trabajo de Pt, y a una velocidad de agitación de 50 rpm.

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de Sb en el electrolito de oxalina provoca que las reacciones de evolución del medio comiencen a potenciales menos catódicos y anódicos, es decir, actúa como activador. Este comportamiento es el contrario al que se observa con el electrolito de HCl ya que, tal y como se analizó en el Apartado 5.1, la presencia de Sb en la disolución desplaza las reacciones de evolución del medio a potenciales más catódicos y anódicos.

En la Fig. 5. 74 se muestran voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de Sb 10 mM en medio ácido clorhídrico y empleando oxalina como disolvente. Nótese que cada voltamograma se ha representado con una escala para poder distinguir los picos en ambos medios. Al comparar los voltamogramas registrados con ambos medios, se observa que el potencial de la reacción de reducción del Sb(III) varía en función del medio: en HCl tiene lugar a aproximadamente $-0.30 V_{Ag/AgCl}$, mientras que en oxalina ocurre a $-0.10 V_{Ag/AgCl}$. Respecto al potencial del pico de oxidación del Sb, la diferencia entre ambos electrolitos es más notable. El pico de oxidación de HCl se observa a potenciales negativos (aproximadamente $-0.15 V_{Ag/AgCl}$); mientras que este pico en la oxalina se detecta a potenciales positivos ($+1 V_{Ag/AgCl}$).

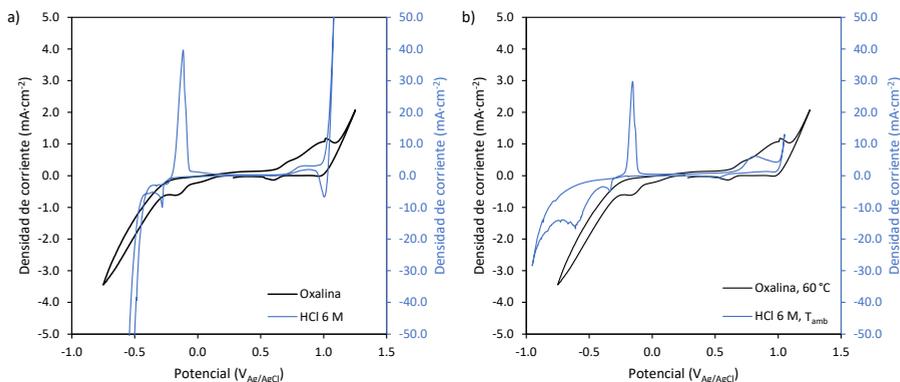


Fig. 5. 74. Voltamogramas cíclicos obtenidos con disoluciones de Sb 10 mM en diferentes electrolitos, oxalina, a una temperatura de 60 °C, y HCl 6 M: a una temperatura de 60 °C (a) y a temperatura ambiente (b). Se ha empleado la celda estándar de tres electrodos con camisa calefactora, a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con un electrodo de trabajo de Pt, y con una velocidad de agitación de 50 rpm.

Las densidades de corriente de los picos redox para el electrolito de ácido clorhídrico, tanto a 60 °C (Fig. 5. 74. a) como a temperatura ambiente (Fig. 5. 74. b), son del orden de cinco a diez veces superiores a las observadas en las ondas de la disolución de oxalina. Esta diferencia puede deberse a que la

oxalina presenta una mayor viscosidad en comparación con el ácido. Serían necesarios más ensayos para comprobar si la menor densidad de corriente de la onda de reducción observada en la oxalina se traduciría en electrodeposiciones del Sb más lentas y/o menos eficientes.

5.5.4. CONCLUSIONES

El objetivo del Apartado 5. 5 es estudiar un posible electrolito alternativo para emplear en el proceso de regeneración de las resinas de intercambio iónico, un subproceso del electro-refinado del cobre que actualmente emplea HCl 6 M, generando un consumo elevado de ácido, así como un efluente residual corrosivo. Como alternativa al tradicional electrolito ácido se plantea el empleo de un disolvente eutéctico profundo, en particular, de la oxalina, la cual se forma por la mezcla de cloruro de colina y ácido oxálico, dos compuestos orgánicos.

