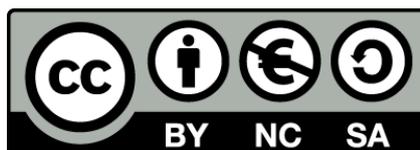




UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

**Estudio de la tostación de los seleniuros de plata  
(Ag<sub>2</sub>Se), de cobre (I) (Cu<sub>2</sub>Se) y de plata y cobre  
(AgCuSe), en atmósfera de aire**

Mercè Segarra Rubí



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartir Igual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartir Igual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**  
**FACULTAT DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA**  
**ÀREA DE CIÈNCIA DE MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA**

*Programa: CIÈNCIA DELS MATERIALS METAL·LICS Bienni: 1989-1991*

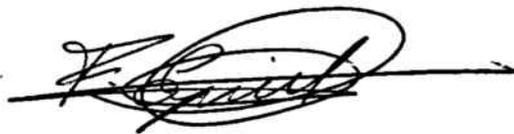
**ESTUDIO DE LA TOSTACIÓN DE LOS SELENIUROS  
DE PLATA ( $Ag_2Se$ ) , DE COBRE (I) ( $Cu_2Se$ )  
Y  
DE PLATA Y COBRE ( $AgCuSe$ ), EN ATMÓSFERA DE AIRE.**

Memoria presentada para  
optar al grado de Doctor  
en Ciencias Químicas por  
Dña. Mercè Segarra Rubí

Barcelona, diciembre 1993.

Dr. Ferran Espiell Alvarez, Profesor Titular del Departament d'Enginyeria  
Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICO: Que el presente trabajo titulado "*Estudio de la tostación de los seleniuros de plata ( $A_2Se$ ), de cobre (I) ( $Cu_2Se$ ) y de plata y cobre ( $AgCuSe$ ) en atmósfera de aire*" ha sido realizado en el Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia por la Sra. Mercè Segarra Rubí y constituye su Memoria de Tesis Doctoral.



Barcelona, diciembre de 1993.

Als meus pares,  
Sisco i Mercè  
per la seva confiança.

Als meus germans,  
Francesc i Esther  
pels seus ànims.

I a l'Ignacio,  
per ésser com és.

Quiero expresar mi más sincero

## AGRADECIMIENTO

Al Dr. Ferran Espiell Alvarez, director del presente trabajo, por su inestimable ayuda en la realización de esta Tesis, sin la cual ésta no hubiera llegado a su fin. También quiero agradecerle sus enseñanzas, su compañía y su comprensión en los momentos difíciles que me han permitido llegar a escribir estas líneas.

Al próximamente Dr. Miquel Angel Fernández López, por concederme gran parte de su tiempo y compartir tanto los buenos como los malos momentos que hemos pasado en el laboratorio.

A mis compañeros del equipo de investigación del Dr. Espiell: Josep M<sup>a</sup> Chimenos Ribera, Francesc Fuertes Juanós, Ignacio Maudos Codesal y Carme Alcober Segura, por hacer que el tiempo pasara más fácilmente, que mi estancia en el laboratorio fuera más agradable y compartir estos años de aprendizaje.

A todos los profesores, doctorandos y personal del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, por facilitarme el trabajo y ayudarme en aquellas disciplinas que desconocía.

Al Servei de Microscopia de la Universitat de Barcelona, y en especial al Sr. Xavier Alcober del Servei de Difracció de Raigs-X, por su colaboración.

Al Dr. Pierre Blazy y al Dr. E.A. Jdid del Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais (C.R.V.M.) de Nancy (Francia), por su colaboración y ayuda en la realización de los análisis por Microsonda.

Y, finalmente, a la Comunidad Económica Europea por la ayuda económica concedida para la realización del Proyecto BRITE-EURAM sobre Materias Primas y Reciclaje titulado: "*Removal of the impurities (Se, Te, etc.) contained in the anodic slimes from copper refining*", sin la cual no se habría podido realizar la presente Tesis.

---

# ÍNDICE

---

	<u>Pág.</u>
<b>1.- INTRODUCCION</b> .....	1
1.1.- Antecedentes .....	2
1.2.- Método de trabajo .....	6
<b>2.- SINTESIS DE LOS COMPUESTOS</b> .....	9
2.1.- Bibliografía sobre los métodos de síntesis .....	9
2.1.1.- Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) .....	9
2.1.2.- Seleniuro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) .....	10
2.1.3.- Seleniuro de plata y cobre ( $\text{AgCuSe}$ ) .....	11
2.2.- Síntesis de seleniuros en forma de polvo .....	11
2.3.- Síntesis de seleniuros en forma de partícula .....	14
2.4.- Síntesis de selenitos de plata y de cobre .....	15
2.4.1.- Selenito de plata ( $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ ) .....	15
2.4.2.- Selenito básico de cobre ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ ) .....	16
2.5.- Difracción de Rayos-X .....	17

<b>3.- METODO NUMERICO DE DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPUESTOS PRESENTES DURANTE EL PROCESO DE TOSTACION</b> . . . . .	27
<b>4.- ESTUDIO TERMODINAMICO</b> . . . . .	31
<b>5.- TOSTACION DE SELENIUROS</b> . . . . .	39
5.1.- Seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ) . . . . .	39
5.1.1.- Tostación del $Ag_2Se$ . . . . .	41
5.1.2.- Tostación del $Ag_2Se$ en presencia de carbonato potásico . . . . .	45
5.2.- Seleniuro de cobre (I) ( $Cu_2Se$ ) . . . . .	57
5.2.1.- Tostación del $Cu_2Se$ . . . . .	59
5.2.2.- Tostación del $Cu_2Se$ en presencia de carbonato potásico . . . . .	62
5.3.- Seleniuro de plata y cobre ( $AgCuSe$ ) . . . . .	72
5.3.1.- Tostación del $AgCuSe$ . . . . .	76
5.3.2.- Tostación del $AgCuSe$ en presencia de carbonato potásico . . . . .	81
<b>6.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO</b> . . . . .	89
6.1.- Dispositivo experimental . . . . .	91

6.2.- Interpretación analítica de las curvas termogravimétricas.	
Relaciones con la Termodinámica . . . . .	93
6.2.1.- Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) . . . . .	94
6.2.2.- Seleniuro de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) . . . . .	98
6.2.3.- Seleniuro de cobre y plata ( $\text{AgCuSe}$ ) . . . . .	101
6.3.- Interpretación cinética de las curvas termogravimétricas . . . . .	105
6.3.1.- Descomposición del carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) . . . . .	113
6.3.2.- Descomposición del carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) . . . . .	118
6.3.3.- Descomposición del selenito de plata ( $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ ) . . . . .	121
<b>7.- ESTUDIO CINETICO DE MONOPARTICULAS . . . . .</b>	<b>127</b>
7.1.- Dispositivo experimental . . . . .	127
7.2.- Resultados . . . . .	127
7.2.1.- Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) . . . . .	129
7.2.1.1.- Efecto de la temperatura de tostación . . . . .	129
7.2.1.2.- Efecto del radio de partícula . . . . .	137
7.2.1.3.- Efecto del tiempo de tostación . . . . .	142
7.2.2.- Seleniuro de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) . . . . .	148
7.2.2.1.- Efecto de la temperatura de tostación . . . . .	148
7.2.2.2.- Efecto del radio de partícula . . . . .	158
7.2.2.3.- Efecto del tiempo de tostación . . . . .	161

	<u>Pág.</u>
7.2.3.- Seleniuro de plata y cobre (AgCuSe) . . . . .	166
7.2.3.1.- Efecto de la temperatura de tostación . . . . .	166
7.2.3.2.- Efecto del radio de partícula . . . . .	174
7.2.3.3.- Efecto del tiempo de tostación . . . . .	179
7.2.4.- Tostación en presencia de oxígeno . . . . .	183
<b>8.- CONCLUSIONES</b> . . . . .	<b>185</b>
<b>9.- BIBLIOGRAFIA</b> . . . . .	<b>201</b>

## *INTRODUCCIÓN*

---

La presente Tesis queda enmarcada dentro del Proyecto de Investigación de la Comunidad Económica Europea que lleva por título: "*Removal of the impurities (Se, Te, etc.) contained in the anodic slimes from copper refining*" perteneciente al Programa BRITE-EURAM sobre Materias Primas y Reciclaje (DG-XII MA 2R CT-910010).

El citado proyecto de investigación ha sido realizado conjuntamente por:

- Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Departament d'Enginyeria Química i Metalúrgia, como coordinador.
- Rio Tinto Minera, S.A. (Huelva)
- Institut National Polytechnique de Lorraine, Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais (C.R.V.M.) de Nancy (Francia).
- Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Analytique (Francia).

El objetivo principal de este proyecto de investigación es establecer una combinación de procesos piro-hidrometalúrgicos basados en un tratamiento previo de los lodos anódicos a altas temperaturas y en presencia de sustancias alcalinas para formar compuestos de selenio y arsénico de alta solubilidad en agua a temperatura ambiente, la disolución de cobre, telurio, antimonio y bismuto del residuo con ácido sulfúrico y su

posterior separación de la solución resultante mediante la extracción con disolventes o la precipitación selectiva.

Dentro del programa de trabajo establecido se encuentran, entre otras, las siguientes tareas:

- Caracterización de los compuestos presentes en el material de partida y en los sólidos intermedios de las diferentes líneas de trabajo.

- Establecimiento de las condiciones óptimas para el tratamiento de los lodos y de sus constituyentes puros a altas temperaturas con el fin de obtener Selenio y Telurio mediante pirólisis directa.

- Estudio de la tostación en presencia de agentes alcalinizantes con el objeto de obtener Se y As en forma de compuestos oxidados solubles en agua.

Dado que entre los principales constituyentes de los lodos anódicos se encuentran los seleniuros de cobre y plata, los anteriores puntos del proyecto de investigación referidos a estos compuestos puros se desarrollan en la presente Tesis.

### 1.1.- Antecedentes.

Una de las principales fuentes de selenio y telurio son los lodos anódicos del

afino electrolítico del cobre.

Los lodos anódicos son aquellos constituyentes del ánodo de cobre que permanecen insolubles durante el proceso de afinado y que en última instancia van a parar al fondo del tanque de electroafinado de donde se recogen. Periódicamente estos lodos se recuperan y se procesan por su valor en metales más nobles que el cobre.

El selenio se encuentra generalmente presente en los lodos anódicos en forma de compuestos intermetálicos de plata, cobre y, ocasionalmente, oro [1]. En algún caso se ha encontrado que estos compuestos son mayoritarios dentro de la composición de los lodos anódicos [2].

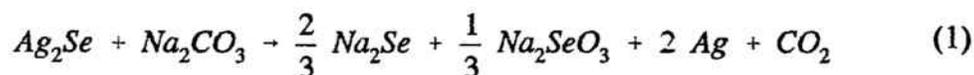
Así, en los lodos anódicos han sido identificados los siguientes compuestos:  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{AgCuSe}$  [3,4].

Con el fin de ampliar los conocimientos sobre los lodos anódicos y sus posibles procesos de tratamiento para poder recuperar y valorizar el selenio y los metales preciosos que contienen, siempre utilizando un método que no produzca subproductos que pudieran ser posibles contaminantes, se ha procedido a realizar la presente Tesis, en la cual se estudian estos compuestos de selenio y su transformación por vía pirometalúrgica.

En la bibliografía se encuentran pocas referencias al respecto. Algunos autores tratan la oxidación en atmósfera controlada y bajo presión del seleniuro de plata y del

selenio en estado elemental contenidos en los lodos anódicos [5]. Su lixiviación en atmósfera oxidante también ha sido estudiada [6], pero un estudio exhaustivo de los seleniuros de cobre y plata y de su oxidación en aire y de las reacciones que ello comporta no ha sido aún publicado, ya que la mayoría de autores han tratado el tema de la recuperación de selenio vía hidrometalúrgica.

Por lo que se refiere al seleniuro de plata, los estudios realizados son escasos. Shkodin et al. [7] han estudiado la reacción del  $Ag_2Se$  con carbonato sódico en atmósfera de argón a 400-1000 °C. La reacción que tiene lugar en estas condiciones, según estos autores es:

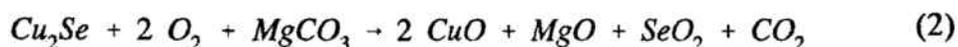


Las pérdidas de selenio observadas son debidas, según los autores, a la disociación del  $Na_2SeO_3$ , y aumentan al incrementar la temperatura.

La oxidación del seleniuro de cobre,  $Cu_2Se$ , bajo una presión de oxígeno de 130-140 mm. entre 145 y 500 °C ha sido estudiada por Kukleva et al. [8]. Según estos autores a temperaturas inferiores a 300 °C los productos de reacción son  $Cu_{2-x}Se$  y  $CuO$ , mientras que a temperaturas superiores se obtiene selenito básico de cobre  $CuO.CuSeO_3$ . Según Gospodinov et al. [9] este selenito básico descompone entre 620 ° y 650 °C con pérdida de  $SeO_2$  para dar óxido de cobre.

Algunos autores han estudiado la oxidación del  $Cu_2Se$  en presencia de algunos

carbonatos como el  $MgCO_3$  [10],  $CaCO_3$  [11] y  $BaCO_3$  [12]. Según Angelova et al [10], en el caso del carbonato de magnesio, puede obtenerse un separación completa del selenio en forma de  $SeO_2$  de acuerdo con la siguiente reacción:



Estos autores han encontrado que a  $700^\circ C$  la muestra contiene sólo  $CuO$  y  $MgO$ , con lo que la presencia de carbonato de magnesio no impide que el selenio escape en forma de  $SeO_2$ .

En otra publicación de estos mismos autores [11], se describe la tostación en atmósfera oxidante del seleniuro de cobre en presencia de carbonato cálcico. De sus investigaciones deducen que el  $Cu_2Se$  y sus productos de oxidación no reaccionan con  $CaCO_3$  a temperaturas por debajo de los  $900^\circ C$ . Estos autores han encontrado que la oxidación del  $Cu_2Se$  empieza a  $300^\circ C$ , siendo intensa a  $460^\circ C$ ; a mayor temperatura (más de  $460^\circ C$ ) el  $Cu_2Se$  descompone, encontrándose  $CuO$  en la mezcla a  $850^\circ C$  y a temperaturas mayores de  $850^\circ C$  descompone el  $CaCO_3$ . Por tanto, la presencia de  $CaCO_3$  durante la tostación oxidante de concentrados de cobre no ayuda a retener el selenio en forma de selenito o seleniato cálcicos, ya que estos compuestos no han sido encontrados en los productos de tostación.

Estos mismos autores han publicado [12] que durante la oxidación de mezclas de  $Cu_2Se$  con  $BaCO_3$  en atmósfera oxidante se observa la formación a  $380^\circ C$  de  $CuO$ ,  $SeO_2$  y  $BaSeO_4$ , el cual descompone a  $460-480^\circ C$  para dar  $BaSeO_3$ . En este caso, parece

ser que la retención del selenio en el producto de tostación es posible pero no todo el selenio es retenido, sino que parte se volatiliza en forma de  $\text{SeO}_2$ .

Con respecto al seleniuro de cobre y plata, la única referencia encontrada corresponde a un artículo publicado por Shalaeva et al. [13], pero se refiere a la oxidación anódica de este compuesto, mediante la cual el seleniuro binario descompone para dar los seleniuros simples. No se ha encontrado ninguna referencia a la tostación en aire o en cualquier otra atmósfera del seleniuro de cobre y plata.

## 1.2.- Método de trabajo.

En primer lugar se ha procedido a la síntesis de los seleniuros de cobre, de plata y plata-cobre mediante diferentes métodos, ensayando inicialmente los hallados en la bibliografía hasta hallar el más idóneo para obtener los compuestos puros.

Después de comprobar la pureza de los compuestos sintetizados mediante el análisis químico y la difracción de Rayos-X, se han sometido a una tostación en presencia de aire a la presión atmosférica a diferentes temperaturas y en varios medios. El sólido resultante de cada experimento ha sido analizado también por Rayos-X, lo que ha permitido la determinación de los diferentes compuestos que se forman a lo largo de todo el proceso y mediante un sencillo método de cálculo, se ha podido establecer la composición de los sólidos después de la tostación.

Finalmente, mediante un estudio cinético de la tostación de partículas esféricas de seleniuro se ha podido establecer un posible mecanismo para las reacciones involucradas. Las observaciones realizadas permiten explicar los resultados obtenidos al tratar los lodos anódicos.

## *SINTESIS DE LOS COMPUESTOS*

---

### 2.1.- Bibliografía sobre los métodos de síntesis.

En la bibliografía se encuentran diferentes procedimientos para la síntesis de seleniuros de cobre y plata. En algunos casos se ha seguido uno de los métodos que se exponen a continuación, mientras que en otros la síntesis se ha realizado mediante un método no publicado.

#### 2.1.1.- Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ).

Se obtiene en el laboratorio por la acción del seleniuro de hidrógeno sobre plata o una de sus sales, operando bajo la acción del aire [14]. Por acción del selenio sobre una solución caliente de nitrato de plata se forma seleniuro de plata y ácido selenioso. El seleniuro aparece igualmente por simple contacto del metal con selenio sólido, seleniuro de hidrógeno [14] o dióxido de selenio.

El seleniuro de plata también puede obtenerse mezclando plata con selenito en medio ácido clorhídrico [15] o con  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  [15], aunque en ambos casos puede estar impurificado con  $\text{AgCl}$ .

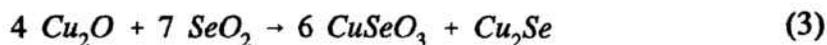
Mediante la reacción del óxido de plata con selenio metálico se obtiene también  $\text{Ag}_2\text{Se}$  desprendiéndose óxido de selenio ( $\text{SeO}_2$ ).

La acción del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  sobre el sulfuro de plata produce  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### 2.1.2.- Seleniuro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).

Berzélius [16] preparó el seleniuro de cobre monovalente por combinación directa de sus elementos, pero el producto era impuro. Moser y Atynski [16] lo sintetizaron dejando caer gota a gota una solución clorhídrica de cloruro de cobre monovalente sobre agua saturada de ácido selenhídrico, en el interior de un aparato rigurosamente purgado de aire. También se puede reducir, al rojo, el seleniuro de cobre (II) ( $\text{CuSe}$ ) por hidrógeno o el seleniato ( $\text{CuSeO}_4$ ) por el carbono [16].

Geillmann y Wrigge [16] reducen soluciones neutras o débilmente ácidas de seleniuro de cobre, o bien utilizan la acción del óxido de cobre monovalente sobre el anhídrido selenioso:



Según W.L.Ray [16] puede obtenerse seleniuro de cobre (I) a partir de cobre y selenio, a  $600^\circ\text{C}$ .

---

La acción del  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  sobre cobre produce  $\text{Cu}_2\text{Se}$  impurificado con  $\text{CuCl}_2$  [16].

### 2.1.3.- Seleniuro de plata y cobre ( $\text{AgCuSe}$ ).

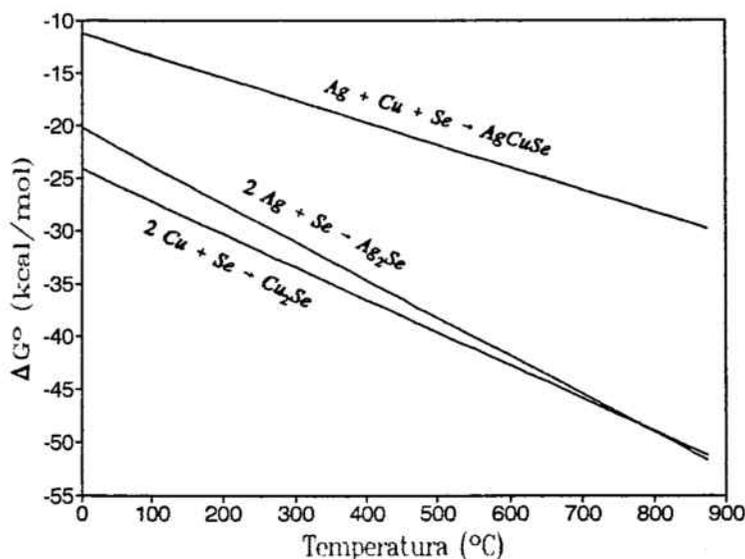
Según Borchert y Patzak [17] puede obtenerse el seleniuro doble de plata y cobre mezclando cantidades estequiométricas de los tres elementos, sometiendo la mezcla a 4000 atm. y después durante 75 horas a  $200^\circ\text{C}$  en un tubo de vidrio.

A partir de 1 mol de óxido de plata, 1 mol de óxido de cobre (II), 1 mol de selenio y 2 moles de formiato sódico (como medio reductor) en solución a  $343^\circ\text{C}$  y bajo 150 atm. durante 24 horas, puede también obtenerse  $\text{AgCuSe}$  [17].

### 2.2.- Síntesis de seleniuros en forma de polvo.

Algunos de los métodos de síntesis de seleniuros encontrados en la bibliografía son demasiado sofisticados para ser utilizados. Además, la mayoría de ellos son métodos válidos para la obtención de los compuestos que nos ocupan, pero no para la preparación de los compuestos puros. Por tanto, después de revisar la termodinámica de los seleniuros, se ha llegado a la conclusión de que el método más simple y que comporta la obtención de los productos con un grado de pureza mayor, es la síntesis directa a partir de los elementos.

En la siguiente Figura se muestran las líneas  $\Delta G^\circ / T$  correspondientes a la síntesis directa de los seleniuros a partir de los elementos puros.

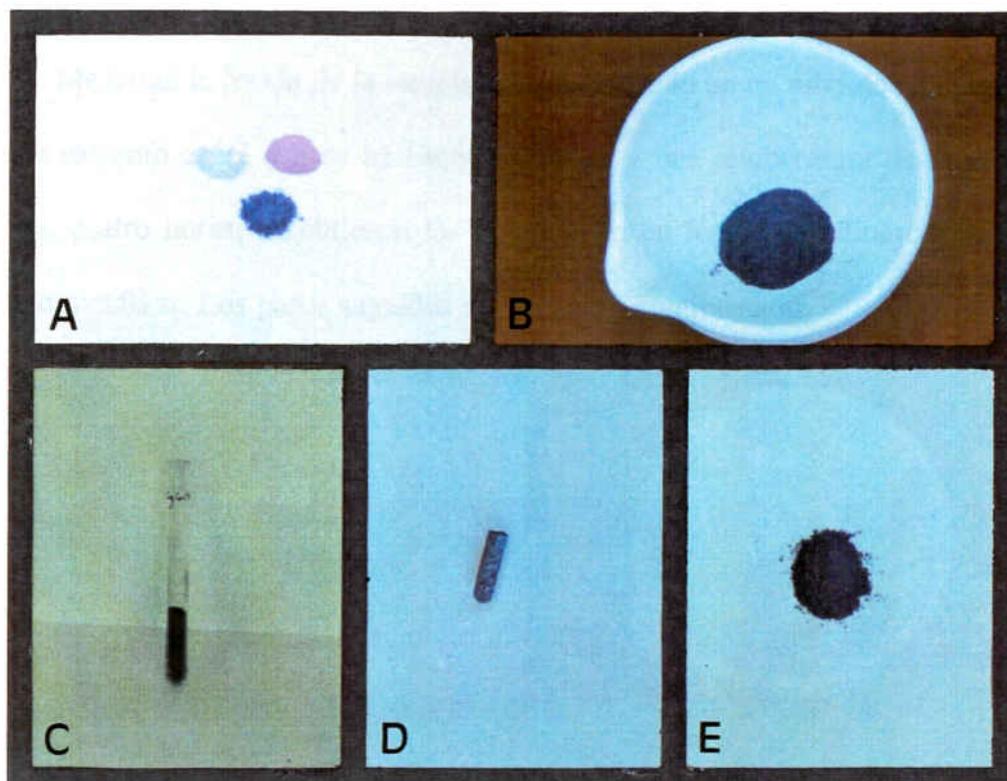


**Figura 1.-** Representación de las líneas  $\Delta G^\circ / T$  para las reacciones de formación de seleniuros a partir de los elementos puros.

Como puede observarse, la formación de todos los seleniuros estudiados a partir de sus elementos es viable.

Por tanto, a partir de plata, cobre y selenio elementales se han sintetizado los correspondientes seleniuros por combinación directa. Así, se han tomado cantidades estequiométricas de plata y selenio en polvo, se ha homogeneizado la mezcla y se ha puesto en un tubo de vidrio cerrado por un extremo, prensando el contenido para formar una masa compacta. El tubo se calienta progresivamente en el bunsen hasta la total

reacción entre los elementos. El compuesto final es homogéneo y de aspecto metálico. Una vez sintetizado, el  $\text{Ag}_2\text{Se}$  se tritura hasta obtener un polvo que será analizado por difracción de Rayos-X para determinar su pureza. En las siguientes ilustraciones pueden observarse los pasos realizados.



**Figura 2.-** Síntesis del seleniuro de plata y cobre en polvo: A) elementos; B) mezcla; C) calentamiento en tubo de vidrio; D) cilindro de seleniuro obtenido; E) seleniuro en polvo.

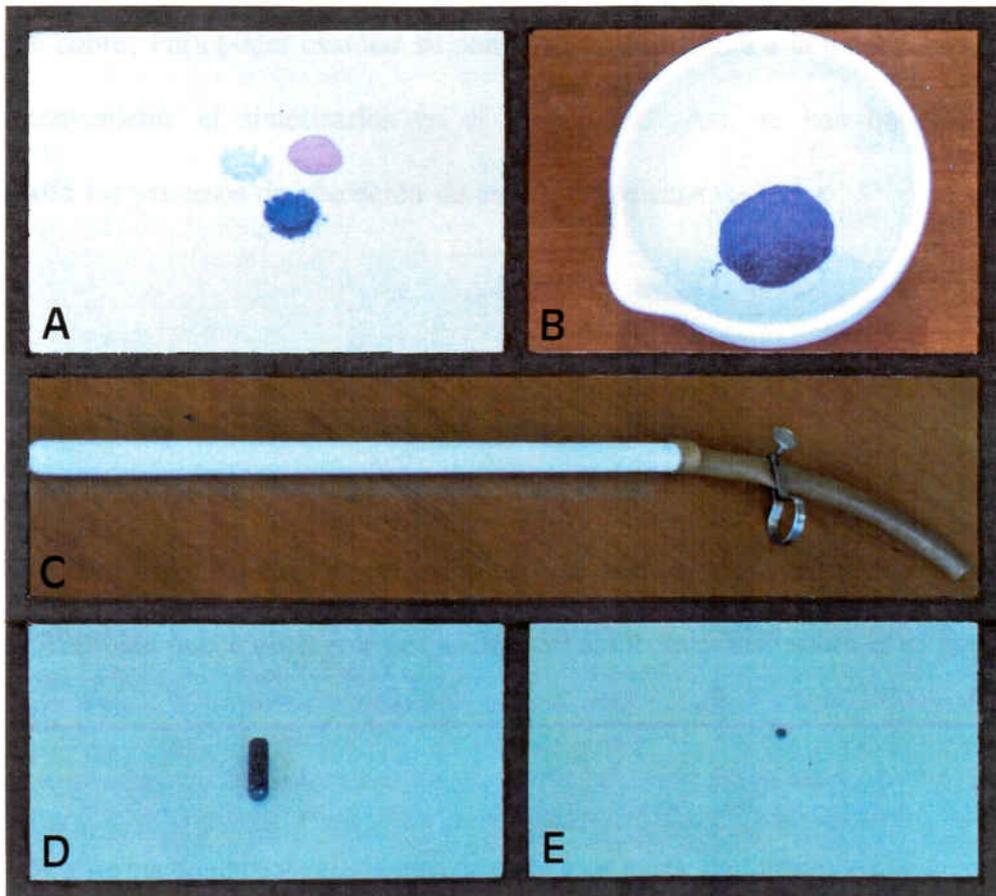
El comportamiento electroquímico de los seleniuros sintetizados ha sido estudiado por la Universidad de Nancy con resultados satisfactorios.

De forma análoga se han sintetizado el  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y el  $\text{AgCuSe}$ , siempre tomando cantidades estequiométricas de los respectivos elementos. En algunos casos la exposición continuada a la llama del producto produce deselenización y también oxidación, pero

el balance de masas y el posterior análisis por Difracción de Rayos-X han permitido la discriminación de aquellos productos no puros.

### 2.3.- Síntesis de seleniuros en forma de partícula.

Mediante la fusión de la mezcla metal/es-selenio en un tubo de alúmina cerrado por un extremo en el que se ha hecho el vacío, a una temperatura de unos  $1000^{\circ}\text{C}$  durante cuatro horas, se obtienen los compuestos en forma de cilindro compacto de aspecto metálico. Los pasos seguidos se ilustran a continuación.



**Figura 3.-** Síntesis del seleniuro de plata y cobre en forma de partícula: A) elementos; B) mezcla; C) fusión al vacío en tubo de alúmina; D) cilindro de seleniuro obtenido; E) seleniuro en forma de partícula.

---

Así, los compuestos sintetizados con este método se han utilizado en el estudio cinético, ya que se pueden obtener esferas de diferente diámetro mediante el desbaste y pulido del cilindro obtenido.

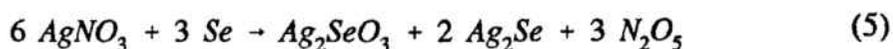
#### **2.4.- Síntesis de selenitos de plata y de cobre.**

Durante la tostación de los seleniuros de plata y de cobre, se han encontrado diversos compuestos intermedios, entre los que se hallan el selenito de plata y el selenito básico de cobre. Para poder estudiar su comportamiento frente a la temperatura, se ha creído conveniente el sintetizarlos en el laboratorio. Así, se han buscado en la bibliografía los procesos de obtención de estos compuestos.

##### **2.4.1.- Selenito de plata ( $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ ).**

Se forma por oxidación del seleniuro de plata con ácido nítrico fumante y caliente. También puede obtenerse por acción del ácido selenioso sobre el carbonato de plata [18].

Otra forma de obtener el selenito de plata es a partir de nitrato de plata con ácido selenioso o con selenito sódico. La acción del selenio metal sobre el nitrato de plata también produce selenito de plata, aunque éste se encuentra impurificado con seleniuro de plata [19]:



El selenito de plata utilizado en los experimentos se ha sintetizado por precipitación a partir de una solución de nitrato de plata a la que se añade una solución de óxido de selenio considerando la estequiometría del compuesto a precipitar.

#### 2.4.2.- Selenito básico de cobre ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ ).

El selenito básico de cobre se forma por calentamiento durante 24 horas del compuesto hidratado ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) a  $200^\circ\text{C}$ , el cual al secarse a unos  $105^\circ\text{C}$  pierde agua. Este compuesto hidratado se puede preparar a partir de sulfato de cobre y  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$  [20], o bien a partir de una solución de  $\text{CuSO}_4$  con una mezcla de  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .

El selenito básico de cobre empleado en los experimentos se ha sintetizado a partir de una solución de selenito potásico (obtenido mediante la adición de una solución de carbonato potásico a una solución acuosa de óxido de selenio), añadiendo  $\text{KOH}$  hasta pH básico y una solución de sulfato de cobre, con lo que obtenemos un precipitado hidratado de color verde claro (correspondiente al selenito básico de cobre hidratado:  $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), que una vez secado a  $105^\circ\text{C}$  por dos horas y posteriormente calentado a  $220^\circ\text{C}$  durante 8 horas se transforma en un compuesto de color verde oliva.

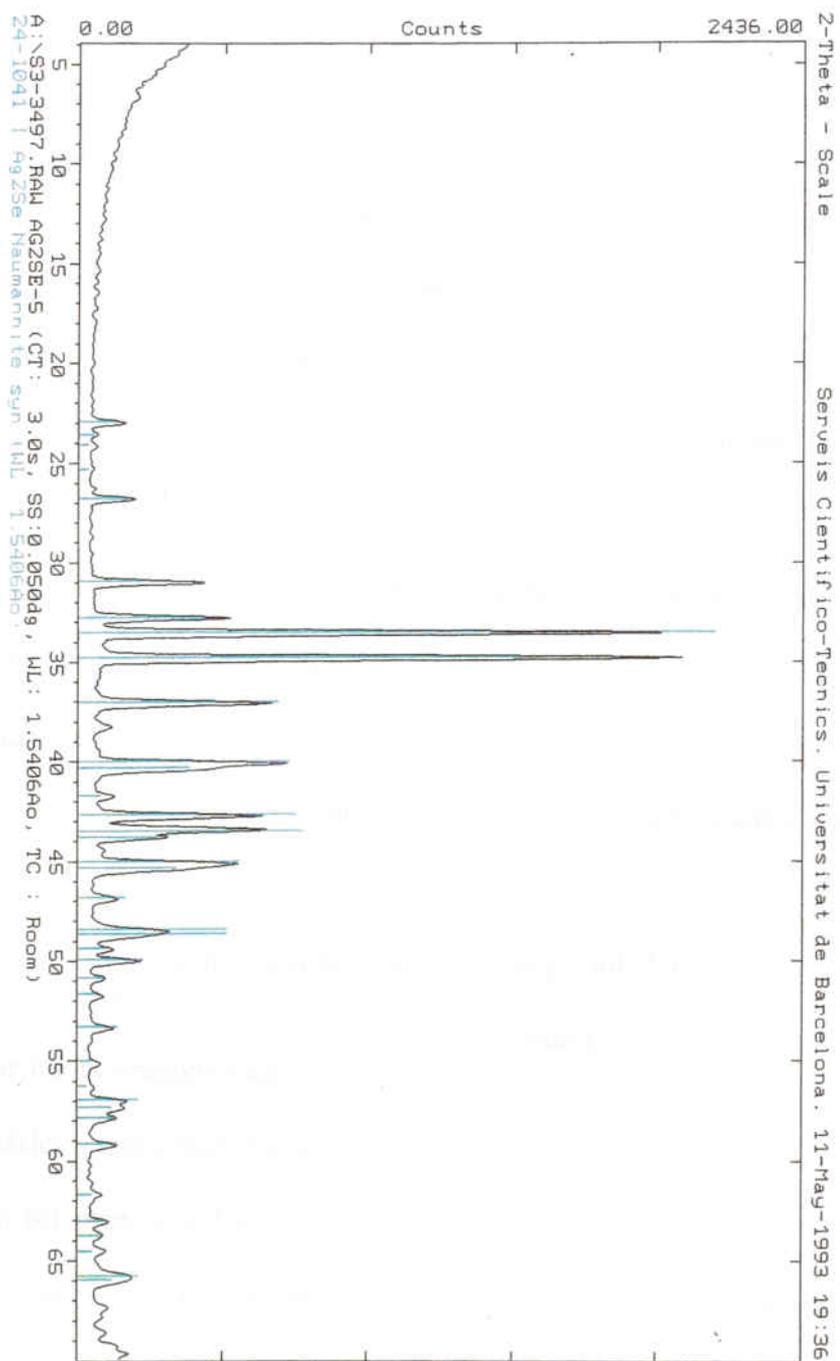
### 2.5.- Difracción de Rayos-X.

La difracción de Rayos-X es una técnica de análisis que permite comprobar la pureza de los compuestos sintetizados.

Mediante la difracción de Rayos-X de los seleniuros sintetizados (una vez pulverizados) se ha podido determinar su pureza. Esta ha sido pues, la manera de escoger el mejor método de síntesis de los compuestos puros con los que se iba a realizar el estudio posterior.

A continuación se adjuntan los espectros de los seleniuros de plata (Figuras 4 y 5), cobre (Figuras 6 y 7) y cobre-plata (Figuras 8 y 9) puros tanto en polvo como en forma de partícula utilizados en el presente trabajo, así como los correspondientes a los selenitos de plata (Figura 10) y básico de cobre (Figura 11).

En cada uno de los espectros se indican también las fichas ASTM de difracción de cada uno de los compuestos.



**Figura 4.** - Espectro de difracción del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  en polvo sintetizado.

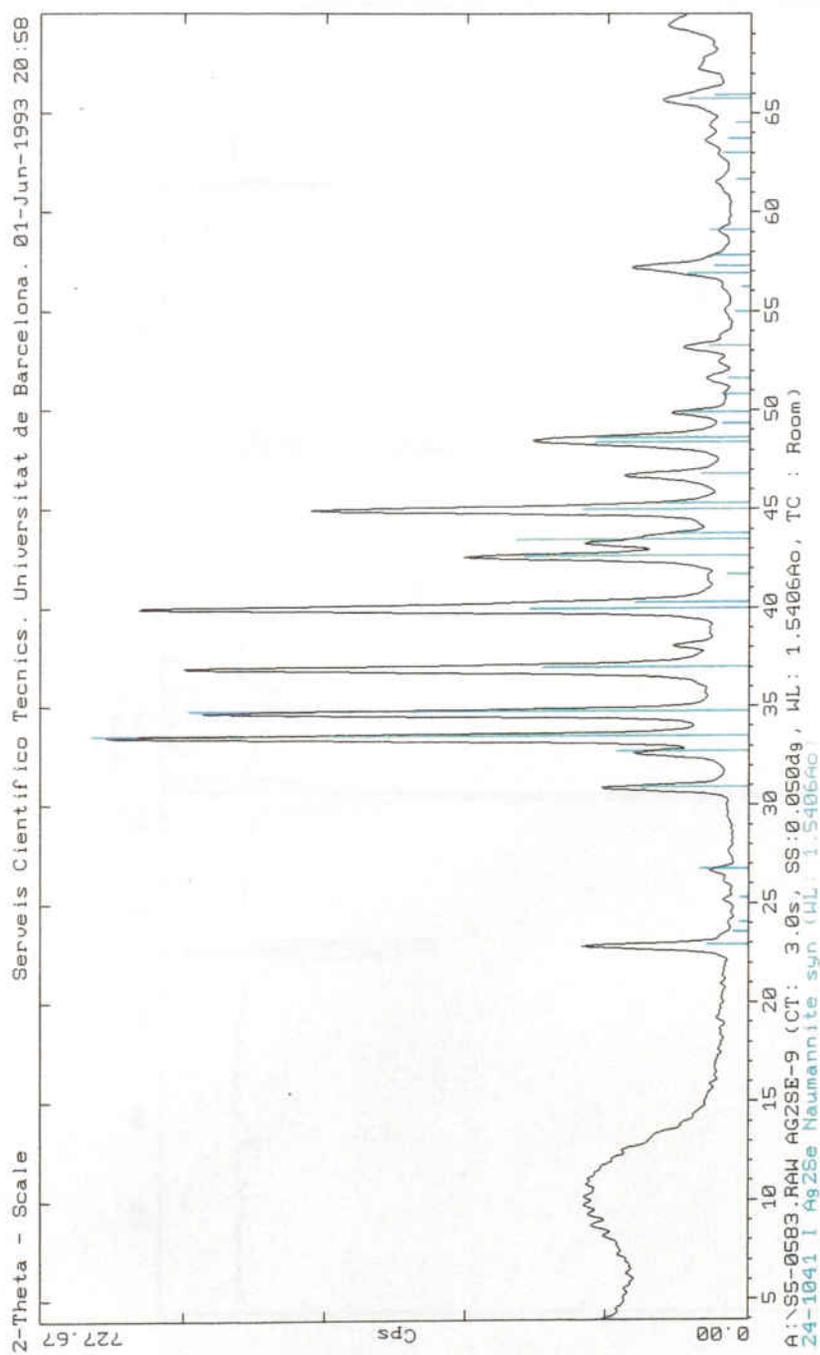


Figura 5.- Espectro de difracción del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  sintetizado en forma de partícula.

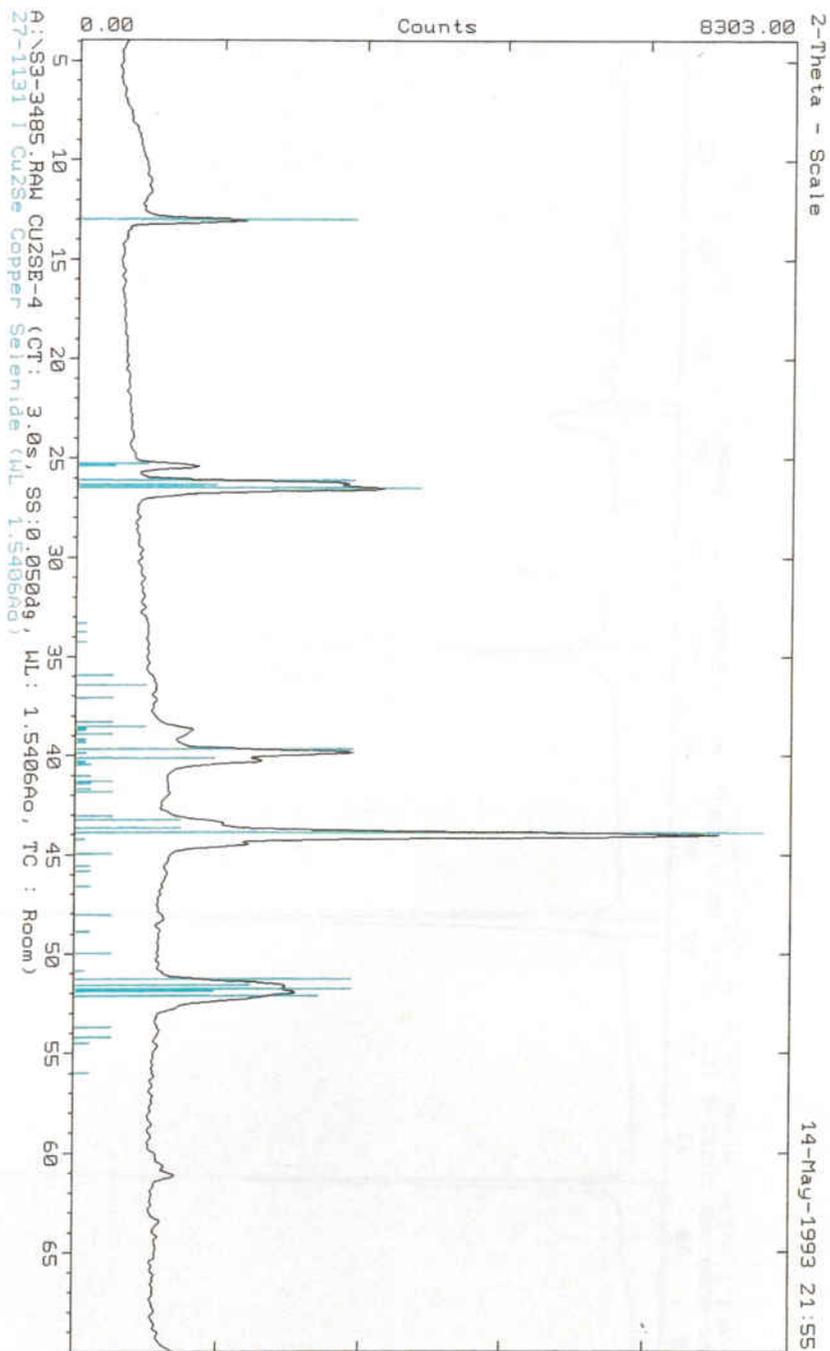


Figura 6.- Espectro de difracción del  $Cu_2Se$  en polvo sintetizado.

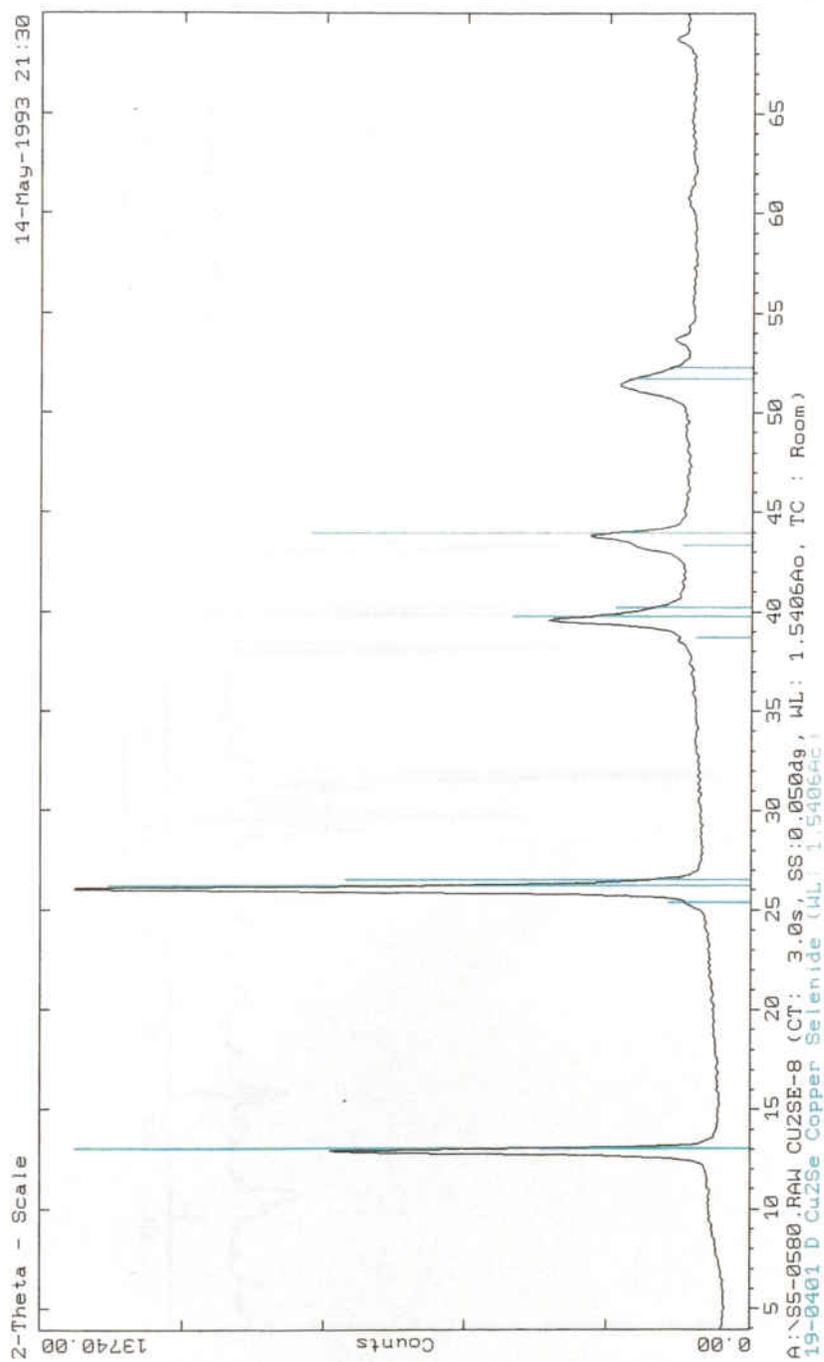


Figura 7.- Espectro de difracción del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  sintetizado en forma de partícula.