Para estudiar la viabilidad del empleo de la oxalina en el proceso planteado se han llevado a cabo varios análisis. En primer lugar, se ha comprobado la solubilidad del antimonio en este disolvente, ya que el antimonio es uno de los elementos mayoritario presente en el efluente real. Se ha obtenido un valor de solubilidad de Sb en oxalina de 100 mM, lo cual supone una clara ventaja en comparación con el electrolito tradicional de HCl 6 M (aproximadamente 20 mM). Posteriormente, se ha estudiado la viscosidad del disolvente. A pesar de que la oxalina presenta una elevada viscosidad, esta disminuye en presencia de Sb y cuando se aumenta la temperatura elevada de trabajo.

Por último, se ha realizado un estudio voltamétrico del disolvente en el que se ha analizado el efecto de la temperatura y de la concentración de Sb disuelta en el electrolito. Además, se ha realizado una comparación con el electrolito de HCl 6 M. Tras realizar el estudio voltamétrico se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La detección de dos picos de reducción consecutivos en el barrido catódico indica la posibilidad de que la reducción del Sb(III) a Sb metálico en la oxalina tenga lugar en dos etapas.
- El disolvente estudiado permite realizar electrodeposiciones en un rango de potencial más amplio que el ácido clorhídrico, disminuyendo así el efecto de posibles reacciones secundarias durante la electrodeposición.
- Los picos de reducción del antimonio en oxalina se diferencian claramente y presentan unas densidades de corriente muy inferiores a los observados en el electrolito ácido.

Tras el estudio presentado se puede concluir que la oxalina puede ser un disolvente prometedor para la sustitución del ácido clorhídrico en la regeneración de las resinas de intercambio iónico. El uso de este disolvente como regenerante también permitiría la recuperación del antimonio mediante electrodeposición. No obstante, sería necesario ampliar el estudio presentado investigando en profundidad el proceso de electrodeposición del antimonio en oxalina.

5.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.G. Yang, Y.T. Wu, A hydrometallurgical process for the separation and recovery of antimony, *Hydrometallurgy* 143 (2014) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.002>.
- [2] P.A. Riveros, J.E. Dutrizac, R. Lastra, A study of the ion exchange removal of antimony(III) and antimony(V) from copper electrolytes, *Canadian Metallurgical Quarterly* 47 (2008) 307–316. <https://doi.org/10.1179/cm.2008.47.3.307>.
- [3] V.A. Majidzade, P.H. Guliyev, A.S. Aliyev, M. Elrouby, D.B. Tagiyev, Electrochemical characterization and electrode kinetics for antimony electrodeposition from its oxychloride solution in the presence of tartaric acid, *J Mol Struct* 1136 (2017) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.082>.
- [4] B. Sebez, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, M. Veber, Functioning of antimony film electrode in acid media under cyclic and anodic stripping voltammetry conditions, *Anal Chim Acta* 785 (2013) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.051>.
- [5] N. Dubouis, A. Grimaud, The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors, *Chem Sci* 10 (2019) 9165–9181. <https://doi.org/10.1039/c9sc03831k>.
- [6] Y.C. Lam, A. V. Soudackov, Z.K. Goldsmith, S. Hammes-Schiffer, Theory of proton discharge on metal electrodes: electronically adiabatic model, *Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 12335–12345. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02148>.
- [7] A.S. Catranguiu, A. Cotârțea, A. Cojocaru, T. Vișan, Diffusion-controlled reduction of Sb^{3+} and Cu^{2+} to metals from ionic liquids containing choline chloride, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* 78 (2016) 13–26.

- [8] M. García-Gabaldón, J. Carrillo-Abad, E. Ortega-Navarro, V. Pérez-Herranz, Electrochemical study of a simulated spent pickling solution, *Int J Electrochem Sci* 6 (2011) 506–519. www.electrochemsci.org.
- [9] P. Kiekens, H. Verplaetse, E. Temmerman, Electrochemical study of the Sb(V)/Sb(III) couple on a glassy carbon rotating-disk electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 113 (1980) 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80024-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80024-6).
- [10] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, Comparative study of the electrochemical preparation of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ films, *Thin Solid Films* 483 (2005) 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.015>.
- [11] G. Senanayake, D.M. Muir, Speciation and reduction potentials of metal ions in concentrated chloride and sulfate solutions relevant to processing base metal sulfides, *Metallurgical Transactions B* 19 (1988) 37–45. <https://doi.org/10.1007/BF02666488>.
- [12] M. Metikoš-Huković, R. Babić, S. Omanović, Electrochemical kinetics of anodic layer formation and reduction on antimony and antimonial lead, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 374 (1994) 199–206. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03354-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03354-4).
- [13] Q. Wang, Y. Wang, Fundamental electrochemical behavior of antimony in alkaline solution, *Journal of Sustainable Metallurgy* 5 (2019) 606–616. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00253-7>.
- [14] S. Wei, M. Zhang, W. Han, Y. Yan, Y. Xue, M. Zhang, B. Zhang, Electrochemical behavior of antimony and electrodeposition of Mg-Li-Sb alloys from chloride melts, *Electrochim Acta* 56 (2011) 4159–4166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.104>.
- [15] W. Liu, T. Yang, Q. Zhou, D. Zhang, C. Lei, Electrodeposition of Sb(III) in alkaline solutions containing xylitol, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Ed.)* 22 (2012) 949–957. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61269-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61269-7).