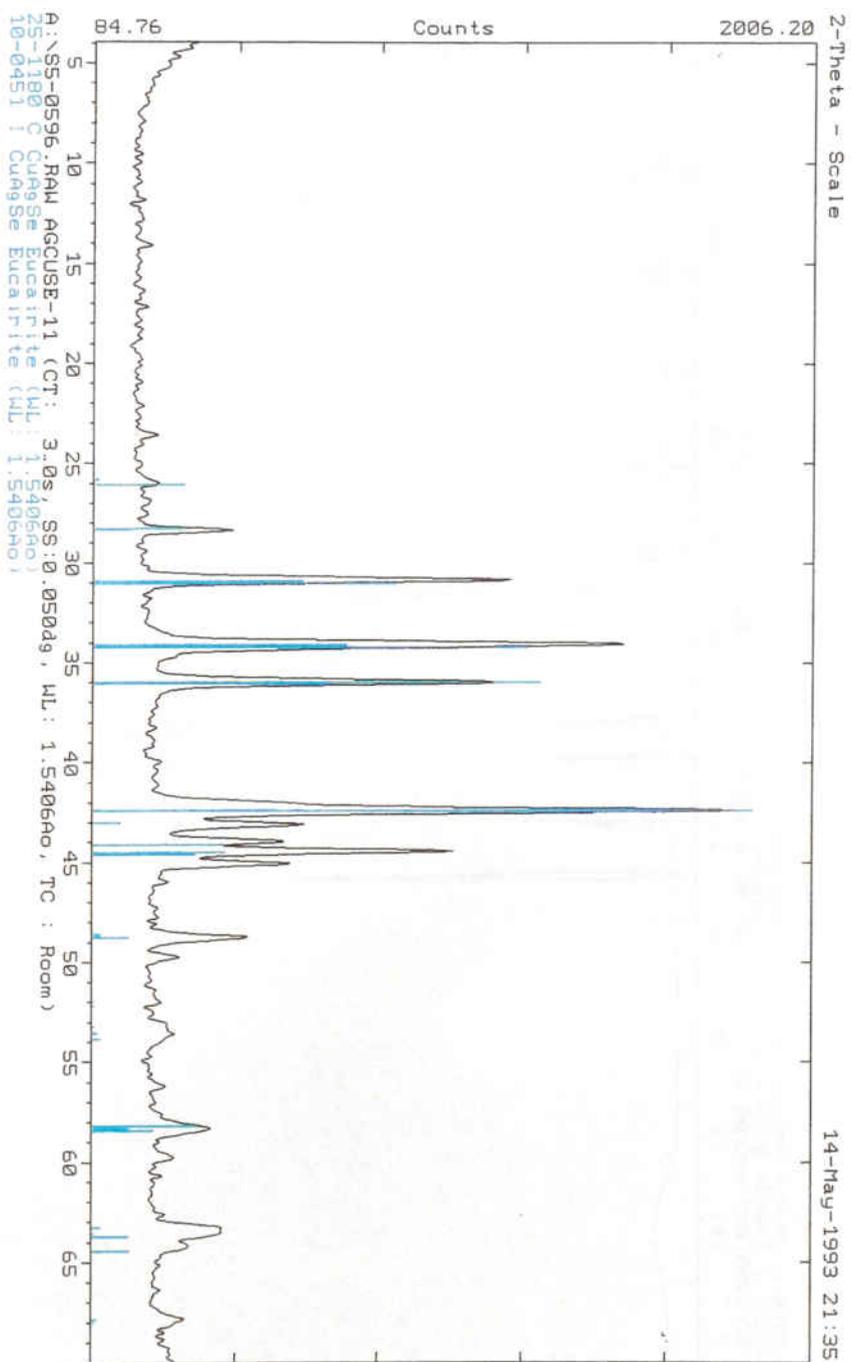


Figura 8.- Espectro de difracción del AgCuSe en polvo sintetizado.

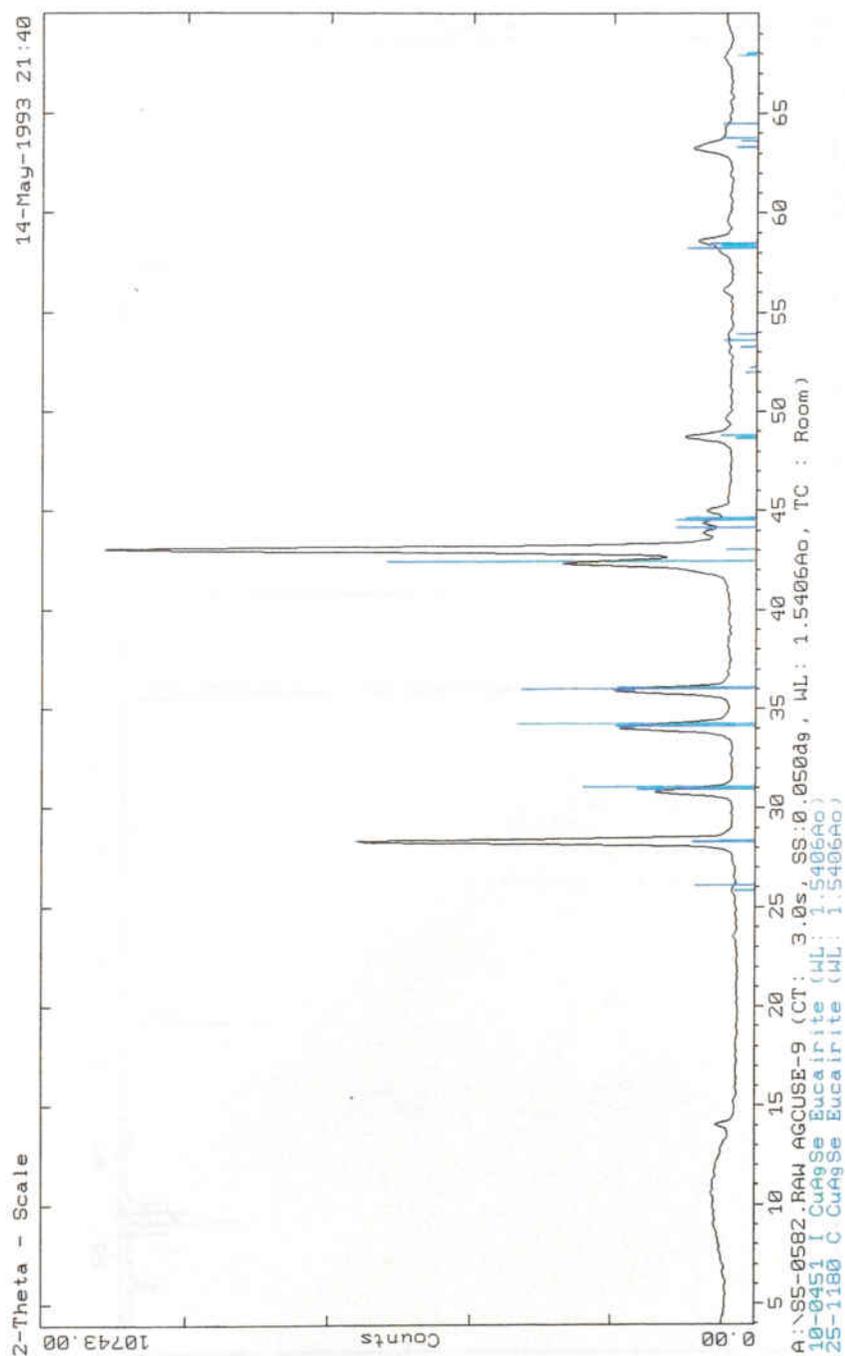


Figura 9.- Espectro de difracción del AgCuSe sintetizado en forma de partícula.

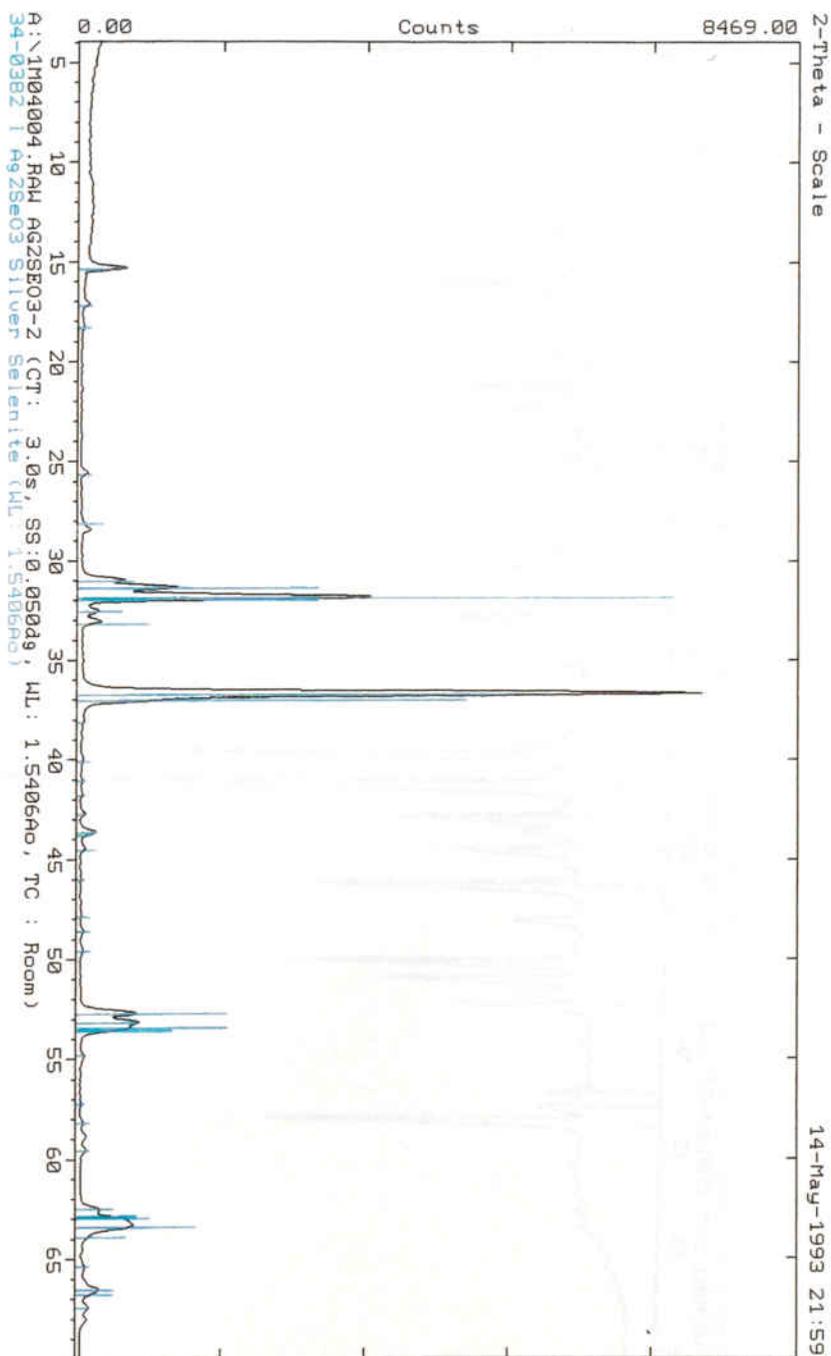


Figura 10.- Espectro de difracción del  $Ag_2SeO_3$  sintetizado.

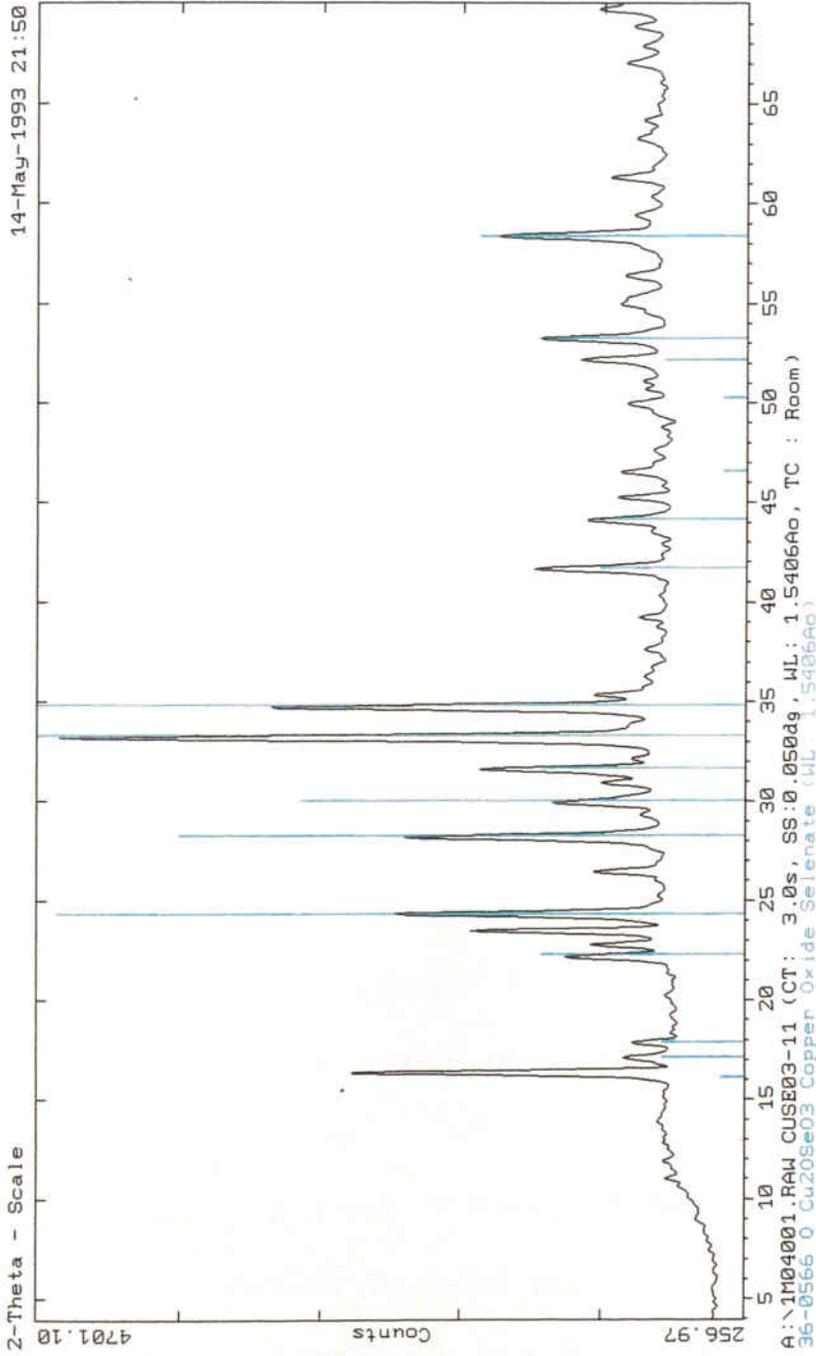


Figura 11.- Espectro de difracción del  $\text{CuSeO}_3$ ,  $\text{CuO}$  sintetizado.

---

*MÉTODO NUMÉRICO DE DETERMINACIÓN  
DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE LOS COMPUESTOS  
PRESENTES DURANTE EL PROCESO DE TOSTACIÓN*

---

El estudio de los espectros de Difracción de las muestras antes y después de someterlas a una oxidación puede darnos una idea de las cantidades relativas de productos iniciales y finales, así como advertir la posible presencia de intermedios de reacción.

Para completar la información obtenida mediante Difracción de Rayos-X, se ha buscado un método numérico que, con la ayuda de los resultados de Difracción de Rayos-X, los análisis de selenio de la muestra después del experimento y la pérdida de peso con la tostación, permita determinar los contenidos de los diferentes compuestos de cada muestra.

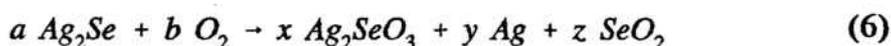
A partir de los balances de masa de la muestra inicial y final, y de la estequiometría de la reacción supuesta, se ha encontrado una relación entre la composición final de la muestra y su variación de peso. Así hemos asignado una variable al número de moles de cada compuesto tanto inicial como final, y las hemos relacionado mediante ecuaciones de balance de masas. El sistema resultante se ha resuelto mediante un programa de cálculo y se ha seleccionado la solución más coherente, caso de existir más de una.

Ejemplo: Tostación a 600 °C de 1.6075 g. de  $Ag_2Se$  (peso molecular: 294.7 g/mol) al aire, en ausencia de carbonato. El producto, según su espectro de Difracción de Rayos-X (Figura 9), está formado por plata y selenito de plata. Con una pérdida de peso del 21.24%, el producto pesa 1.2660 g. El análisis de selenio del producto da un contenido del 4.21% en peso. Este último dato no será necesario para los cálculos, sin embargo, servirá para corroborar el resultado.

Asignamos las siguientes variables:

- a** : moles iniciales de  $Ag_2Se$ . Peso molecular: 294.7 g/mol.
- b** : moles de oxígeno consumidos.
- x** : moles finales de  $Ag_2SeO_3$ . Peso molecular: 342.697 g/mol.
- y** : moles finales de  $Ag$ . Peso molecular: 107.87 g/mol.
- z** : moles finales de  $SeO_2$  que se han desprendido.

La reacción que tiene lugar es pues:



Planteamos el balance estequiométrico para la plata:

$$2 a = 2 x + y \quad ; \quad 2 \cdot \frac{1.6075}{294.7} = 2 x + y \quad (7)$$

Para el selenio:

$$a = x + z \quad ; \quad \frac{1.6075}{294.7} = x + z \quad (8)$$

Y para el oxígeno:

$$2 \cdot b = 3 \cdot x + 2 \cdot z \quad (9)$$

Planteamos también el balance de masa:

$$1.2660 = 342.697 x + 107.87 y \quad (10)$$

Tenemos, pues, cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, de manera que el sistema es muy sencillo de resolver. Las soluciones obtenidas son:

$$\begin{aligned} a &= 5.45 \cdot 10^{-3} & ; & & b &= 5.80 \cdot 10^{-3} \\ x &= 7.03 \cdot 10^{-4} & ; & & y &= 9.50 \cdot 10^{-3} & ; & & z &= 4.75 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (11)$$

Para comprobar los resultados, calculamos la cantidad de selenio que tendría que quedar en el producto final: 4.37%. La diferencia entre el análisis y el valor del contenido en selenio que tendría un producto con esta composición es menor del 5% y, por tanto, queda dentro del error del método de análisis.

Por tanto, por mol inicial de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , se han consumido 1.0650 moles de oxígeno, se han obtenido 0.1288 moles de  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ , 1.7424 moles de plata metálica y se han desprendido 0.8712 moles de  $\text{SeO}_2$ .

Así se han determinado las composiciones de todos los productos de tostación de los seleniuros, siempre teniendo en cuenta todos los compuestos que intervienen en la reacción y planteando sistemas de ecuaciones que, a veces, tenían más de una solución analítica pero una única solución coherente con las observaciones experimentales.

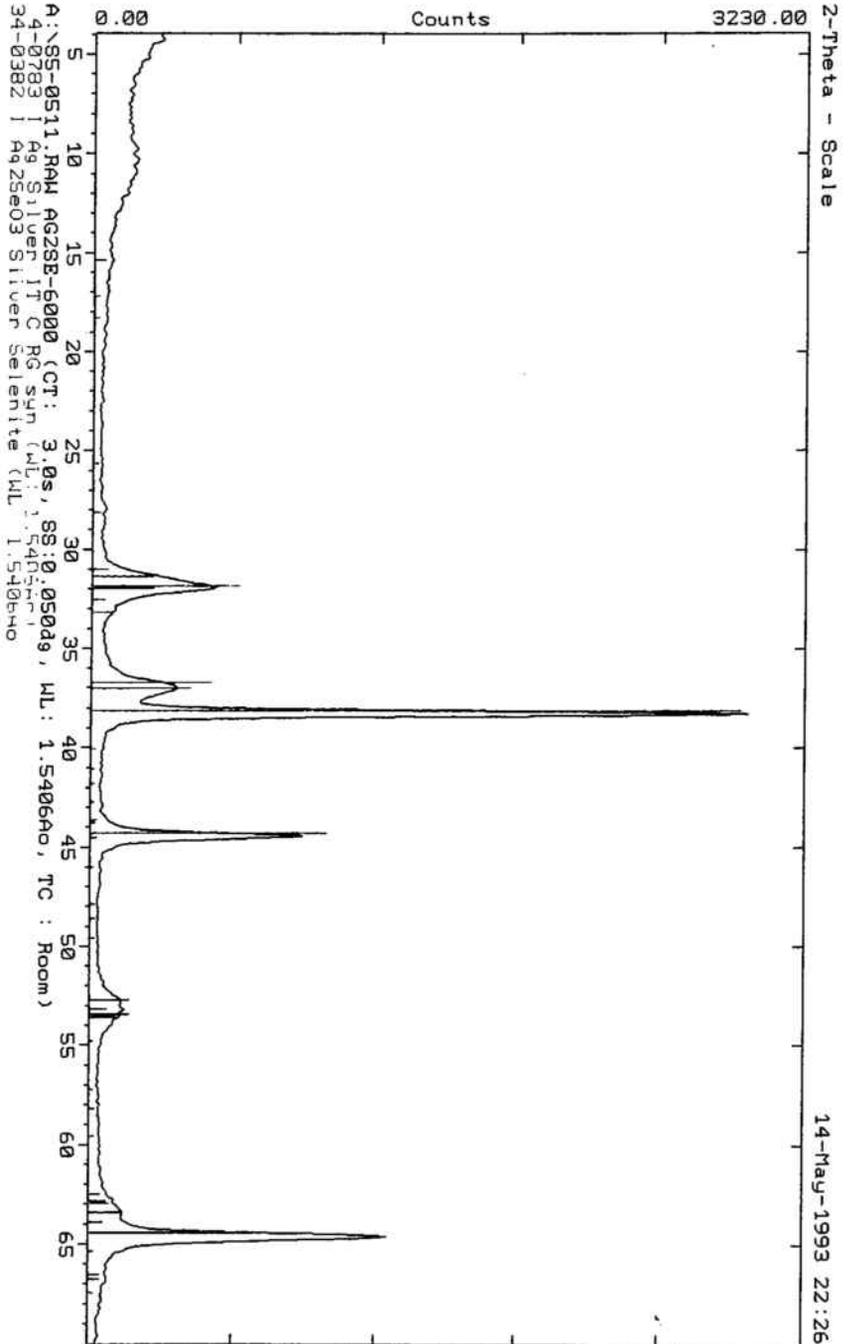


Figura 12.- Espectro de difracción del Ag<sub>2</sub>Se tostado a 600 °C al aire durante 21 horas.