- [16] M.E.H. Bergmann, A.S. Koparal, Electrochemical antimony removal from accumulator acid: Results from removal trials in laboratory cells, *J Hazard Mater* 196 (2011) 59–65. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.08.073>.
- [17] J. Bu, J. Ru, Z. Wang, Y. Hua, C. Xu, Y. Zhang, Y. Wang, Controllable preparation of antimony powders by electrodeposition in choline chloride-ethylene glycol, *Advanced Powder Technology* 30 (2019) 2859–2867. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.027>.
- [18] H. Ebe, M. Ueda, T. Ohtsuka, Electrodeposition of Sb, Bi, Te, and their alloys in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ molten salt, *Electrochim Acta* 53 (2007) 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.017>.
- [19] Y. Lin, P. Ning, Y. Cui, C. Zhang, M. Xu, P. Dong, Z. Zhou, Y. Zhang, Electrodeposition behaviour of antimony in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F-SbF}_3$ solutions, *Int J Electrochem Sci* 14 (2019) 4003–4019. <https://doi.org/10.20964/2019.03.33>.
- [20] H. Verplaetse, P. Kiekens, E. Temmerman, F. Verbeek, Catalytic influence of Cl^- , Br^- , I^- and SCN^- on the cyclic voltammetric behaviour of Sb(III), *Talanta* 28 (1981) 431–435. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(81\)80063-X](https://doi.org/10.1016/0039-9140(81)80063-X).
- [21] M.C. Martí-Calatayud, E. Dionís, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Antimony-doped tin dioxide ceramics used as standalone membrane electrodes in electrofiltration reactors enhance the oxidation of organic micropollutants, *J Clean Prod* 363 (2022) 132342. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.132342>.
- [22] A.C. Kasper, H.M. Veit, M. García-Gabaldón, V.P. Herranz, Electrochemical study of gold recovery from ammoniacal thiosulfate, simulating the PCBs leaching of mobile phones, *Electrochim Acta* 259 (2018) 500–509. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.161>.
- [23] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J.L. Guiñón, Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating

- solutions of the electroless plating of polymers Potentiostatic operation, *Sep Purif Technol* 45 (2005) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.03.008>.
- [24] J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Electrochemical recovery of zinc from the spent pickling baths coming from the hot dip galvanizing industry. Potentiostatic operation, *Sep Purif Technol* 81 (2011) 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.029>.
- [25] J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, Treatment of spent pickling baths coming from hot dip galvanizing by means of an electrochemical membrane reactor, *Desalination* 343 (2014) 38–47. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2013.11.040>.
- [26] V.R.C. Thanu, M. Jayakumar, Electrochemical recovery of antimony and bismuth from spent electrolytes, *Sep Purif Technol* 235 (2020) 116169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116169>.
- [27] J.C. Bazan, J.M. Bisang, Electrochemical removal of tin from dilute aqueous sulfate solutions using a rotating cylinder electrode of expanded metal, *J Appl Electrochem* 34 (2004) 501–506. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021894.86112.63>.
- [28] S.S. Kopal, R. Özgür, Ü.B. Öğütveren, H. Bergmann, Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition, *Sep Purif Technol* 37 (2004) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.001>.
- [29] J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Recovery of zinc from spent pickling solutions using an electrochemical reactor in presence and absence of an anion-exchange membrane: Galvanostatic operation, *Sep Purif Technol* 98 (2012) 366–374. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.08.006>.
- [30] L. Xu, S. Tang, K. Wang, X. Ma, J. Niu, Insights into the degradation and detoxication mechanisms of aqueous capecitabine in

- electrochemical oxidation process, *Chemosphere* 241 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125058>.
- [31] B.N. Grgur, D.Ž. Mijin, A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions, *Appl Catal B* 147 (2014) 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.028>.
- [32] E. Hmani, Y. Samet, R. Abdelhédi, Electrochemical degradation of auramine-O dye at boron-doped diamond and lead dioxide electrodes, *Diam Relat Mater* 30 (2012) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.08.003>.
- [33] J. Zambrano, B. Min, Electrochemical treatment of leachate containing highly concentrated phenol and ammonia using a Pt/Ti anode at different current densities, *Environ Technol Innov* 18 (2020) 100632. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.100632>.
- [34] Y. Samet, L. Agengui, R. Abdelhédi, Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.060>.
- [35] F. Escalona-Durán, D. Ribeiro da Silva, C.A. Martínez-Huitle, P. Villegas-Guzman, The synergic persulfate-sodium dodecyl sulfate effect during the electro-oxidation of caffeine using active and non-active anodes, *Chemosphere* 253 (2020) 126599. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126599>.
- [36] S.A. Awe, J.E. Sundkvist, N.J. Bolin, Å. Sandström, Process flowsheet development for recovering antimony from Sb-bearing copper concentrates, *Miner Eng* 49 (2013) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.026>.
- [37] F. Besse, C. Boulanger, J.M. Lecuire, Preparation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ films by electrodeposition, *J Appl Electrochem* 30 (2000) 385–392. <https://doi.org/10.1023/A:1003990327662>.

- [38] J. Schoenleber, N. Stein, C. Boulanger, Influence of tartaric acid on diffusion coefficients of Bi^{III}, Sb^{III}, Te^{IV} in aqueous medium: Application of electrodeposition of thermoelectric films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 724 (2014) 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.04.004>.
- [39] D.J. Suárez, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery, *ChemSusChem* 7 (2014) 914–918. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301045>.
- [40] M.S. Martín-González, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, Insights into the electrodeposition of Bi₂Te₃, *J Electrochem Soc* 149 (2002) C546. <https://doi.org/10.1149/1.1509459>.
- [41] K.S. Barros, V.S. Vielmo, B.G. Moreno, G. Riveros, G. Cifuentes, A.M. Bernardes, Chemical composition data of the main stages of copper production from sulfide minerals in Chile: A review to assist circular economy studies, *Minerals* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/min12020250>.
- [42] N. Benabdallah, D. Luo, M. Hadj Youcef, J. Lopez, M. Fernández de Labastida, A.M. Sastre, C.A. Valderrama, J.L. Cortina, Increasing the circularity of the copper metallurgical industry: Recovery of Sb(III) and Bi(III) from hydrochloric solutions by integration of solvating organophosphorous extractants and selective precipitation, *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139811>.
- [43] M. Martín-González, A.L. Prieto, M.S. Knox, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, Electrodeposition of Bi_{1-x}Sb_x films and 200-nm wire arrays from a nonaqueous solvent, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 1676–1681. <https://doi.org/10.1021/cm021027f>.
- [44] L. Hernández-Pérez, J. Carrillo-Abad, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz, M.T. Montañés, M.C. Martí-Calatayud, Voltammetric and electrodeposition study for the recovery of antimony from effluents

- generated in the copper electrorefining process, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 109139. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.109139>.
- [45] Y. xiang SHU, H. zhen CAO, H. bin ZHANG, S. hang XU, G. ya HOU, Y. ping TANG, G. qu ZHENG, Composition and structure of arsenic–antimony alloy electrodeposited from acidic chloride solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 31 (2021) 2861–2870. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65699-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65699-6).
- [46] L.K. Wu, Y.Y. Li, H.Z. Cao, G.Q. Zheng, Copper-promoted cementation of antimony in hydrochloric acid system: A green protocol, *J Hazard Mater* 299 (2015) 520–528. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.053>.
- [47] S. Yu, H. Qian, J. Liao, J. Dong, L. Yu, C. Liu, J. Shen, Proton blockage PVDF-co-HFP-based anion exchange membrane for sulfuric acid recovery in electrodialysis, *J Memb Sci* 653 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120510>.
- [48] L. Wang, Z. Li, Z. Xu, F. Zhang, J.E. Efome, N. Li, Proton blockage membrane with tertiary amine groups for concentration of sulfonic acid in electrodialysis, *J Memb Sci* 555 (2018) 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.011>.
- [49] F.S. Mjalli, J. Naser, Viscosity model for choline chloride-based deep eutectic solvents, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 10 (2015) 273–281. <https://doi.org/10.1002/apj.1873>.
- [50] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem Rev* 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [51] N.G. Sousa, R. V. de Oliveira, A.A.C. Alcanfor, F.X. Feitosa, H.B. de Sant’Ana, W. Schwarzacher, P. de Lima-Neto, N.K.V. Monteiro, A.N. Correia, Modelling approach applied to SnIn coatings from choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent, *J Mol Liq* 390 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122973>.