---

## *ESTUDIO TERMODINÁMICO*

---

La Termodinámica nos permite predecir a que estado evolucionará un sistema en reacción y calcular cuantitativamente las cantidades de energía involucradas en el proceso y la composición del sistema una vez haya transcurrido el tiempo suficiente para que la reacción termine.

El parámetro termodinámico fundamental en cualquier estudio de las posibilidades en cuanto a espontaneidad, así como de las características termodinámicas de cualquier reacción química es la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ).

Las reacciones pirometalúrgicas tienen lugar a temperaturas elevadas y, al encontrarse los datos termodinámicos tabulados para 298K, los cálculos para pasar de esta temperatura a otras superiores (las integrales  $\int C_p dT$  y  $\int \frac{C_p}{T} dT$ ) se repiten continuamente. Una simplificación debida a Ellingham (1944) permite estimar, con aceptable precisión en la mayoría de casos, los valores de  $\Delta G^\circ$  para un gran número de reacciones a cualquier temperatura.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - \Delta S^\circ_T \quad (12)$$

En el caso de sistemas en que solamente uno de los componentes es un gas,  $\Delta S^\circ$  está determinado casi por completo por la variación de entropía ligada a la aparición o desaparición de gas. Además, los valores de  $\Delta H^\circ$  suelen variar muy poco, en términos relativos, con la temperatura. La consecuencia inmediata de todas estas consideraciones puede observarse mediante los diagramas de Ellingham, donde se representa el valor de  $\Delta G^\circ$  frente a la temperatura, obteniéndose una línea recta de ordenada en el origen igual a  $\Delta H^\circ$  y de pendiente  $\Delta S^\circ$ .

A partir de los datos termodinámicos de la entalpía y entropía de formación para cada compuesto estudiado, se ha calculado la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para intentar dilucidar cual o cuales de todos los procesos posibles durante la tostación de seleniuros es el más favorable termodinámicamente. El desconocimiento de la variación de  $C_p$  con la temperatura para el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , el  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y el  $\text{AgCuSe}$  (no se encuentra en la bibliografía) obliga a considerar  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  como constantes. De todas formas,  $C_p$  no varía demasiado con la temperatura comparado con la variación de entalpía y entropía, con lo que el error cometido al no considerarla no será muy importante.

En la Tabla I se expresan los valores de estos datos termodinámicos con sus correspondientes referencias, así como los puntos de fusión y de ebullición para varios compuestos.

Tabla I.- Datos termodinámicos de los distintos compuestos.

Substancia	$\Delta H^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	$S^{\circ}_{298}$ (cal/molK)	$P_f$ ( $^{\circ}C$ )	$P_{eb}$ ( $^{\circ}C$ )	Ref.
< Ag <sub>2</sub> Se >	-10.4	35.9	897	-	[21]
< Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> >	-80.3	42.6	537	-	[9,22]
{ Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> }	-70.35	54.91	-	-	[23]
< Ag >	-	10.2	960.8	2200	[21]
< Cu <sub>2</sub> Se >	-15.6	31.0	1117	-	[21]
< CuSeO <sub>3</sub> .CuO >	-153.89	26.07	660(d)	-	[24]
< CuO >	-37.1	10.2	-	-	[21]
< Cu >	-	7.92	1083	2560	[21]
< AgCuSe >	-5.4	21.2	-	-	[25]
< K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> >	-274.9	37.17	901	-	[21]
< K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> >	-233.2	36.6	875(d)	-	[22,26]
< Se >	-	10.1	220	685	[21]
{ Se }	-56.25	24.21	-	-	[21]
(SeO <sub>2</sub> )	-25.8	63.31	-	-	[21]
(CO <sub>2</sub> )	-94.05	51.07	-	-	[21]
(O <sub>2</sub> )	-	49.0	-219	-183	[21]

< > : Sólido; { } : Líquido; ( ) : gas.

La información obtenida de la bibliografía es incompleta, ya que no se ha encontrado la expresión de  $C_p$  en función de la temperatura para ninguno de los compuestos, e incoherente, ya que diferentes autores publican valores de los datos termodinámicos de un mismo compuesto distintos. En este último caso, se ha tomado el valor más frecuente en las publicaciones.

En las Figuras siguientes se han representado las rectas  $\Delta G^\circ/T$  de las reacciones en las que están involucrados los seleniuros de plata, cobre y mixto, y los posibles compuestos que pudieran ser obtenidos mediante su tostación al aire.

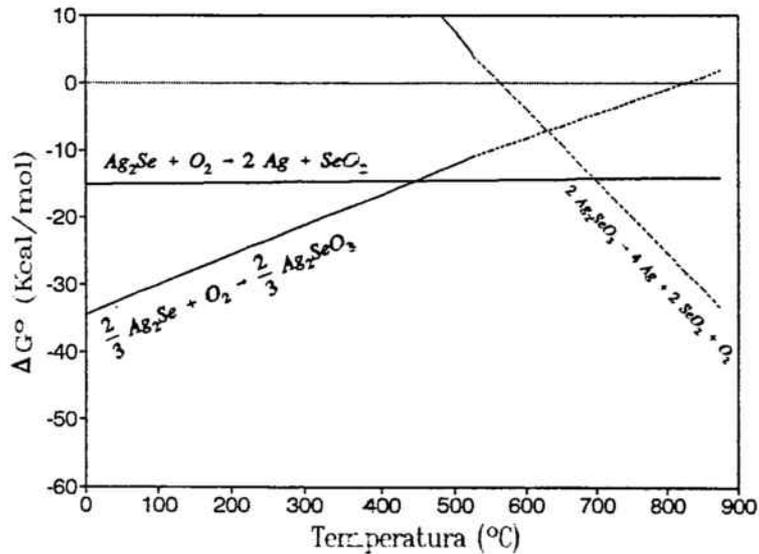


Figura 13.- Representación de las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones que pueden tener lugar al tostar el  $Ag_2Se$ .

En el caso del seleniuro de plata (Figura 13), podemos observar que la reacción más favorable ( $\Delta G^\circ$  más negativo) por debajo de  $450^\circ\text{C}$  es la de formación del selenito de plata, lo cual comportaría un aumento del peso de la muestra. A partir de esta temperatura, la reacción más favorable es la descomposición directa del seleniuro de plata para dar plata metálica y  $\text{SeO}_2$ , disminuyendo el peso total de la muestra. La descomposición del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  tendría lugar a partir de  $550^\circ\text{C}$  aproximadamente (punto en el que el valor de  $\Delta G^\circ$  es cero).

El proceso de fusión y disociación térmica del selenito de plata ha sido estudiado por varios autores. Gospodinov et al. [9] recogen en su artículo los diversos valores publicados para el punto de fusión de este compuesto, sugiriendo finalmente una temperatura de  $537^\circ\text{C}$ .

Bakeeva et al. [23] han publicado los datos referentes al selenito de plata líquido calculados de manera aproximada, así como el calor de fusión del selenito de plata (9.86 kcal/mol). Consecuentemente, cabe considerar que tanto el  $\Delta H^\circ$  como el  $\Delta S^\circ$  de las reacciones en las que está involucrado varían ligeramente al llegar a la temperatura de fusión (por esta razón se indican las líneas  $\Delta G^\circ/T$  correspondientes con trazo discontinuo).

En la siguiente tabla se indican las reacciones más favorecidas según la Termodinámica para cada intervalo de temperaturas.

Tabla II.- Reacciones más favorecidas según la Termodinámica que pueden tener lugar durante la tostación del  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Intervalo de T <sup>a</sup>	Reacciones más favorecidas
< 450 °C	$2/3 \text{ Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow 2/3 \text{ Ag}_2\text{SeO}_3$
450 ° - 560 °C	$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{SeO}_2$
> 560 °C	$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{SeO}_2$ $2 \text{ Ag}_2\text{SeO}_3 \rightarrow 4 \text{ Ag} + 2 \text{ SeO}_2 + \text{O}_2$

Para el seleniuro de cobre (I) (Figura 14) la reacción más favorecida a bajas temperaturas (por debajo de 660 °C aproximadamente) es la de formación del selenito básico de cobre ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ ), el cual puede empezar a descomponer a partir de 660 °C [23] ya que el  $\Delta G^\circ$  es negativo a partir de esta temperatura. La descomposición directa del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  para dar  $\text{CuO}$  y  $\text{SeO}_2$  podría ser efectiva a partir de unos 700 °C.

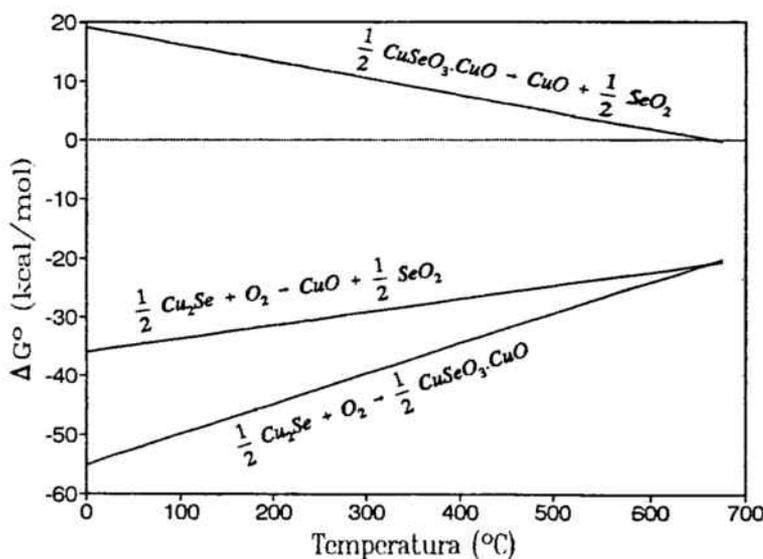


Figura 14.- Representación de las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones que pueden tener lugar al tostar el  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

En la siguiente tabla se indican las reacciones más probables según la Termodinámica para cada intervalo de temperaturas.

**Tabla III.** - Reacciones más favorecidas según la Termodinámica que pueden tener lugar durante la tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Intervalo de T <sup>a</sup>	Reacciones más favorecidas
< 660 °C	$1/2 \text{Cu}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{CuSeO}_3\text{CuO}$
> 660 °C	$1/2 \text{Cu}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SeO}_2$ $1/2 \text{CuSeO}_3\text{CuO} \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SeO}_2$

En el caso del seleniuro de cobre y plata (Figura 15), las cosas no están tan claras como para los anteriores seleniuros. Los productos de la descomposición del  $\text{AgCuSe}$  pueden ser varios, aunque por debajo de 650 °C la reacción más favorable termodinámicamente es la que produce seleniuro de plata y selenito básico de cobre. A partir de esta temperatura, la reacción con un  $\Delta G^\circ$  más negativo es la descomposición del  $\text{AgCuSe}$  para dar  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y  $\text{CuO}$  (esta temperatura coincide con la de descomposición del selenito básico de cobre para dar  $\text{CuO}$ ). El producto de descomposición del  $\text{AgCuSe}$  en el que se encuentra la plata es en los dos casos el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Según la termodinámica, este compuesto se oxida a selenito de plata por debajo de 450 °C el cual se descompondrá para dar plata metálica y  $\text{SeO}_2$  por encima de los 660 °C. A partir de 450 °C el seleniuro se descompone directamente en plata y  $\text{SeO}_2$ . Por tanto, y teniendo en cuenta todas estas observaciones, podemos deducir que la tostación al aire del  $\text{AgCuSe}$  procederá según se indica en la Tabla IV.

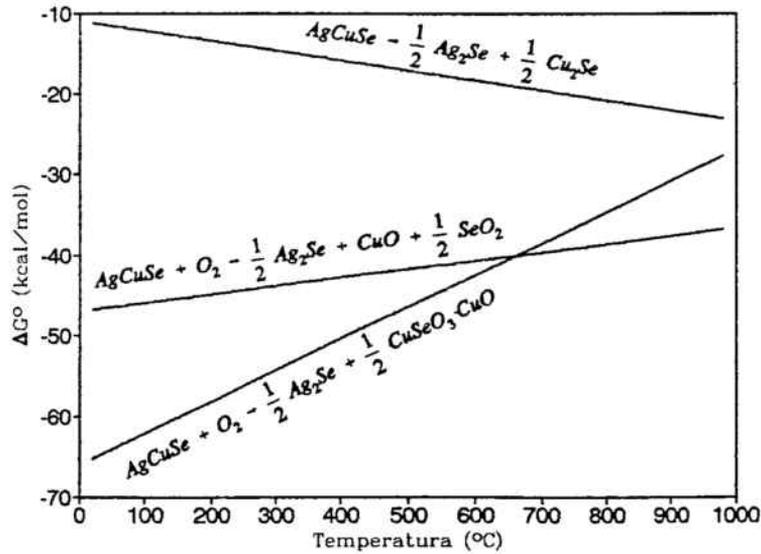


Figura 15.- Representación de las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones que pueden tener lugar al tostar el AgCuSe.

Tabla IV.- Reacciones más favorecidas según la Termodinámica que pueden tener lugar durante la tostación del AgCuSe.

Intervalo de T <sup>a</sup>	Reacciones más favorecidas
< 450 °C	$AgCuSe + O_2 \rightarrow 1/2 CuSeO_3 \cdot CuO + 1/2 Ag_2Se$ $2/3 Ag_2Se + O_2 \rightarrow 2/3 Ag_2SeO_3$
450 ° - 660 °C	$AgCuSe + O_2 \rightarrow 1/2 CuSeO_3 \cdot CuO + 1/2 Ag_2Se$ $Ag_2Se + O_2 \rightarrow 2 Ag + SeO_2$
> 660 °C	$AgCuSe + O_2 \rightarrow CuO + 1/2 Ag_2Se + 1/2 SeO_2$ $Ag_2Se + O_2 \rightarrow 2 Ag + SeO_2$

---

## *TOSTACIÓN DE SELENIUROS*

---

Los seleniuros en polvo se han sometido a una tostación en un horno convencional tipo mufla en el que se han introducido contenidos en una cápsula de porcelana. Se ha determinado la variación de peso que experimenta la muestra así como su composición.

A continuación se dan los resultados de los experimentos en que se han tostado los seleniuros de plata, cobre y mixto en atmósfera de aire, con y sin carbonato potásico.

### **5.1.- Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ).**

A partir de la pérdida de peso de cada experimento y de su composición, se han determinado las cantidades de cada compuesto presentes en la muestra. En la Tabla V se dan las pérdidas de peso en tanto por ciento para cada experimento.

La cantidad de selenio presente en la muestra después de cada experimento se ha determinado por Absorción Atómica. Del balance másico del selenio contenido en la muestra antes y después del experimento de tostación, se ha deducido la cantidad de

óxido de selenio ( $\text{SeO}_2$ ) desprendido.

**Tabla V.-** Pérdidas de peso de cada experimento realizado con  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	tiempo (h)	Relación molar $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$	Pérdida de peso (% w)
375	21	0	+1.83
		0	-8.61
450	21	0.7554	-0.12
		1.5780	-7.96
		2.9060	-11.05
520	21	0	-21.81
		0	-21.24
600	21	0.8224	-8.62
		1.6380	-8.04
		2.9350	-10.56

Dado que el carbonato potásico presenta problemas de hidratación y descomposición durante el manejo de las muestras, en las muestras tostadas se han encontrado varias especies como por ejemplo:  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ . En el caso en que la relación molar carbonato/seleniuro es superior a la unidad, se han encontrado estos compuestos en los análisis por Difracción de Rayos-X.

Como la variación de peso se ha determinado inmediatamente después de realizar el experimento y tomando todas las precauciones posibles para evitar la hidratación de la muestra, a la hora de realizar los cálculos para determinar la composición final de la

misma se ha considerado que todo el carbonato se encontraba en forma anhidra.

En la Tabla VI se presentan las composiciones de las muestras, calculadas según el método explicado anteriormente, después de los experimentos realizados tanto en presencia de carbonato potásico como en su ausencia.

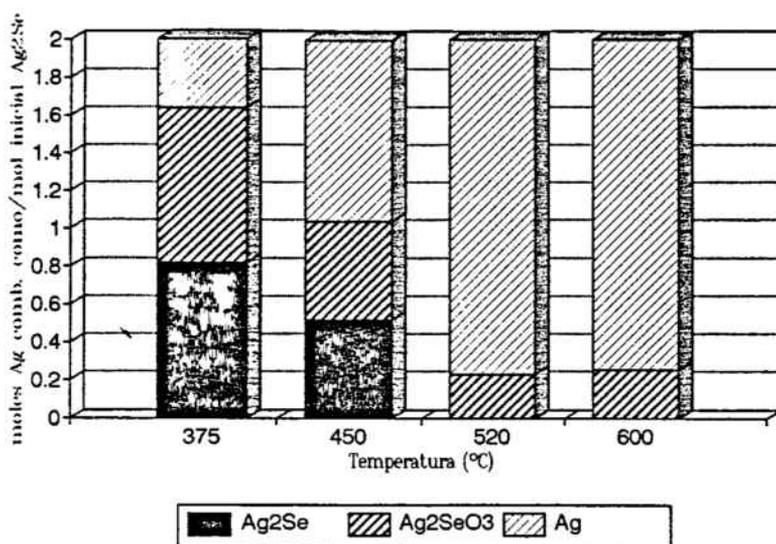
**Tabla VI.-** Composición de las muestras de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de su tostación a diferentes temperaturas y con diferentes cantidades de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Relac. molar $\text{K}_2\text{CO}_3/$ $\text{Ag}_2\text{Se}$	Moles de producto por mol inicial de $\text{Ag}_2\text{Se}$					
		$\text{Ag}_2\text{Se}$	$\text{Ag}_2\text{SeO}_3$	$\text{Ag}$	$\text{K}_2\text{SeO}_4$	$\text{SeO}_2$	$\text{CO}_2$
375	0	0.4100	0.4100	0.3610	-	0.1810	-
	0	0.2600	0.2600	0.9590	-	0.4790	-
450	0.7554	-	0.1250	1.7510	0.7554	0.1120	0.7554
	1.5780	-	-	2	1	-	0.7170
	2.9060	-	-	2	1	-	-
520	0	-	0.1160	1.7690	-	0.8840	-
	0	-	0.1290	1.7420	-	0.8710	-
600	0.8224	-	-	2	0.8224	0.1780	0.8224
	1.6380	-	-	2	1	-	0.3620
	2.9350	-	-	2	1	-	0.0320

### 5.1.1.- Tostación del $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

La oxidación del seleniuro de plata transcurre via la formación del selenito, el

cual descompone dando plata metálica, dependiendo de la temperatura de tostación. En la Figura 16 se muestra el efecto de la temperatura en la composición del residuo de tostación. A temperaturas inferiores a 520 °C, el seleniuro de plata necesita más de 21 horas de tostación para que su oxidación sea completa. El selenito obtenido es estable incluso a 600 °C.



**Figura 16.-** Efecto de la temperatura en la composición del residuo después de la tostación de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  en aire durante 21 horas.

En la Figura 17 se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos de tostación del seleniuro de plata a diferentes temperaturas durante 21 horas. La intensidad de los picos no está directamente relacionada con la proporción de cada compuesto presente en la muestra analizada. Así, en el difractograma de la muestra oxidada a 450 °C no se observan con claridad los picos correspondientes al  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ , y a la plata. Esto es debido a la reducción realizada de la escala vertical del gráfico.

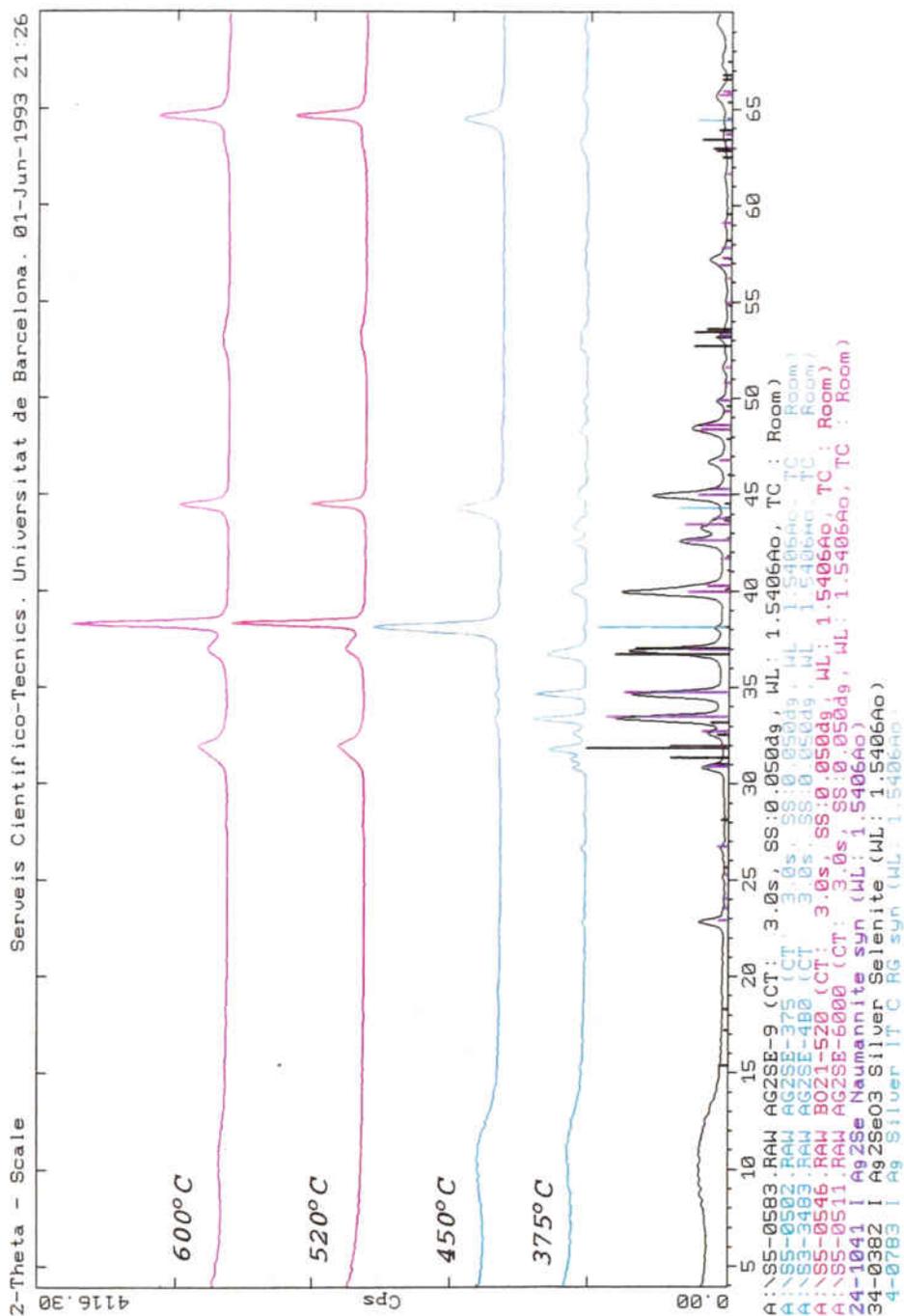


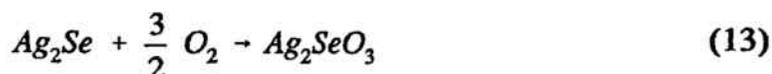
Figura 17.- Espectros de Difracci3n de Rayos-X despu3s de la tostaci3n en aire del Ag<sub>2</sub>Se durante 21 horas a diferentes temperaturas.