-
- [52] C. Agapescu, A. Cojocaru, F. Golgovici, A.C. Manea, A. Cotarta, Electrochemical Studies of BiTeSe Films Deposition from Ionic Liquids Based on Choline Chloride with Ethylene Glycol, Malonic Acid or Oxalic Acid, 2012. <http://www.revistadechimie.ro>.
- [53] C. Agapescu, A. Cojocaru, A. Cotarta, T. Visan, Electrodeposition of bismuth, tellurium, and bismuth telluride thin films from choline chloride-oxalic acid ionic liquid, *J Appl Electrochem* 43 (2013) 309–321. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0487-0>.
- [54] K. Liu, M. Wang, Q. Zhang, S. Dutta, T. Zheng, M. Valix, D.C.W. Tsang, Negative-carbon recycling of copper from waste as secondary resources using deep eutectic solvents, *J Hazard Mater* 465 (2024) 133258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133258>.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En este capítulo final se detallan las principales conclusiones obtenidas en la Tesis Doctoral; estas se han dividido en cada uno de los apartados del Capítulo 5.

6.1. CONCLUSIONES

A lo largo del presente trabajo, se ha analizado la viabilidad de utilizar un efluente residual proveniente de la etapa final del electro-refinado del cobre como fuente secundaria para la obtención de antimonio. Con el estudio realizado y su posterior aplicación a la industria se contribuye, en mayor medida, al Objetivo de Desarrollo Sostenible 12 sobre producción y consumo responsables. Llevando a cabo una producción sostenible de antimonio, mediante su obtención de una fuente secundaria, se reduciría el impacto que supone su producción primaria sobre el medio ambiente. Además, debido a la limitada disponibilidad de minerales de antimonio, el aprovechamiento de una fuente secundaria reduciría el riesgo de suministro de este elemento y su consiguiente impacto negativo sobre la economía. En cuanto a la metalurgia del cobre, la posibilidad de tratar el efluente problema mediante la técnica de electrodeposición permite purificar el electrolito ácido para su reutilización en el proceso y, por lo tanto, reducir la cantidad de residuos generados, así como el consumo de productos químicos durante el proceso de producción.

A continuación, se presentan las conclusiones fundamentales obtenidas en cada uno de los apartados del Capítulo 5.

6.1.1. ESTUDIO VOLTAMÉTRICO Y DE ELECTRODEPOSICIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE ANTIMONIO

La caracterización electroquímica de la disolución problema de partida compuesta por antimonio y ácido clorhídrico altamente concentrado ha conducido a las siguientes conclusiones:

- Las reacciones redox que tienen lugar en el sistema estudiado son: $\text{Sb(III)/Sb metálico}$, Sb(III)/Sb(V) , Cl^-/Cl_2 y H^+/H_2 .
- La presencia de antimonio en el electrolito de ácido clorhídrico provoca un sobrepotencial para la reacción de evolución del hidrógeno.

- En cuanto a la concentración de ácido clorhídrico en el electrolito, un aumento de esta provoca dos efectos: la reacción de reducción del antimonio trivalente a antimonio metálico tiene lugar a potenciales más catódicos; y, la densidad de corriente de este pico aumenta. Debido al aumento en la densidad de corriente del pico de reducción, se concluye que un aumento de la concentración de HCl mejora la deposición de Sb.
- El proceso de reducción del Sb(III) a Sb metálico está controlado por la transferencia de materia, es decir, por la velocidad con la que se aporta el antimonio disuelto desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo.