En la Figura anterior puede observarse la evolución de los productos con la temperatura de tostación. Como hemos dicho anteriormente, el selenito de plata aparece a 375 °C y superiores, mientras que la descomposición de este selenito no ocurre hasta pasados los 600 °C. La plata elemental que aparece a 520 °C proviene de la oxidación directa del seleniuro.

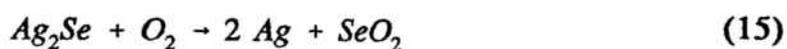
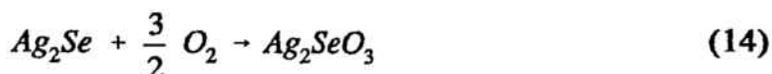
Por tanto, el selenio se volatiliza dando  $\text{SeO}_2$ , quedando sólo una pequeña parte fijada, entre 520 ° y 600 °C como selenito de plata. Según la Termodinámica, este selenito no tendría que haberse formado, ya que a partir de 450 °C la reacción más favorecida es la oxidación del seleniuro para dar plata elemental y  $\text{SeO}_2$ . El hecho de encontrarlo incluso a 600 °C podría ser debido al aumento de temperatura que sufre la muestra al introducirla en el horno previamente calentado a la temperatura de trabajo.

Las reacciones que tienen lugar durante la tostación del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  son, de acuerdo con los datos expuestos, las siguientes:

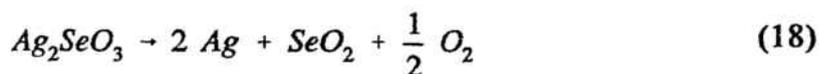
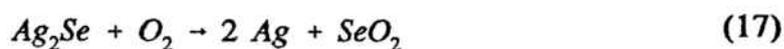
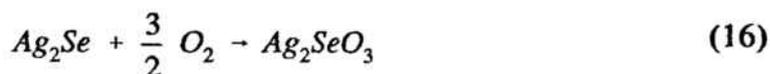
- Por debajo de 450 °C:



- Entre 450 ° y 520 °C:



- Entre 520° y 600° C:



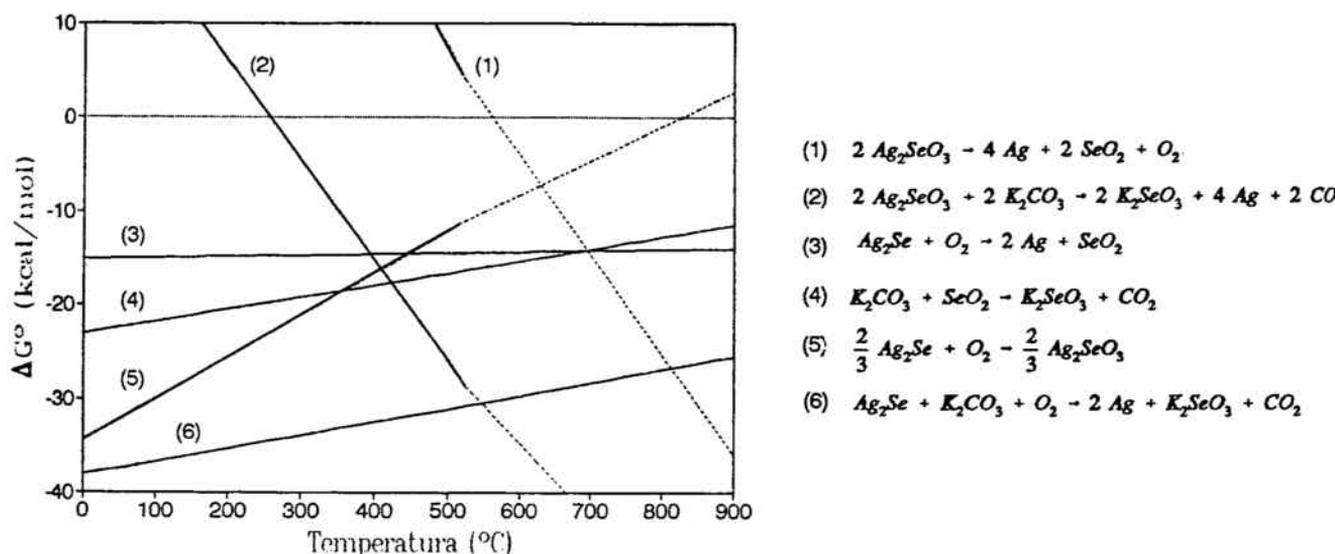
Estas observaciones concuerdan totalmente con las conclusiones deducidas de los datos termodinámicos.

### 5.1.2.- Tostación del $Ag_2Se$ en presencia de carbonato potásico.

Dado que el selenio de las muestras se desprende en forma de  $SeO_2$  y que algunos autores [7, 10-12] han comentado en sus artículos que una posible recuperación del selenio de los seleniuros es su oxidación en medio alcalino vía la formación de selenitos y/o seleniatos alcalinos, se ha creído oportuno el estudiar la tostación de los seleniuros con carbonatos alcalinos para ver si es posible evitar que el selenio se desprenda en forma de  $SeO_2$  y quede fijado en el residuo sólido en forma de un compuesto soluble que facilite su posterior recuperación.

Así, se ha estudiado la Termodinámica de la reacción de oxidación del  $Ag_2Se$  en presencia y en ausencia de carbonato potásico. En la Figura 18 se representan las líneas  $\Delta G^\circ/T$  de las reacciones de oxidación del seleniuro de plata con y sin presencia de carbonato potásico, tomando los datos encontrados en la bibliografía existente.

Como puede observarse, la reacción del  $K_2CO_3$  con el seleniuro de plata es mucho más favorable en todo el intervalo de temperaturas que las demás reacciones (cabe considerar que los datos representados son aproximados, ya que no se dispone de la expresión de las integrales que incluyen  $C_p$ , y que en los cálculos se han utilizado los valores encontrados en la bibliografía).



**Figura 18.-** Representación de las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones que pueden tener lugar al tostar el  $Ag_2Se$  con y sin  $K_2CO_3$ .

Si tenemos en cuenta que una reacción entre dos sólidos presenta, en general, más dificultades en cuanto a la cinética que una reacción en la que esté involucrado un gas, parece más oportuno estudiar las reacciones en las que tenga lugar un desprendimiento o una incorporación de  $SeO_2$  al sólido resultante.

Para confirmar que el  $SeO_2$  desprendido durante la tostación del seleniuro de

plata puede combinarse con el carbonato potásico, se ha calculado la variación con la temperatura de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  en equilibrio para cada reacción.

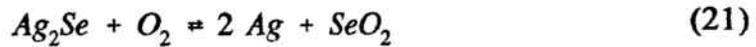
Si consideramos la expresión de la energía libre de Gibbs en función de la constante de equilibrio de la reacción:

$$\Delta G_T^\circ = - R T \ln K_p \quad (19)$$

a partir de los pares de valores de  $\Delta G^\circ/T$  podemos calcular la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} \quad (20)$$

Por otro lado, para cada reacción, la expresión de la constante de equilibrio en función de la presión parcial de  $\text{SeO}_2$  es diferente. Así, para la reacción de oxidación del seleniuro de plata:



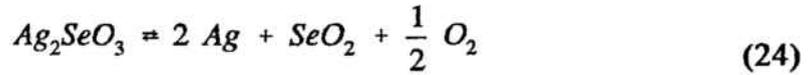
la expresión de la constante de equilibrio viene dada por:

$$K_p = \frac{P_{\text{SeO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (22)$$

de donde:

$$P_{\text{SeO}_2} = P_{\text{O}_2} e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} \quad (23)$$

Para el selenito de plata:



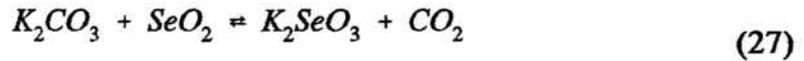
la expresión de la constante de equilibrio viene dada por:

$$K_p = p_{SeO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \quad (25)$$

de donde:

$$p_{SeO_2} = \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}} e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} \quad (26)$$

Y para el carbonato potásico:



la expresión de la constante de equilibrio viene dada por:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{SeO_2}} \quad (28)$$

de donde:

$$p_{SeO_2} = p_{CO_2} e^{\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} \quad (29)$$

Con los datos termodinámicos encontrados en la bibliografía, se han calculado los valores aproximados de la presión parcial de  $SeO_2$  en equilibrio para cada reacción y cada temperatura considerando  $p_{O_2} = 0.21$  atm y  $p_{CO_2} = 1$  atm :

**Tabla VII.-** Variación de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  con la temperatura para las reacciones estudiadas ( $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm.}$  y  $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm.}$ ).

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^a$ (K)	$p_{\text{SeO}_2}$ (atm)		
		(1)	(2)	(3)
400	673	14282	0.0009	$1.5 \cdot 10^{-6}$
500	773	3222	0.1685	$2.0 \cdot 10^{-5}$
600	873	1022	9.7956	0.0001
700	973	411	247	0.0007
800	1073	196	3414	0.0022
900	1173	106	30155	0.0071
1000	1273	63	189164	0.0175

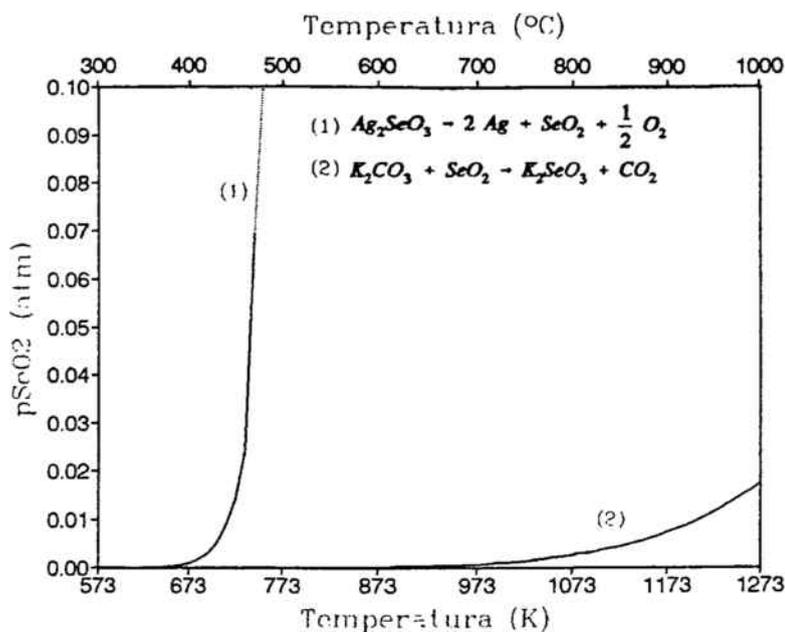
(1):  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{SeO}_2$

(2):  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{SeO}_2 + 1/2 \text{O}_2$

(3):  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SeO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{CO}_2$

Los valores encontrados reflejan que a temperaturas inferiores a  $600^{\circ}\text{C}$  (intervalo de trabajo) la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  en equilibrio con la reacción de descomposición directa del seleniuro de plata es mucho más grande que la calculada para las otras reacciones, mientras que entre  $400^{\circ}$  y  $500^{\circ}\text{C}$  la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  debida a la descomposición del selenito de plata es más grande que la necesaria para que la reacción del carbonato potásico tenga lugar. Por tanto, podemos deducir que la reacción del carbonato potásico con el  $\text{SeO}_2$  desprendido de las otras reacciones está muy favorecida termodinámicamente.

En la siguiente Figura se han representado los pares de valores anteriores.



**Figura 19.-** Variación de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  con la temperatura para las reacciones de descomposición del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  y de combinación del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con  $\text{SeO}_2$ .

Puede observarse que a partir de  $450^\circ\text{C}$  la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  en equilibrio con el sólido en la reacción de descomposición del selenito de plata tiene un valor considerable, mientras que en la reacción con carbonato potásico, la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  no es significativa hasta pasados los  $1000^\circ\text{C}$ .

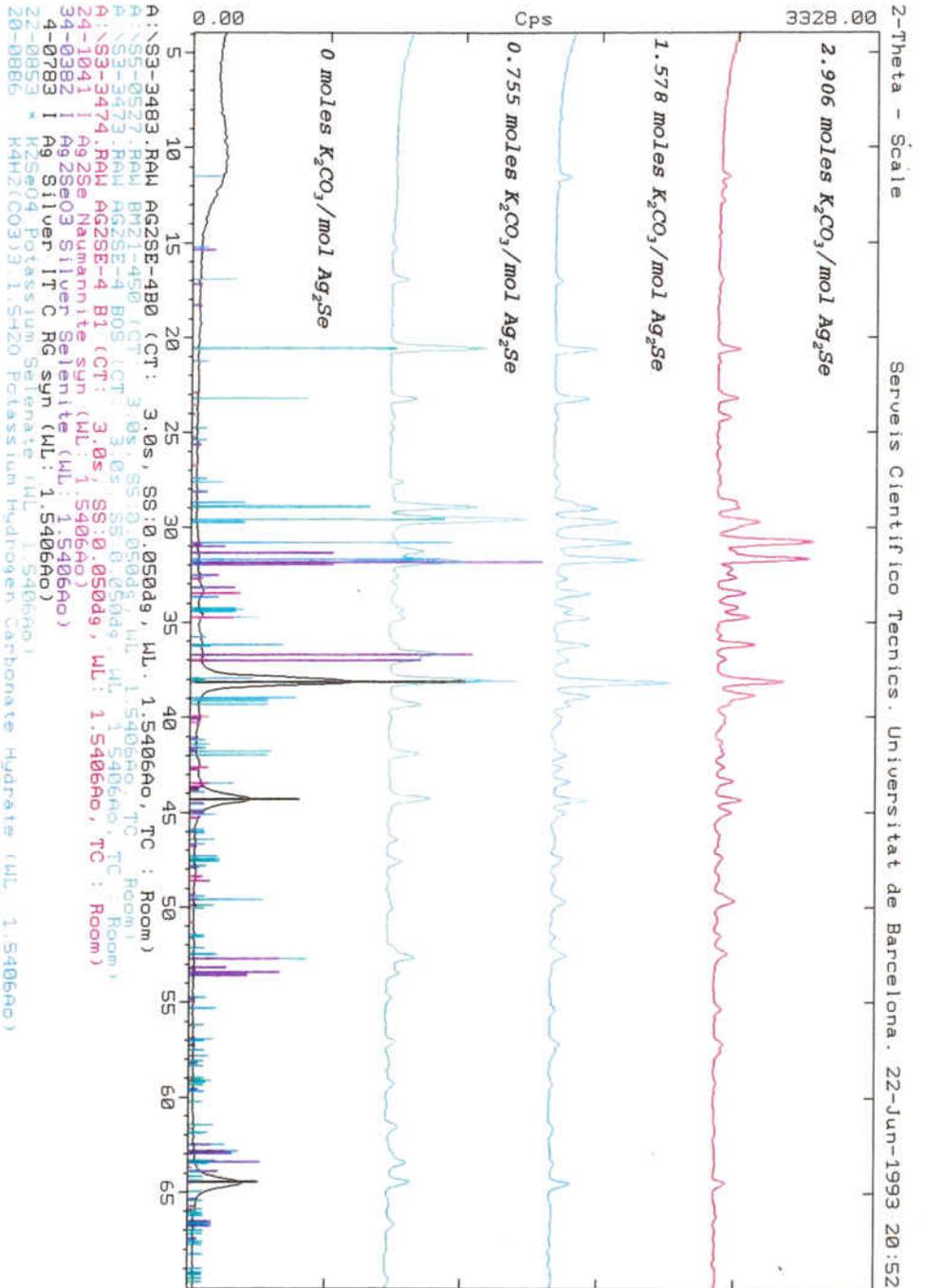
Dado que la reacción con carbonato potásico parece impedir la volatilización del selenio en forma de  $\text{SeO}_2$ , se ha procedido a la comprobación experimental de las observaciones teóricas. Así, se ha mezclado cada seleniuro con diferentes cantidades de carbonato potásico y se han realizado los experimentos de tostación a varias temperaturas, examinando las muestras finales por difracción de Rayos-X.

Después de cada experimento, la muestra se ha disuelto en agua regia y el selenio se ha analizado por Absorción Atómica. El contenido final en selenio de la muestra es prácticamente el mismo que el inicial. Las pequeñas diferencias existentes entre los contenidos iniciales y finales de cada muestra pueden atribuirse a la volatilización superficial que sufre el selenio al inicio de la tostación. Este efecto puede minimizarse si se coloca una capa de carbonato potásico por encima de la mezcla carbonato/seleniuro.

Cuando se mezcla el seleniuro de plata con carbonato potásico los productos finales de la reacción de tostación son plata metálica y seleniato potásico. En las Figuras 20 y 21 se muestran los difractogramas correspondientes a estos experimentos.

Tal como habíamos predicho el selenio permanece en la muestra después de tostar en presencia de carbonato potásico, pero no en forma de selenito potásico sino que el análisis por difracción de Rayos-X denota la presencia de seleniato potásico.

La identificación de la presencia de seleniato y/o selenito se ha realizado también mediante análisis químico. El anión  $\text{SeO}_4^{2-}$ , incoloro, es parecido analíticamente al sulfato; como éste, forma la sal de bario poco soluble. Los seleniatos son más difíciles de reducir a selenio elemental que los selenitos, los cuales pueden ser reducidos en medio clorhídrico y en frío en presencia de yoduro potásico, mientras que el Se(VI) no es reducido [27]. Así, el análisis de las muestras después de tostar en presencia de carbonato ha servido para comprobar que en el residuo final únicamente existe seleniato y no selenito.



**Figura 20.-** Espectros de Difracción de Rayos-X después de la tostación del  $Ag_2Se$  en presencia de diferentes cantidades de  $K_2CO_3$  durante 21 horas a  $450^\circ C$ .

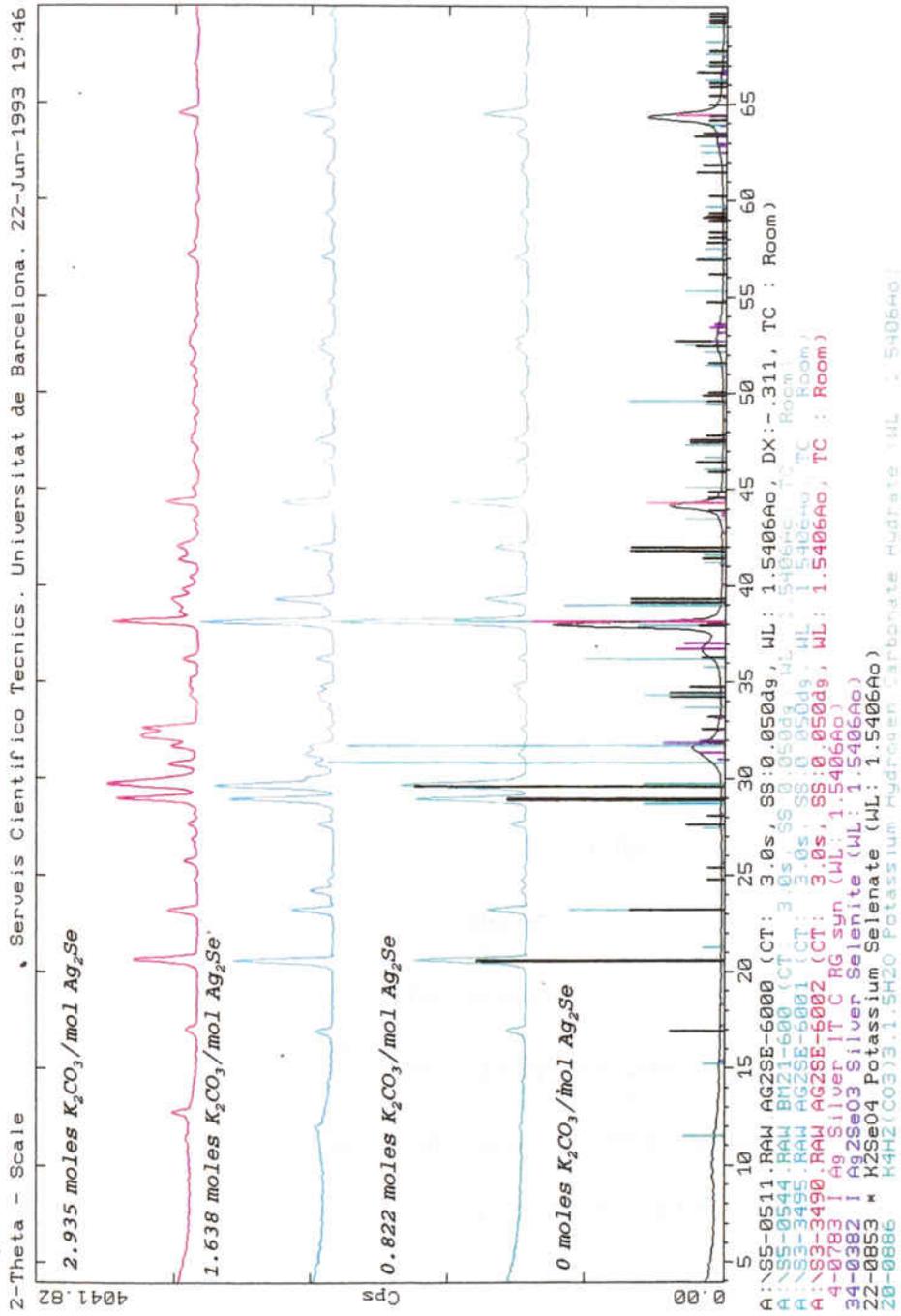
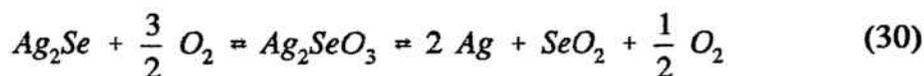


Figura 21.- Espectros de Difracción de Rayos-X después de la tostación del  $Ag_2Se$  en presencia de diferentes cantidades de  $K_2CO_3$  durante 21 horas a  $600^\circ C$ .