El análisis morfológico y estructural de los depósitos obtenidos en las electrodeposiciones de corta duración con la disolución problema de partida ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- El aumento del potencial (a valores más catódicos) o de la densidad de corriente aplicada conlleva velocidades más elevadas de deposición y como consecuencia se obtienen depósitos con tamaño de grano más pequeño y de tipo dendrítico. A valores muy elevados de potencial y corriente, se obtienen estructuras frágiles y poco adherentes debido a que la principal reacción que ocurre en estas condiciones es la correspondiente a la evolución del hidrógeno. Como consecuencia, las burbujas generadas dificultan la deposición del antimonio metálico, además de provocar la erosión e incluso el desprendimiento de los depósitos.
- Si se trabaja bajo condiciones hidrodinámicas se mejora la transferencia de materia y, como consecuencia de ello, se alcanzan mayores densidades de corriente. No obstante, a pesar de la mejora que supone una velocidad de deposición mayor, superar la densidad de corriente límite resulta en la obtención de depósitos frágiles y porosos.

6.1.2. INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA RECUPERACIÓN DE ANTIMONIO POR ELECTRODEPOSICIÓN

Del estudio voltamétrico realizado previamente a los ensayos de electrodeposición de larga duración se remarcan las siguientes conclusiones:

- Los voltamogramas cíclicos llevados a cabo bajo condiciones hidrodinámicas permiten detectar la onda de reducción del Sb(III) a Sb metálico, así como su correspondiente pico de oxidación. Al comparar disoluciones de HCl 1.5 y 6 M se verifica que mayores concentraciones de ácido benefician la deposición del Sb.
- Se ha determinado la densidad de corriente límite del sistema, es decir, la velocidad máxima de aporte de antimonio disuelto a la superficie del electrodo. Un aumento de la concentración de antimonio en la disolución, así como de la velocidad de agitación del sistema, supone un incremento de la densidad de corriente límite.

Los experimentos de electrodeposición de larga duración han permitido deducir los siguientes resultados principales:

- Las electrodeposiciones llevadas a cabo en modo potencioestático muestran cómo a medida que se aplican potenciales más catódicos empeora la deposición de Sb. Este comportamiento se debe a que, al aumentar el potencial aplicado, la reacción de evolución del hidrógeno gana relevancia y compite con la deposición de Sb. Además, las burbujas de hidrógeno pueden causar el desprendimiento de los depósitos, como se concluyó en el Apartado 5.1. Adicionalmente, debido a que la formación de cloro gas tiene lugar en el ánodo, este cloro puede causar la redisolución de los depósitos de Sb desprendidos. Estas dos reacciones secundarias son las causantes del empeoramiento de los resultados de la electrodeposición al aumentar el potencial aplicado.
- Los ensayos en modo galvanostático, con la disolución problema de partida, evidencian que un aumento en la densidad de corriente

aplicada acelera la recuperación del Sb por electrodeposición, pero solo hasta alcanzar el valor de la densidad de corriente límite. Para los valores de densidad de corriente aplicada superiores a la límite, se produce una ralentización de la deposición de Sb, es decir, la recuperación de Sb empeora con el aumento de la densidad de corriente aplicada.

- Cuando se trabaja a densidades de corriente por debajo de la límite, la electrodeposición no está limitada por el aporte de Sb desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo y, además, la influencia de la HER no es relevante. Bajo estas condiciones la evolución de la concentración relativa de Sb en la disolución disminuye de manera lineal, adaptándose a una cinética de pseudo orden cero. Debido a que la densidad de corriente límite varía en función de la concentración de Sb, transcurrido el tiempo crítico, se alcanza la limitación por transferencia de materia, y la concentración relativa disminuye de manera exponencial, según una cinética de pseudo orden uno.
- El aumento de la velocidad de agitación supone incrementar el valor de la densidad de corriente límite; como resultado, se obtiene una mayor recuperación de Sb para la velocidad de agitación más elevada, 950 rpm. Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente aplicada por encima del valor de la límite del sistema, la deposición de Sb empeora.
- La influencia sobre la electrodeposición de Sb de la reacción de evolución del hidrógeno es menos notable al aumentar la concentración de Sb en la disolución.
- A una densidad de corriente constante dada, la recuperación de Sb mejora si la disolución contiene HCl 6 M, en comparación con HCl 1.5 M.
- Se ha comprobado que el efecto negativo de la reacción de evolución del hidrógeno es relevante a densidades de corriente aplicadas superiores a la límite; además, también se puede concluir que la

redisolución de los depósitos desprendidos por la HER solo es significativa a la mayor densidad de corriente aplicada, $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

- Al aumentar el régimen convectivo es posible recuperar una mayor tasa de Sb al mismo tiempo que se aumenta la eficiencia de corriente y, por lo tanto, se reduce el consumo específico de energía.

6.1.3. SELECTIVIDAD DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN HACIA EL ANTIMONIO Y EL BISMUTO

Las principales conclusiones obtenidas del estudio voltamétrico de la disolución sintética de referencia con bismuto se detallan a continuación:

- La reducción de Sb y Bi en disoluciones en las que están presentes los dos metales tiene lugar en el mismo pico de reducción, en forma de aleación.
- La deposición de Bi comienza a potenciales más negativos que para el Sb o la mezcla de ambos y, además, presenta una densidad de corriente límite ligeramente superior.

Respecto a los resultados de las electrodeposiciones de larga duración con la disolución sintética de referencia con bismuto se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- No es posible recuperar de forma individual el Sb y el Bi trabajando en modo potencioestático.
- Al aumentar la densidad de corriente aplicada se produce una mayor deposición de los dos metales. Estos resultados muestran un cambio de tendencia respecto al aumento de densidad de corriente aplicada para la deposición de Sb con la presencia de Bi, pues en las electrodeposiciones con las disoluciones que solo contenían Sb se producía una deceleración de la deposición a mayores densidades de corriente.

- Por debajo de la densidad de corriente límite, se logra una deposición selectiva hacia el Sb. Al aplicar densidades de corriente por encima de la límite, el proceso deja de ser selectivo hacia el antimonio debido a que su deposición está limitada por la transferencia de materia, mientras que la cinética de la deposición de Bi se acelera. A estas densidades de corriente, los metales se recuperan en forma de aleación.
- Los valores de eficiencia de corriente ratifican el comportamiento observado con la evolución de la concentración relativa de los metales. El valor de este parámetro para el Sb disminuye al aumentar la densidad de corriente aplicada. Sin embargo, este parámetro aumenta con la densidad de corriente para el Bi, debido a que se ve favorecida su deposición.

Las principales conclusiones obtenidas del estudio voltamétrico y de las electrodeposiciones de larga duración en modo galvanostático al variar las relaciones de concentración entre antimonio y bismuto son las siguientes:

- Los voltamogramas cíclicos realizados con disoluciones con diferentes concentraciones de Sb y Bi muestran un aumento en la densidad de corriente de los picos cuando mayor es la proporción de Bi en la disolución.
- Para una densidad de corriente de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y diferentes fracciones molares de Sb en la disolución, la electrodeposición de Sb predomina sobre la de Bi. Si la disolución presenta una fracción molar de Sb de 0.8, se obtiene un valor de selectividad muy elevado, 0.9. Sin embargo, la selectividad de la deposición hacia Sb disminuye al aumentar la proporción de Bi en la disolución.
- A una densidad de corriente aplicada de $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, los resultados obtenidos muestran que el proceso no es selectivo a ningún metal, independientemente de su concentración relativa en la disolución.
- El análisis de los depósitos obtenidos a las dos densidades de corriente estudiadas y para dos relaciones de concentración de Sb y

Bi en la disolución (mayor proporción de Sb y mayor proporción de Bi), confirman las afirmaciones anteriores. La fracción molar de Sb en la disolución es un factor importante si se aplican densidades de corriente bajas, lo que reitera la relevancia de la transferencia de materia en el proceso de electrodeposición. Al aplicar densidades de corriente bajas se obtienen depósitos granulares y uniformes. A densidades de corriente más elevadas, se favorecen las reacciones que compiten con la deposición de Sb (la HER y la deposición de Bi), y se obtienen depósitos porosos y frágiles.