Consultando la bibliografía no ha sido posible encontrar los valores referentes a los parámetros termodinámicos de entalpía y entropía del seleniato potásico para comprobar que su formación está más favorecida que la del selenito potásico. Por tanto, es de suponer que la presencia de carbonatos provoca que el equilibrio:



se desplace a la derecha a causa de la desaparición del  $SeO_2$  según la reacción:



El oxígeno desprendido por la descomposición del selenito de plata favorecería la formación del seleniato potásico por no requerir esta reacción el aporte de oxígeno extra para pasar de selenito a seleniato.

La composición de las muestras después de 21 horas de tostación a  $450^\circ C$  y a  $600^\circ C$  con diferentes cantidades de carbonato potásico se muestra en las Figuras 22 y 23, respectivamente. Para relaciones molares carbonato/seleniuro inferiores a uno, el producto de la reacción contiene aún selenito de plata. Al aumentar la relación carbonato/seleniuro, se minimiza la formación de este intermedio obteniéndose únicamente plata metálica, mientras que todo el selenio queda en forma de seleniato potásico.

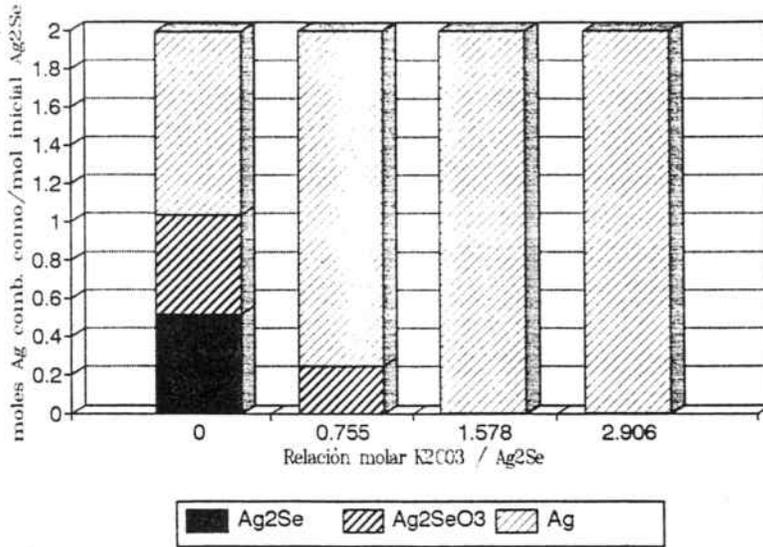


Figura 22.- Efecto de la relación molar  $K_2CO_3/Ag_2Se$  en los compuestos intermedios encontrados después de tostar a  $450^\circ C$  durante 21 horas en aire.

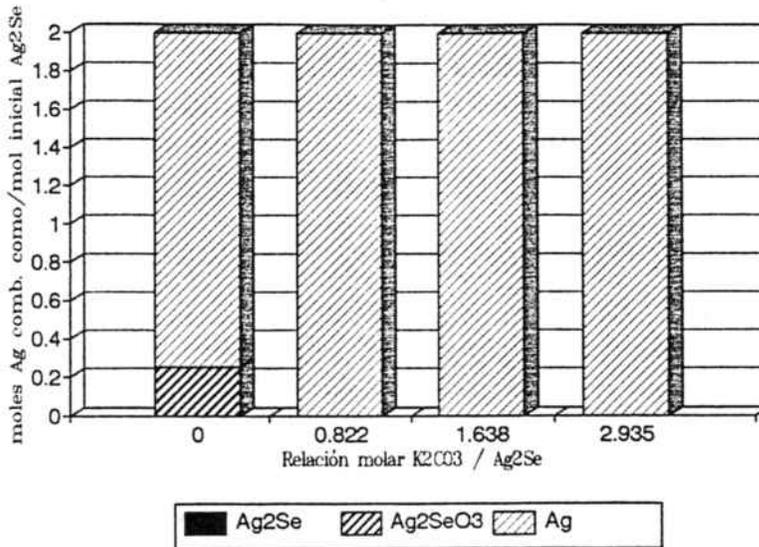
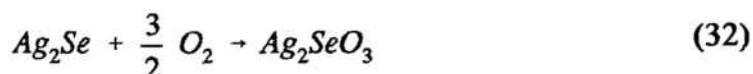


Figura 23.- Efecto de la relación molar  $K_2CO_3/Ag_2Se$  en los compuestos intermedios encontrados después de tostar a  $600^\circ C$  durante 21 horas en aire.

Así, parece ser que la tostación de seleniuro de plata en presencia de carbonato potásico tiene lugar de acuerdo con las siguientes reacciones:



El selenito de plata debe desaparecer cuando la  $p_{SeO_2}$  de la reacción con carbonato sea menor que la de la reacción de formación a partir de  $Ag_2Se$  y  $O_2$ .

Cuando la relación molar carbonato/ $Ag_2Se$  es inferior a 1:1, a  $600^\circ C$ , se ha encontrado que toda la plata inicial se encuentra en estado elemental, mientras que la cantidad de carbonato potásico no era suficiente para fijar todo el selenio inicial, de manera que parte de este selenio se ha volatilizado. Este efecto puede evitarse realizando la tostación con relaciones molares carbonato/seleniuro iguales o superiores a 1:1 y disponiendo una capa de carbonato por encima de la mezcla carbonato/seleniuro, de manera que no habrá ninguna volatilización superficial inicial del selenio que contiene la muestra.

De esta forma se ha evitado la volatilización del selenio mediante la formación de un compuesto no volátil que es también un compuesto soluble.

5.2.- Seleniuro de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).

A partir de la pérdida de peso de cada experimento y de su composición (obtenida mediante difracción de Rayos-X), se han determinado las cantidades de cada compuesto presentes en la muestra. En la Tabla VIII se dan las pérdidas de peso en tanto por ciento para cada experimento.

**Tabla VIII.-** Pérdidas de peso de cada experimento realizado con  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	tiempo (h)	Relación molar $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Cu}_2\text{Se}$	Pérdida de peso (% w)
375	21	0	+2.78
		0	+10.46
450	21	0.7550	+10.18
		1.1720	-0.60
		1.9600	-7.98
520	21	0	-22.84
		0	-22.39
600	21	1.0010	+3.72
		1.1590	-0.60
		2.0680	-5.61

Como puede observarse en la Tabla anterior, a bajas temperaturas y en ausencia de carbonato potásico, el peso final es mayor que el inicial (pérdida de peso positiva), de lo cual se deduce que el seleniuro de cobre (I) incorpora oxígeno, dando lugar a selenito de cobre. A mayor temperatura y en ausencia de carbonato potásico, el peso

final es inferior al inicial, con lo que es de suponer que el seleniuro de cobre descompone desprendiéndose selenio en forma de  $\text{SeO}_2$ . Cuando se mezcla el seleniuro con carbonato la pérdida de peso no nos da idea de la composición final de la muestra ya que puede volatilizarse tanto  $\text{SeO}_2$  como  $\text{CO}_2$ .

La siguiente Tabla muestra la composición de las muestras para cada experimento calculadas, según el método explicado anteriormente, a partir de los resultados de Difracción de Rayos-X y las pérdidas de peso.

**Tabla IX.-** Composición de las muestras de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de su tostación a diferentes temperaturas y con diferentes cantidades de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Relac. molar $\text{K}_2\text{CO}_3/$ $\text{Cu}_2\text{Se}$	Moles de producto por mol inicial de $\text{Cu}_2\text{Se}$					
		$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{CuSeO}_3\text{CuO}$	$\text{CuO}$	$\text{K}_2\text{SeO}_4$	$\text{SeO}_2$	$\text{CO}_2$
375	0	0.9110	0.0890	-	-	-	-
	0	0.6630	0.3370	-	-	-	-
450	0.7550	-	0.1440	1.7130	0.7550	0.1010	0.7550
	1.1720	-	-	2	1	-	0.9140
	1.9600	-	-	2	1	-	0.0400
520	0	-	-	2	-	1	-
	0	-	-	2	-	1	-
600	1.0010	-	-	2	0.7180	0.2820	0.7180
	1.1590	-	-	2	1	-	0.9200
	2.0680	-	-	2	1	-	0.2980

---

Al igual que en el caso del seleniuro de plata, a la hora de hacer los cálculos se ha considerado que el carbonato potásico se encontraba en forma anhidra al final de los experimentos.

### 5.2.1.- Tostación del $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

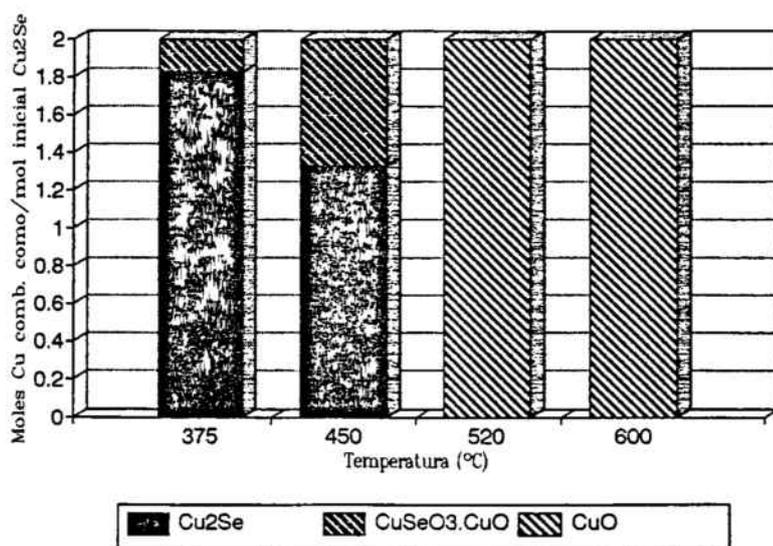
La oxidación del seleniuro de cobre ocurre via la formación del selenito básico de cobre ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ ), el cual descompone dando óxido de cobre.

Según la Termodinámica, durante la tostación en aire del seleniuro de cobre (I) la reacción más probable por debajo de  $660^\circ\text{C}$  es la formación de selenito básico de cobre, el cual no descompondría hasta pasada esta temperatura, mientras que la descomposición directa del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  podría tener lugar a partir de los  $700^\circ\text{C}$ .

En la Figura 24 se muestra la variación en la composición de la muestra después de 21 horas de tostación a diferentes temperaturas. Por debajo de  $520^\circ\text{C}$  la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  es incompleta, encontrándose el selenito básico de cobre como compuesto intermedio de tostación. A temperaturas superiores la tostación es completa y el residuo se compone únicamente de óxido de cobre.

De los resultados experimentales se deduce que tanto la descomposición del selenito como la del seleniuro tienen lugar a temperaturas inferiores a las calculadas mediante los valores  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  encontrados en la bibliografía (ver Figura 14): según

estos cálculos, el selenito básico de cobre no descompone hasta pasados los 600 °C, mientras que experimentalmente se encuentra que a 520 °C no se observa la presencia de selenito básico de cobre en la muestra después de tostar y ésta contiene únicamente óxido de cobre (II). Cabe recordar que los datos termodinámicos utilizados en los cálculos son los encontrados en la bibliografía y que los resultados obtenidos al calcular  $\Delta G^\circ$  son aproximados, ya que no se dispone de las expresiones de  $C_p$  en función de la temperatura.



**Figura 24.-** Efecto de la temperatura en los compuestos intermedios encontrados después de tostar  $\text{Cu}_2\text{Se}$  durante 21 horas en aire.

En la siguiente Figura se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos de tostación en aire del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  a diferentes temperaturas durante 21 horas, donde se observa la variación de la composición final de la muestra en función de la temperatura de tostación.

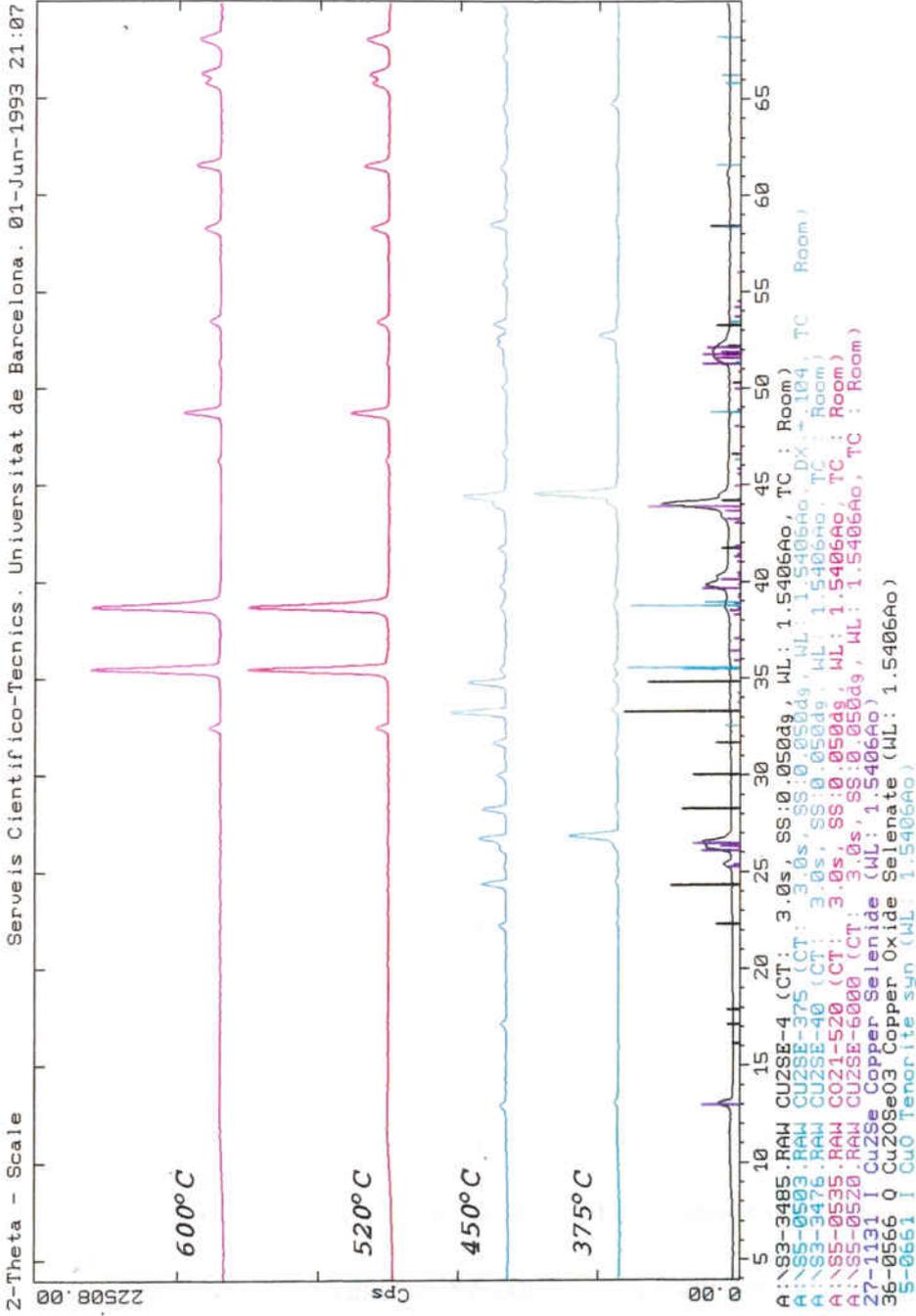


Figura 25.- Espectros de Difracción de Rayos-X después de la tostación en aire del Cu<sub>2</sub>Se durante 21 horas a diferentes temperaturas.

Así, de los resultados obtenidos se puede considerar que la oxidación del seleniuro de cobre tiene lugar de acuerdo con las siguientes reacciones:

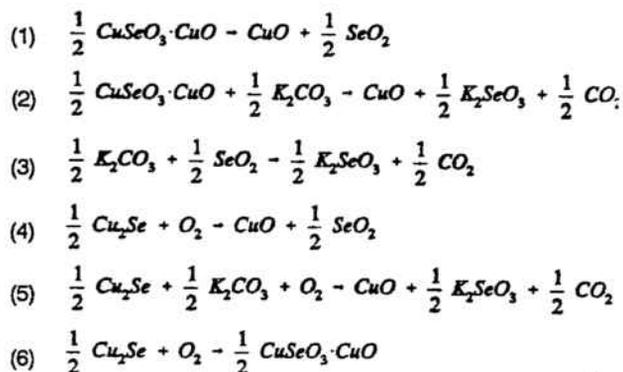
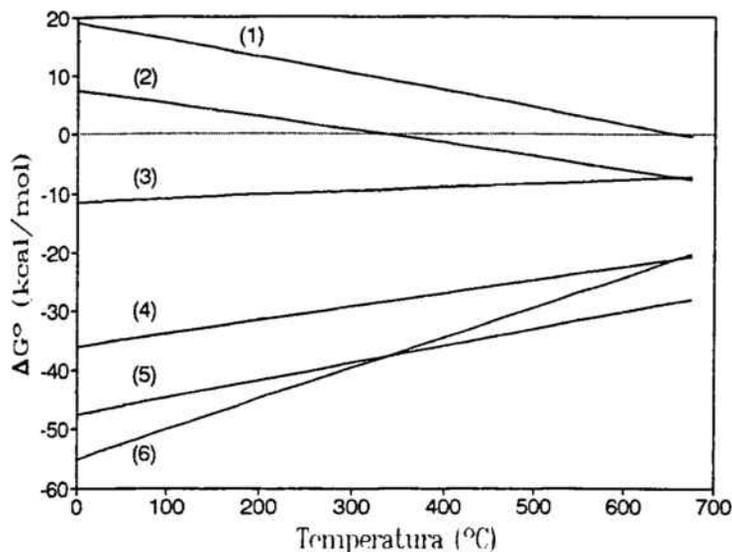


En el caso del seleniuro de cobre, la volatilización del selenio tiene lugar a temperaturas inferiores que para el seleniuro de plata, ya que a 520° C el producto de reacción es únicamente óxido de cobre.

### 5.2.2.- Tostación del $\text{Cu}_2\text{Se}$ en presencia de carbonato potásico.

En el caso del seleniuro de plata, ya se observó que la tostación en medio alcalino impedía la volatilización del selenio reteniéndolo en el sólido en forma de selenito/seleniato potásico. Para el seleniuro de cobre (I) se ha realizado el mismo estudio con similares resultados.

Así, se ha procedido en primer lugar al estudio termodinámico de las reacciones entre  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y oxígeno y del  $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$  en presencia de carbonato potásico. En la siguiente Figura se representan las líneas  $\Delta G^\circ / T$  de estas reacciones y de aquellas en las que están involucrados tanto el seleniuro como el selenito de cobre. Volvemos a hacer mención de que los datos representados son aproximados.



**Figura 26.-** Representación de las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones que pueden tener lugar entre  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CuSeO}_3\text{CuO}$ , con y sin  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Como puede observarse, la reacción más favorecida según la Termodinámica a bajas temperaturas es la formación de selenito básico de cobre a partir del seleniuro. A partir de  $350^\circ\text{C}$  y durante todo el intervalo de temperaturas la reacción del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  con el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  es la que tiene un  $\Delta G^\circ$  más negativo.

Como habíamos comentado en el caso del seleniuro de plata la reacción entre dos sólidos podría presentar más dificultades que la reacción entre un sólido y un gas, ya que, en este último caso, el contacto entre ambas fases será más eficaz para que tenga lugar la reacción.

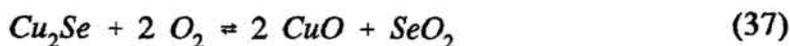
La reacción entre el carbonato potásico y el  $\text{SeO}_2$  tiene valores de  $\Delta G^\circ$  negativos

en todo el intervalo de temperaturas. Por tanto, parece razonable pensar que en el momento que descomponga el seleniuro y/o el selenito básico de cobre el  $\text{SeO}_2$  desprendido se combinará con el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sin ningún problema. Para comprobarlo, estudiamos la variación con la temperatura de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  en equilibrio con el sólido para cada reacción.

Tal y como habíamos dicho anteriormente la constante de equilibrio de una reacción puede expresarse como:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (36)$$

Por otro lado, según la reacción, la constante de equilibrio puede expresarse en función de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$ . Así, para la reacción de oxidación del seleniuro de cobre:



la constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K_p = \frac{P_{\text{SeO}_2}}{P_{\text{O}_2}^2} \quad (38)$$

y, por tanto la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  será:

$$P_{\text{SeO}_2} = P_{\text{O}_2}^2 e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (39)$$

Para el selenito básico de cobre:



la constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K_p = p_{\text{SeO}_2} \quad (41)$$

y, por tanto la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  será:

$$p_{\text{SeO}_2} = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}} \quad (42)$$

Con los datos termodinámicos encontrados en la bibliografía, se han calculado los valores aproximados de la presión parcial de  $\text{SeO}_2$  en equilibrio para cada reacción y cada temperatura considerando  $p_{\text{O}_2} = 0.21$  atm. y  $p_{\text{CO}_2} = 1$  atm. (Tabla X y Figura 27).

Los valores encontrados reflejan que a temperaturas inferiores a  $600^\circ \text{C}$  (intervalo de trabajo) la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  en equilibrio con la reacción de descomposición directa del seleniuro de cobre (I) es mucho más grande que la calculada para las otras reacciones, mientras que entre  $500^\circ$  y  $600^\circ \text{C}$  la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  debida a la descomposición del selenito básico de cobre es más grande que la necesaria para que la reacción del carbonato potásico tenga lugar. Por tanto, podemos deducir que la reacción del carbonato potásico con el  $\text{SeO}_2$  desprendido de las otras reacciones es viable termodinámicamente.

Tabla X.- Variación de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  con la temperatura para las reacciones estudiadas.

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^a$ (K)	$p_{\text{SeO}_2}$ (atm)		
		(1)	(2)	(3)
400	673	$2.2 \cdot 10^{16}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
500	773	$6.2 \cdot 10^{12}$	0.0023	$2.0 \cdot 10^{-5}$
600	873	$1.1 \cdot 10^{10}$	0.1286	$1.4 \cdot 10^{-4}$
700	973	$7.7 \cdot 10^7$	3.1280	0.0007
800	1073	$1.3 \cdot 10^6$	42	0.0022
900	1173	45163	362	0.0071
1000	1273	2629	2223	0.0175

(1):  $\text{Cu}_2\text{Se} + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CuO} + \text{SeO}_2$

(2):  $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO} \rightleftharpoons 2 \text{CuO} + \text{SeO}_2$

(3):  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SeO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{CO}_2$

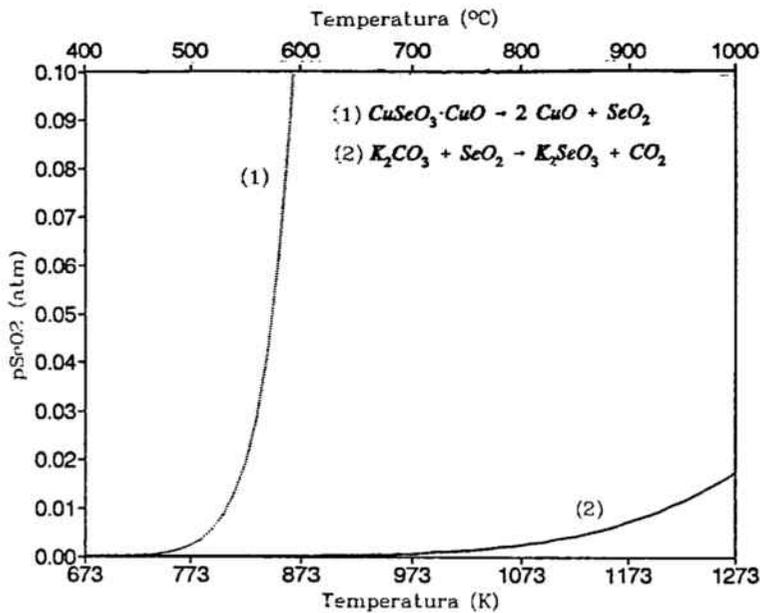


Figura 27.- Variación de la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  con la temperatura para la reacción de descomposición del  $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$  y la del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con  $\text{SeO}_2$ .

Puede observarse que a partir de  $550^{\circ}\text{C}$  la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  en equilibrio con el sólido en la reacción de descomposición del selenito básico de cobre tiene un valor considerable, mucho mayor que en la reacción con carbonato potásico.

De igual forma que para el seleniuro de plata, parece ser que la presencia de carbonato potásico impide la volatilización del selenio. Por tanto, se ha procedido a la comprobación experimental de las observaciones teóricas. así, se ha mezclado el seleniuro con diferentes cantidades de carbonato potásico y se han realizado los experimentos de tostación a varias temperaturas, examinando las muestras finales por difracción de Rayos-X.

En las Figuras 28 y 29 se muestran los difractogramas correspondientes a la tostación de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  en presencia de carbonato potásico a  $450^{\circ}$  y  $600^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Como ya habíamos comentado en el caso del seleniuro de plata, el selenio queda retenido en el sólido en forma de seleniato y no de selenito. La no disponibilidad de los parámetros termodinámicos del seleniato potásico nos impide explicar la base teórica de este hecho, aunque es de suponer que si la formación del selenito está favorecida termodinámicamente, más lo estará la del seleniato potásico ya que éste es el compuesto que se forma. El análisis químico con bario confirma la presencia de  $\text{SeO}_4^{2-}$  en todos los experimentos.

La composición final de las muestras de seleniuro de cobre después de su tostación con carbonato potásico a  $450^{\circ}\text{C}$  se dan en la Figura 30.

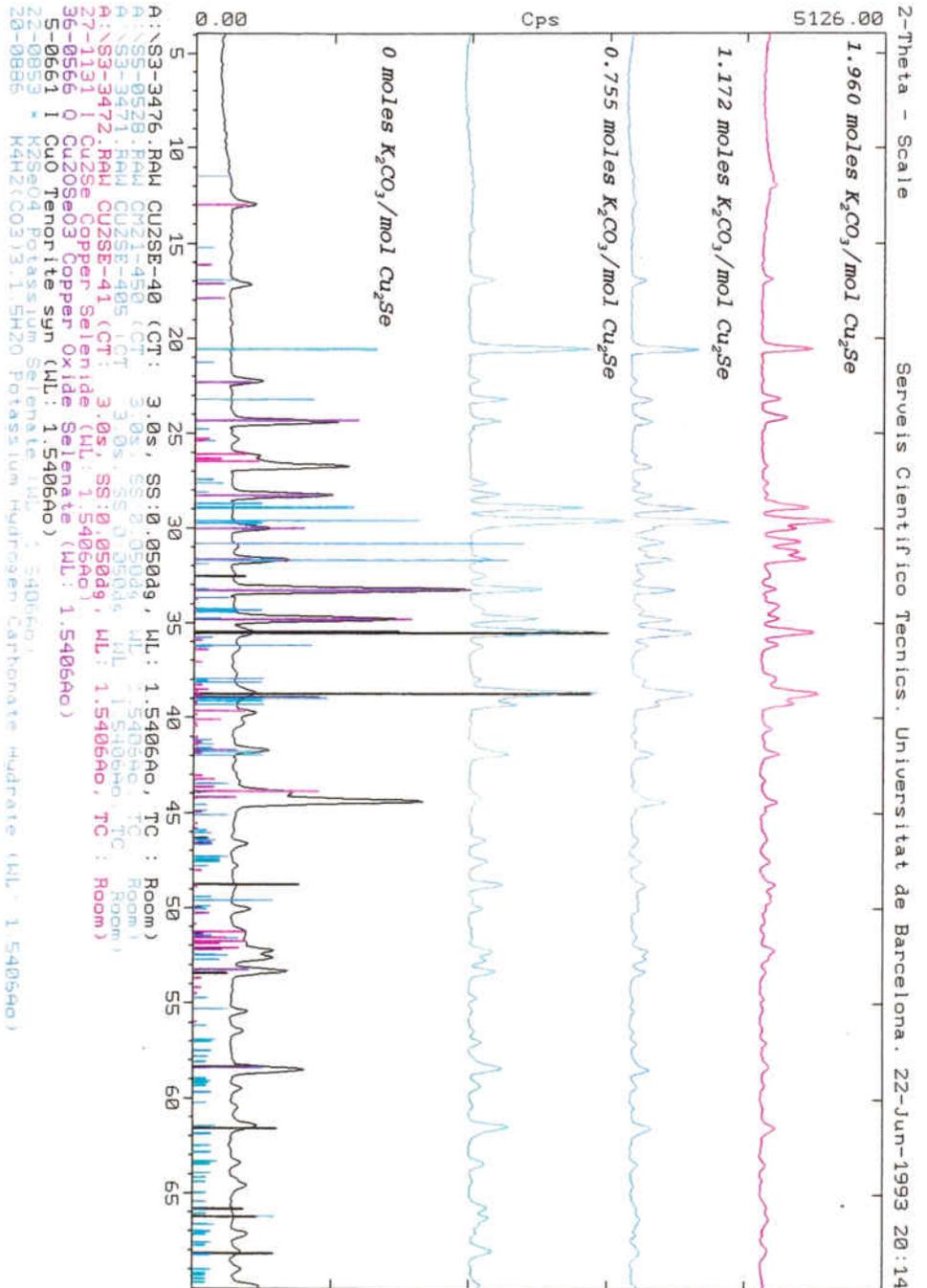
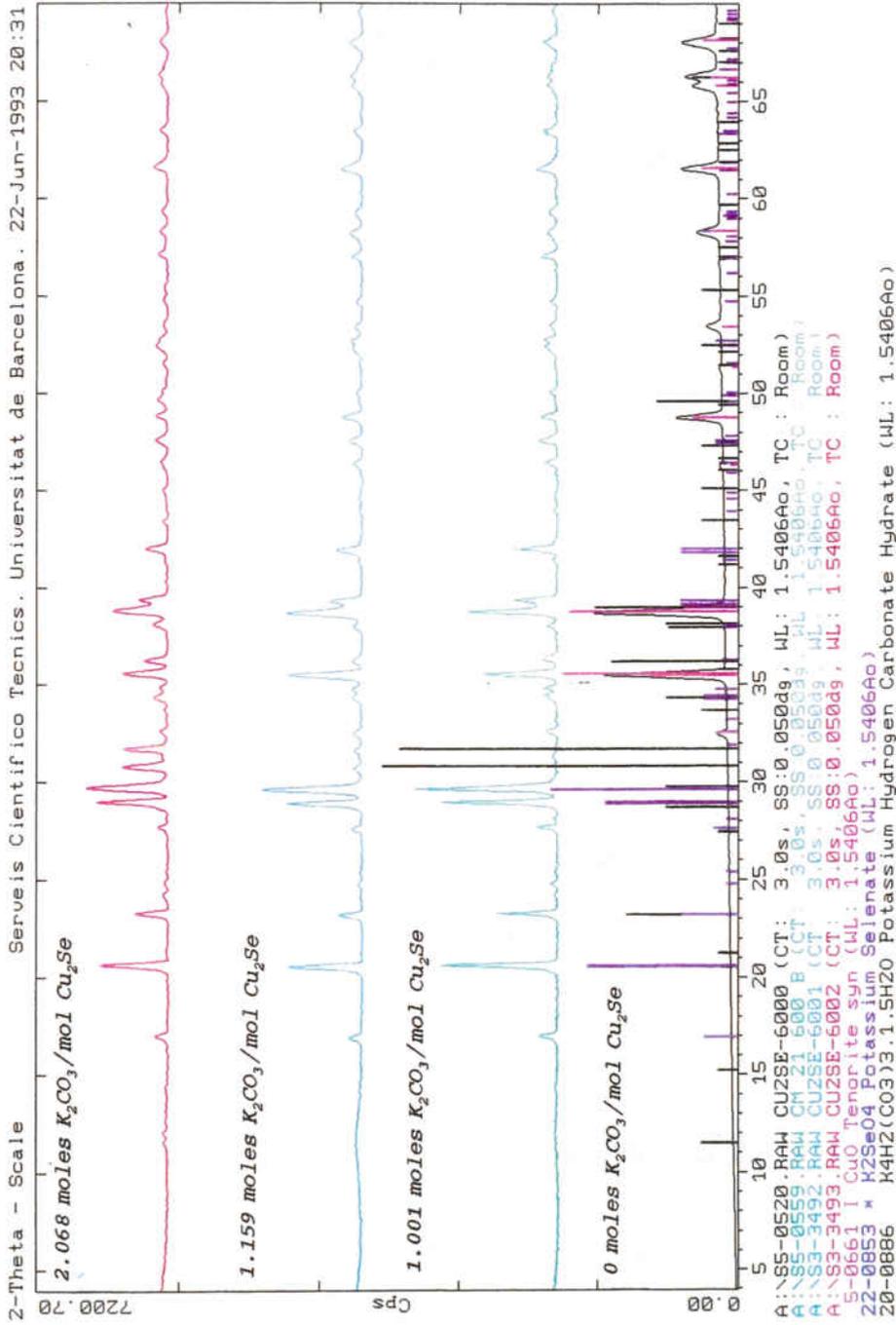


Figura 28.- Espectros de Difracción de Rayos-X después de la tostación del  $Cu_2Se$  durante 21 horas a  $450^\circ C$  y con diferentes cantidades de  $K_2CO_3$ .



**Figura 29.** - Espectros de Difracción de Rayos-X después de la tostación del  $Cu_2Se$  durante 21 horas a  $600^\circ C$  y con diferentes cantidades de  $K_2CO_3$ .

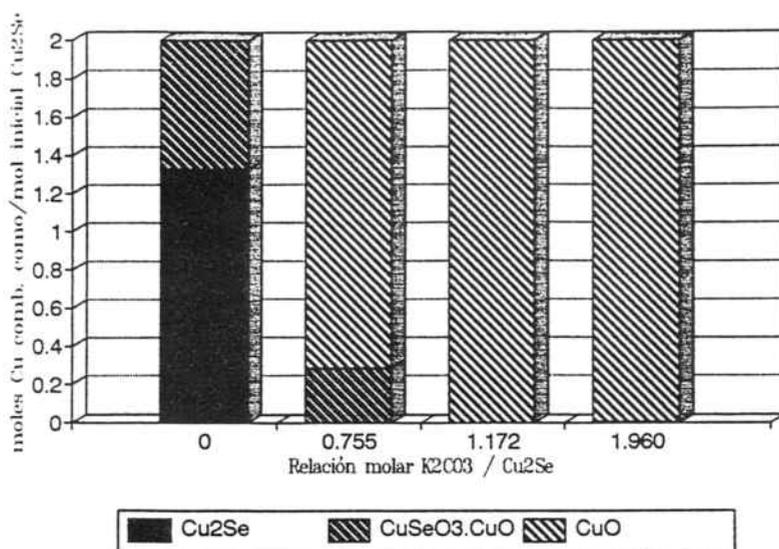
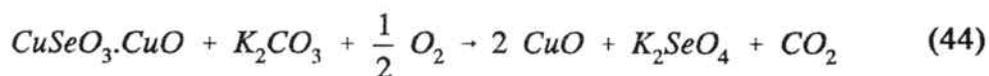


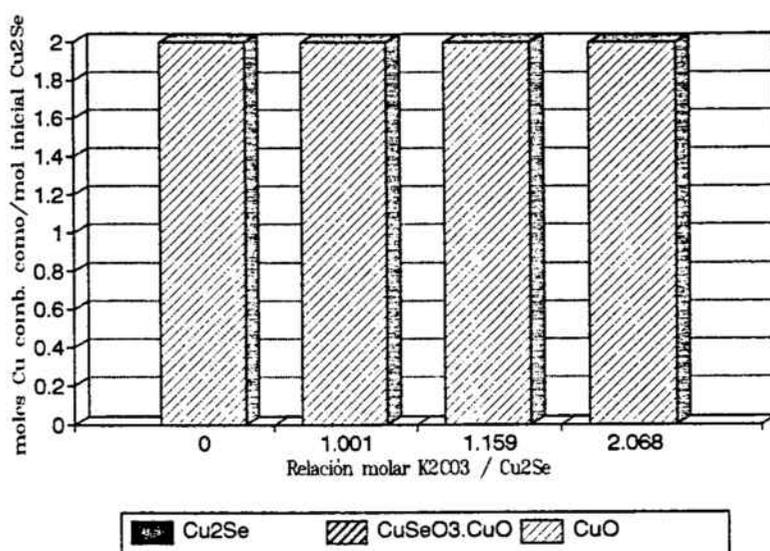
Figura 30.- Efecto de la relación molar K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>Se en los compuestos intermedios encontrados después de tostar a 450 °C durante 21 horas en aire.

La presencia de carbonato potásico en la tostación del seleniuro de cobre permite la total oxidación de este compuesto a 450 °C (temperatura inferior a la que necesitaba el Cu<sub>2</sub>Se por sí solo) cuando la relación molar carbonato/seleniuro es superior a uno. Para relaciones molares inferiores, se encuentra el selenito básico de cobre como intermedio de reacción.

Las reacciones por las que transcurre el proceso parecen ser las siguientes:



Cuando la temperatura de tostación es de  $600^{\circ}\text{C}$ , el único compuesto que se encuentra es el óxido de cobre (II), incluso cuando la relación molar carbonato/seleniuro es inferior a 1:1. La composición de los productos de tostación con diferentes relaciones molares carbonato/seleniuro a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 21 horas se muestra en la siguiente Figura.



**Figura 31.-** Efecto de la relación molar  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Cu}_2\text{Se}$  en los compuestos intermedios después de tostar a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 21 horas en aire.

En el caso del seleniuro de plata ya se ha visto que si la relación molar carbonato/seleniuro es inferior a 1:1, parte del selenio inicial se volatiliza debido a que la cantidad de carbonato potásico es insuficiente para fijar todo el selenio inicial en forma de seleniato potásico, de manera que el resto de selenio se escapa en forma de  $\text{SeO}_2$ . En el caso del seleniuro de cobre este efecto es más pronunciado, ya que la descomposición del seleniuro de cobre es ya completa a  $600^{\circ}\text{C}$  en ausencia de carbonato. Para evitarlo, es necesario trabajar con relaciones molares carbonato/seleniuro

superiores a 1:1 y, para evitar la volatilización superficial inicial del selenio, disponer una capa de carbonato potásico por encima de la mezcla. Al mezclar el seleniuro previamente con carbonato potásico se evita la volatilización del selenio, reteniéndolo en el sólido en forma de seleniato potásico.

### 5.3.- Seleniuro de plata y cobre (AgCuSe).

A partir de la pérdida de peso de cada experimento y de su composición (resultados obtenidos mediante difracción de Rayos-X), se han determinado las cantidades de cada compuesto presentes en las muestras.

En la Tabla XI se dan las pérdidas de peso en tanto por ciento para cada experimento. Como puede observarse, el peso final de la muestra es mayor que el inicial en la mayoría de los casos. Únicamente cuando la relación molar  $K_2CO_3/AgCuSe$  es superior a 1 se aprecia una pérdida de peso al final del experimento. De esto se deduce que el seleniuro de plata y cobre incorpora oxígeno en ausencia de carbonato potásico, dando lugar a los respectivos selenitos. La difracción de Rayos-X de las muestras finales nos dará idea de lo ocurrido.

La Tabla XII muestra la composición de las muestras para cada experimento, tanto en presencia de carbonato potásico como en ausencia de éste. Las composiciones se han calculado según el método explicado anteriormente, a partir de los resultados de Difracción de Rayos-X y las pérdidas de peso.

Tabla XI.- Pérdidas de peso de cada experimento realizado con AgCuSe.

T <sup>a</sup> (°C)	tiempo (h)	Relación molar K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AgCuSe	Pérdida de peso (% w)	
375	21	0	+1.46	
	4	0	+6.29	
		0.9962	+1.84	
450	21	0	+13.11	
		0.8025	+6.54	
		1.3550	-3.62	
	24	2.4970	-8.56	
		0	+9.02	
		64	0	-0.37
		70	0	+0.01
520	21	0	+0.48	
		0	-11.87	
600	21	0.7753	+1.58	
		1.3270	-6.42	
		2.6330	-10.07	

Al igual que en el caso de los otros seleniuros, se ha considerado que el carbonato potásico en exceso que queda en la muestra al final del experimento se encuentra en forma anhidra.

Como puede observarse en los resultados, a 375°C la tostación en aire del seleniuro de cobre y plata da como resultado su descomposición en seleniuro de plata y selenito básico de cobre.

Tabla XII.- Composición de las muestras de AgCuSe después de su tostación a diferentes temperaturas y con diferentes cantidades de  $K_2CO_3$ .

T <sup>a</sup> (°C)	tiempo (h)	Relac. molar $K_2CO_3$ / AgCuSe	Moles de producto por mol inicial de AgCuSe			
			AgCuSe	Ag <sub>2</sub> Se	Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Ag
375	21	0	0.8860	0.0570	-	-
		0	0.5080	0.2460	-	-
	4	0.9962	-	-	-	1
450	21	0	-	-	0.5000	-
		0.8025	-	-	0.1577	0.6846
		1.3550	-	-	-	1
	24	2.4970	-	-	-	1
		0	-	-	0.5000	-
		0	-	-	0.5000	-
		0	-	-	0.5000	-
520	21	0	-	-	0.5000	-
		0	-	-	0.2620	0.4760
600	21	0.7753	-	-	-	1
		1.3270	-	-	-	1
		2.6330	-	-	-	1

**Tabla XII.- (cont.)** Composición de las muestras de AgCuSe después de su tostación a diferentes temperaturas y con diferentes cantidades de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

T <sup>a</sup> (°C)	tiempo (h)	Relac. molar K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / AgCuSe	Moles de producto por mol inicial de AgCuSe					
			CuSeO <sub>3</sub> .CuO	CuO	K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	SeO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
375	21	0	0.0570	-	-	-	-	
	4	0	0.2460	-	-	-	-	
		0.9962	-	1	0.9962	0.0040	0.9962	
450	21	0	0.2912	0.4176	-	0.2088	-	
		0.8025	-	1	0.8025	0.0398	0.8025	
		1.3550	-	1	1	-	0.6450	
	24	2.4970	-	1	1	-	0.2510	
		0	0.1990	0.6020	-	0.3010	-	
		64	0	-	1	-	0.5110	-
		70	0	-	1	-	0.5000	-
520	21	0	-	1	-	0.5000	-	
		0	-	1	-	0.7380	-	
600	21	0.7753	-	1	0.7753	0.2247	0.7753	
		1.3270	-	1	1	-	0.8360	
		2.6330	-	1	1	-	1	

Ya habíamos mencionado anteriormente que, por oxidación anódica, el seleniuro binario descompone para dar los seleniuros simples [13]. El hecho de que aparezca seleniuro de plata en la muestra final después de tostar el AgCuSe a bajas temperaturas, parece confirmar que esta descomposición tiene lugar como primera etapa del proceso.

En los apartados anteriores habíamos llegado a la conclusión de que, tanto para el seleniuro de plata como para el seleniuro de cobre, si la tostación se realizaba en presencia de carbonato potásico se impedía la volatilización del selenio, reteniéndolo en el residuo en forma de selenito/seleniato potásico. Dado que en la tostación del seleniuro de plata y cobre parece tener lugar una primera descomposición dando como resultado los respectivos seleniuros, es razonable pensar que su tostación en presencia de carbonato potásico será igualmente eficaz para evitar la volatilización del selenio en forma de  $\text{SeO}_2$ .

### 5.3.1.- Tostación del AgCuSe.

Según la Termodinámica, durante la tostación en aire del seleniuro de plata y cobre la reacción más probable por debajo de  $650^\circ\text{C}$  es la que da lugar a seleniuro de plata y selenito básico de cobre. A partir de esta temperatura, los productos de la tostación serían el  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y el  $\text{CuO}$ . Por otro lado el  $\text{Ag}_2\text{Se}$  producto de la descomposición del AgCuSe se oxidará dando selenito de plata por debajo de los  $450^\circ\text{C}$  y plata elemental a partir de esta temperatura.

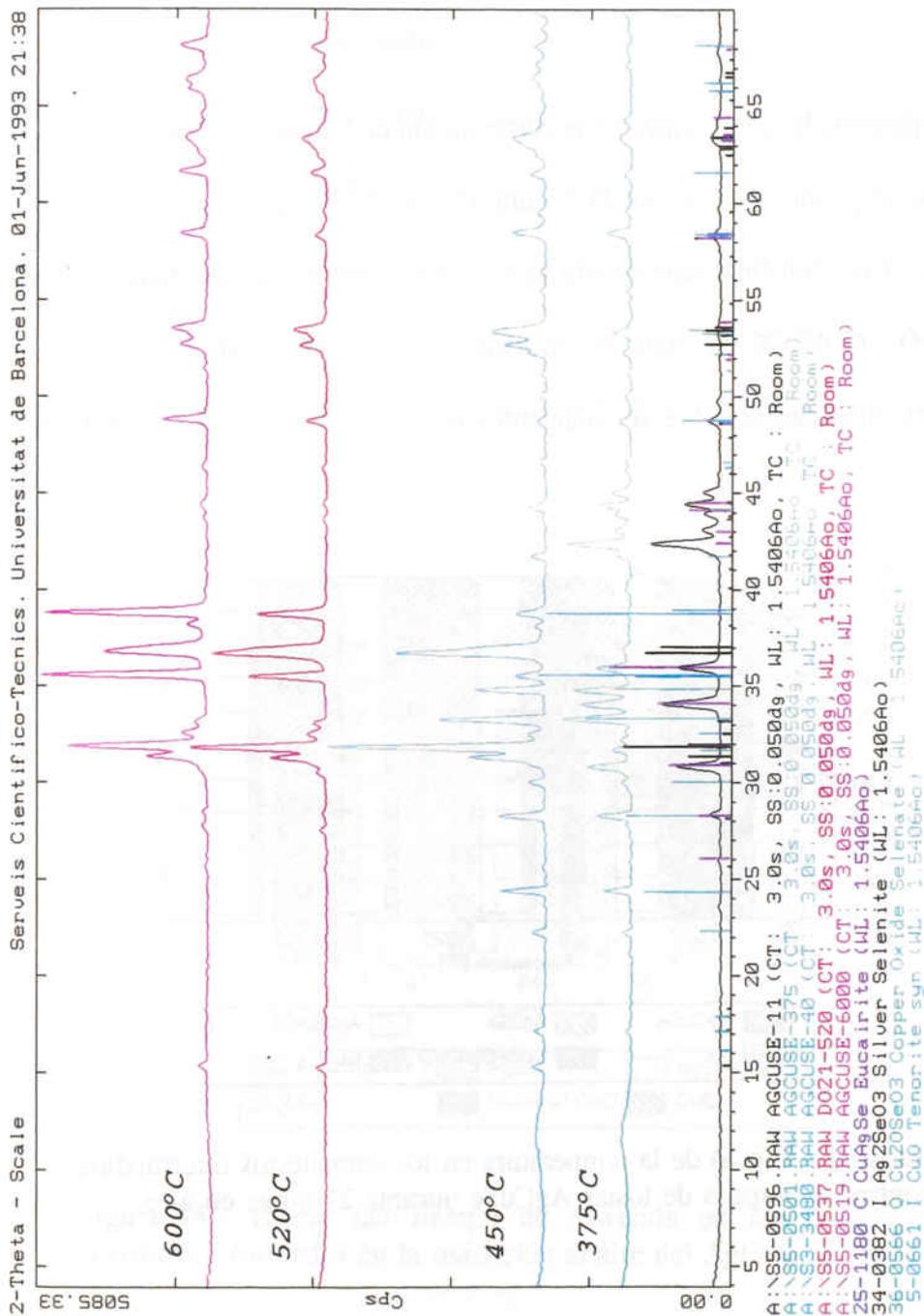
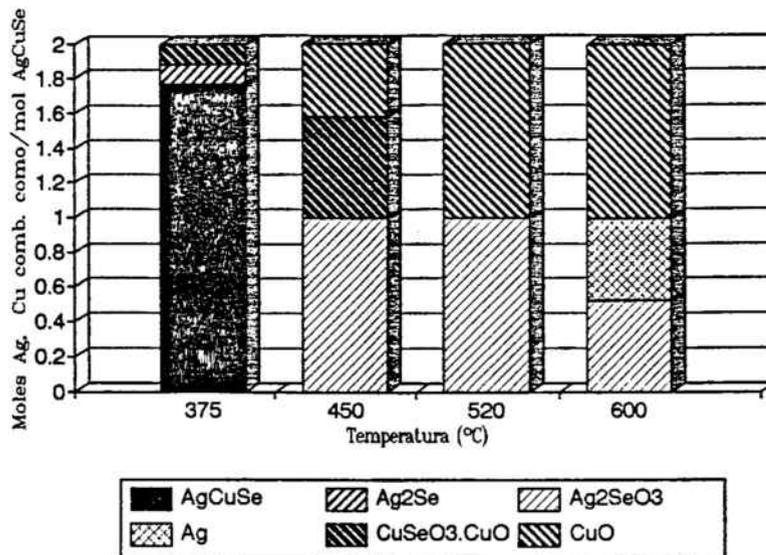


Figura 32.- Espectros de Difracción de Rayos-X después de la tostación del AgCuSe en aire durante 21 horas a diferentes temperaturas.

En la Figura anterior se muestran los difractogramas correspondientes a cada uno de los experimentos realizados, donde se observa la variación de la composición del producto final a medida que aumenta la temperatura.

El efecto de la temperatura en la composición de la muestra después de 21 horas de tostación se puede observar en la Figura 33. A 375 °C la oxidación es solamente parcial y en el residuo final únicamente se encuentran pequeñas cantidades de  $Ag_2Se$  y  $CuSeO_3 \cdot CuO$ . A 450 °C la plata se encuentra casi cuantitativamente en forma de  $Ag_2SeO_3$ , mientras que el cobre se encuentra combinado como  $CuO$  y  $CuSeO_3 \cdot CuO$ .

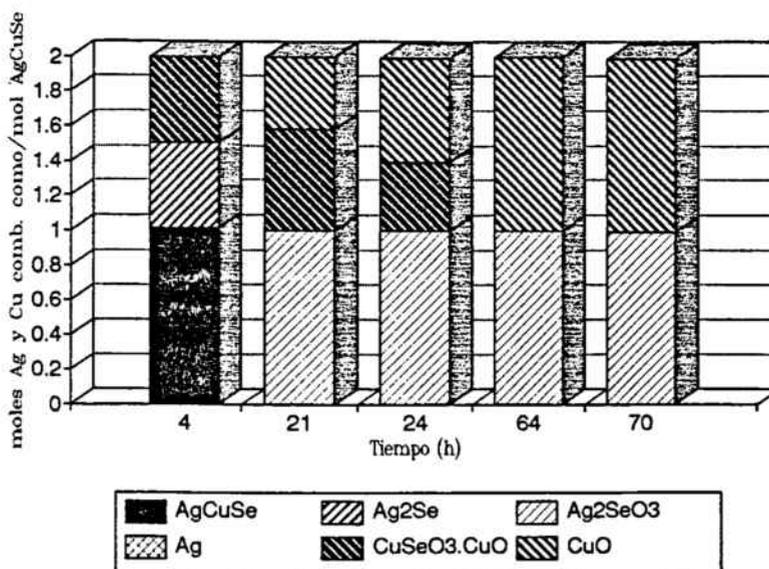


**Figura 33.-** Efecto de la temperatura en los compuestos intermedios encontrados después de tostar  $AgCuSe$  durante 21 horas en aire.

A 520 °C sólo se encuentra óxido de cobre y selenito de plata en el residuo después de 21 horas de tostación. A temperaturas superiores (600 °C) aparece plata metálica, aunque el resto de la plata continúa combinada como  $Ag_2SeO_3$ . El estado final

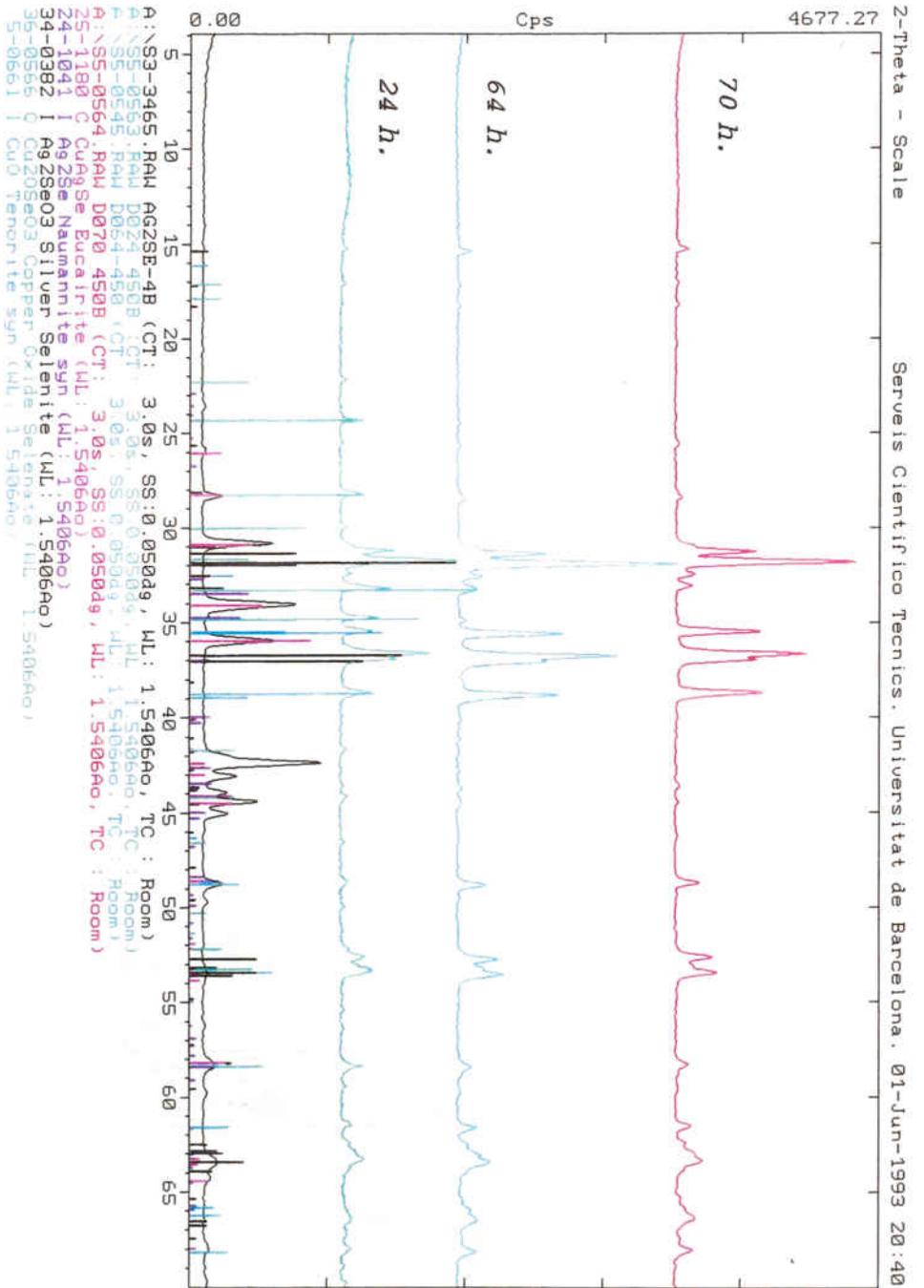
del cobre es, a partir de  $520^{\circ}\text{C}$ , el del óxido. Los resultados experimentales parecen coincidir con las predicciones hechas en el estudio termodinámico.

El efecto del tiempo de tostación se ha estudiado a  $450^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 34 se representa la variación de la composición de la muestra a medida que aumenta el tiempo de tostación. Así, cuando se tuesta durante 4 horas, el seleniuro de plata y cobre se encuentra parcialmente descompuesto en seleniuro de plata y selenito básico de cobre. Al aumentar el tiempo de tostación, la plata queda en forma de selenito de plata y el cobre pasa por selenito básico de cobre, quedando a tiempos superiores en forma de óxido cúprico.



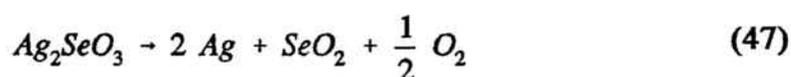
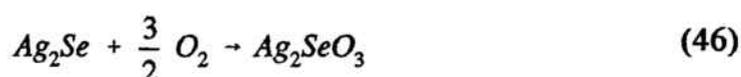
**Figura 34.-** Efecto del tiempo de tostación en los compuestos intermedios formados en la oxidación al aire del  $\text{AgCuSe}$  a  $450^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura siguiente se muestran los difractogramas correspondientes a cada uno de los experimentos de tostación realizados a  $450^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 35.** - Espectros de difracción de Rayos-X después de tostar AgCuSe en aire a 450°C durante diferentes tiempos.

Los compuestos encontrados en las muestras parcialmente oxidadas permiten deducir que la oxidación del seleniuro de cobre y plata ocurre via la siguiente serie de reacciones:



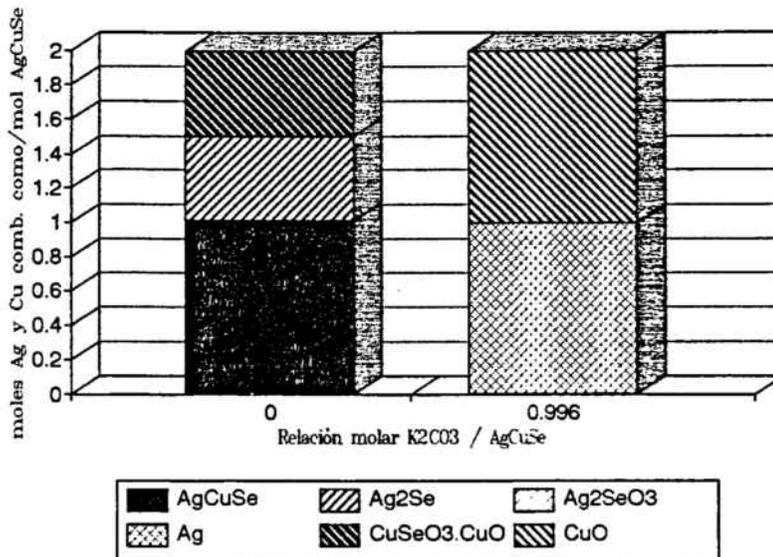
Como habíamos visto anteriormente, según la Termodinámica la reacción (45) es la más favorecida por debajo de  $650^\circ\text{C}$ , por lo que parece ser que los resultados experimentales coinciden con las previsiones efectuadas en el estudio termodinámico.

### 5.3.2.- Tostación del AgCuSe en presencia de carbonato potásico.

En el caso de los otros seleniuros ya se observó que la tostación en presencia de carbonato potásico impedía la volatilización del selenio. Durante la tostación del AgCuSe en aire la reacción más probable según la Termodinámica es su descomposición en  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y  $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ , los cuales ya hemos visto anteriormente cómo ven favorecidas sus respectivas descomposiciones por el hecho de estar en presencia de carbonato potásico. Por tanto, es de suponer que la tostación del AgCuSe en medio alcalino transcurrirá de manera análoga.

El efecto de la presencia de  $K_2CO_3$  en la oxidación del  $AgCuSe$  aparece claramente después de 4 horas de tostación a  $450^\circ C$ . Las composiciones del residuo después de 4 h. de tostación con y sin carbonato potásico a  $450^\circ C$ , calculadas según el método utilizado en todos los cálculos anteriores, así como los difractogramas correspondientes se dan en las siguientes Figuras.

Como puede observarse, sin mezclarlo con un agente alcalino, el seleniuro de cobre y plata aparece parcialmente oxidado a  $Ag_2Se$  y  $CuSeO_3 \cdot CuO$ . Después de mezclarlo mol a mol con carbonato potásico, la oxidación a óxido de cobre y plata metálica se completa en sólo 4 horas.



**Figura 36.-** Efecto de la relación molar  $K_2CO_3 / AgCuSe$  en los compuestos intermedios después de la tostación a  $450^\circ C$  durante 4 horas.

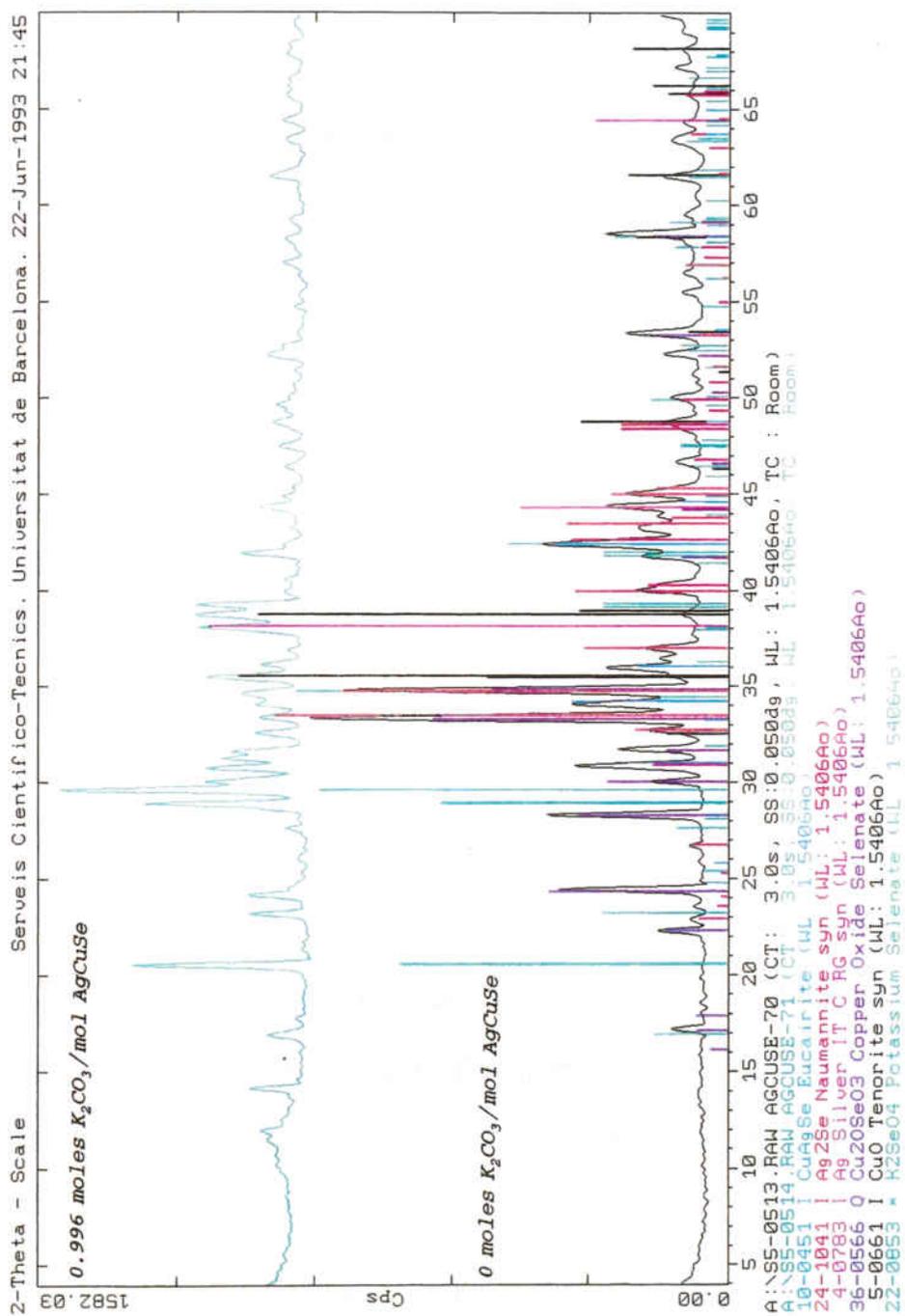
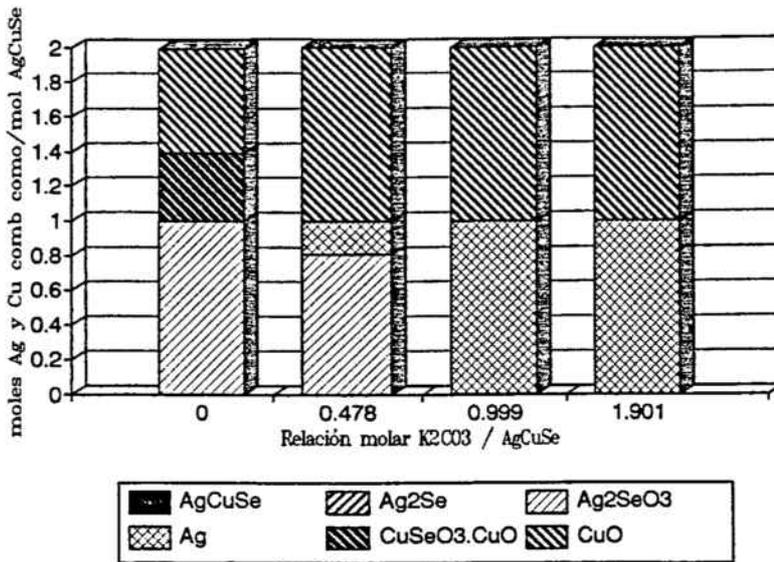


Figura 37.- Espectros de difracción de Rayos-X después de tostar AgCuSe a 450 °C durante 4 horas con y sin  $K_2CO_3$ .

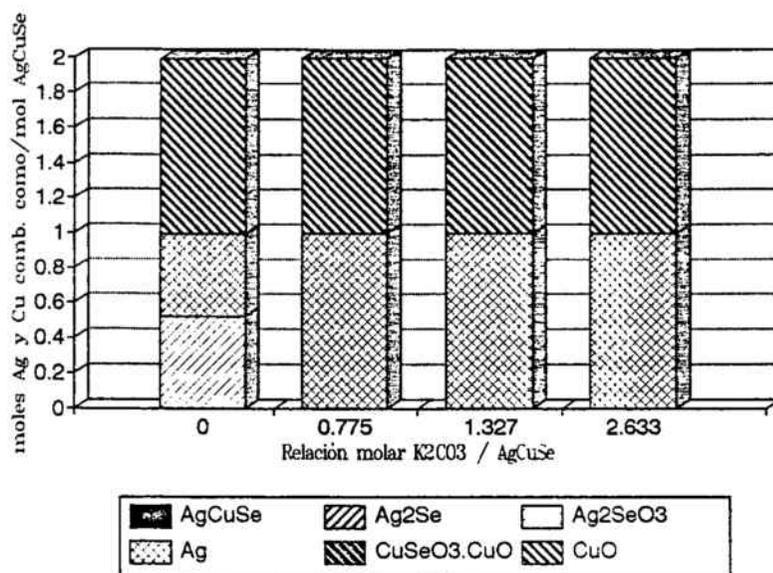
La situación después de 21 horas de tostación a 450° C con diferentes cantidades de carbonato potásico se muestra en la siguiente Figura.



**Figura 38.-** Efecto de la relación molar K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCuSe en los compuestos intermedios después de tostar a 450° C durante 21 horas.

Al aumentar la relación carbonato/seleniuro, se minimiza la formación de los compuestos intermedios del proceso como el selenito de plata y el selenito básico de cobre. Para relaciones molares de carbonato/seleniuro superiores a uno, los productos de reacción son exclusivamente plata metálica y óxido de cobre.

A temperaturas superiores, la oxidación se completa incluso cuando la relación molar carbonato/seleniuro es menor que uno. La composición de las muestras después de 21 horas de tostación a 600° C y con diferentes cantidades de carbonato se muestra en la siguiente Figura.