6.1.4. ELECTRODEPOSICIÓN CON UN EFLUENTE REAL

El efluente real ha sido estudiado mediante técnicas voltamétricas, y también se han realizado electrodeposiciones de corta y larga duración. Tras los diferentes ensayos se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Las reacciones redox que tienen lugar en el rango de potencial estudiado en las voltametrías cíclicas involucran a las especies de los elementos con mayor concentración en la disolución: antimonio, bismuto, arsénico y cobre. La reducción de Sb y Bi, y su consecuente oxidación, se detectan en el mismo pico para ambos elementos, igual que ocurría con la disolución sintética.
- En las deposiciones de corta duración en modo potencioestático se han observado diferentes comportamientos en función del elemento analizado. La concentración de Sb en el depósito disminuye al aplicar potenciales más catódicos, confirmando las conclusiones obtenidas con la disolución sintética: a mayores velocidades de deposición, predominan las reacciones que compiten con la deposición del Sb. El Bi recuperado se mantiene prácticamente constante al variar el potencial aplicado pero, a medida que el potencial aplicado es más catódico, el depósito contiene una mayor cantidad de As y Cu.
- No es posible concentrar de forma significativa el ácido clorhídrico en el compartimento central del reactor de triple compartimento

mediante el paso de cloruros del efluente a través de una membrana de intercambio aniónico.

- Es posible recuperar los metales disueltos en la disolución, tras las cuatro horas de ensayo. En concreto, se logra el agotamiento del Sb presente en la disolución y la recuperación del Bi es cercana al 100 %. Sin embargo, se necesitaría prolongar la duración de la electrodeposición para recuperar todo el As disuelto, debido a que su cinética de deposición es más lenta; el pico de reducción del arsénico presenta una baja densidad de corriente, en comparación con los otros elementos.
- Del estudio del efecto de las reacciones secundarias, HER y generación de cloro, sobre la electrodeposición con el efluente real se concluye lo siguiente: el desprendimiento de los depósitos y su consiguiente redisolución afectan notablemente a la electrodeposición debido a la elevada densidad de corriente aplicada. Por ello, para trabajar con el efluente real, es necesario evitar la formación de cloro en el ánodo empleando una configuración de reactor con compartimentos catódico y anódico separados.
- La eficiencia de corriente total obtenida con el reactor de triple compartimento disminuye al aumentar la densidad de corriente aplicada, debido a que se aumenta la importancia de la reacción de evolución del hidrógeno.

6.1.5. USO DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

Como alternativa al empleo de HCl como regenerante de las resinas de intercambio iónico se ha estudiado la posibilidad de reemplazarlo por un disolvente eutéctico profundo, la oxalina. A continuación, se enumeran las principales conclusiones obtenidas del estudio presentado:

- La solubilidad de Sb(III) en la oxalina es de aproximadamente 100 mM, un valor superior al del HCl 6 M, donde es 20 mM.

- La viscosidad del disolvente es mayor que la del HCl, pero disminuye con la temperatura y al contener Sb. Aun así, es necesario trabajar a una temperatura mínima de 60 °C.
- Las voltametrías cíclicas de la oxalina muestran una ventana de potencial más amplia que la del electrolito de ácido clorhídrico, lo que supone una ventaja para la electrodeposición. Sin embargo, esta ventana se ve reducida al aumentar la temperatura.
- La reducción del Sb(III) en la oxalina tiene lugar en dos ondas, localizadas a +0.10 y -0.10 $V_{Ag/AgCl}$. Al aumentar la temperatura de trabajo se favorece la reducción del Sb, incrementando la densidad de corriente de las ondas y desplazando su potencial hacia valores menos catódicos. Si se compara con el electrolito ácido, la reducción de Sb tiene lugar a potenciales más catódicos en HCl y se obtienen densidades de corriente de pico mucho más elevadas.

En general, la electrodeposición se ha mostrado como una técnica factible para la recuperación del Sb y la purificación del HCl, permitiendo lograr los objetivos planteados. No obstante, se han identificado diversas complicaciones que es necesario solventar para la correcta aplicación de esta técnica. Estas dificultades están relacionadas con las reacciones secundarias y la selectividad del proceso. Cabe también destacar los inconvenientes de trabajar con disoluciones tan agresivas. Algunos de estos inconvenientes se pueden mitigar con el uso de reactores electroquímicos de compartimentos separados y/o con un control adecuado de las condiciones de operación, como el potencial o la corriente aplicados o las condiciones hidrodinámicas. También existe la posibilidad de buscar disolventes alternativos en los cuales las desventajas de los ácidos inorgánicos concentrados no estén presentes, por ejemplo, los disolventes eutécticos profundos.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA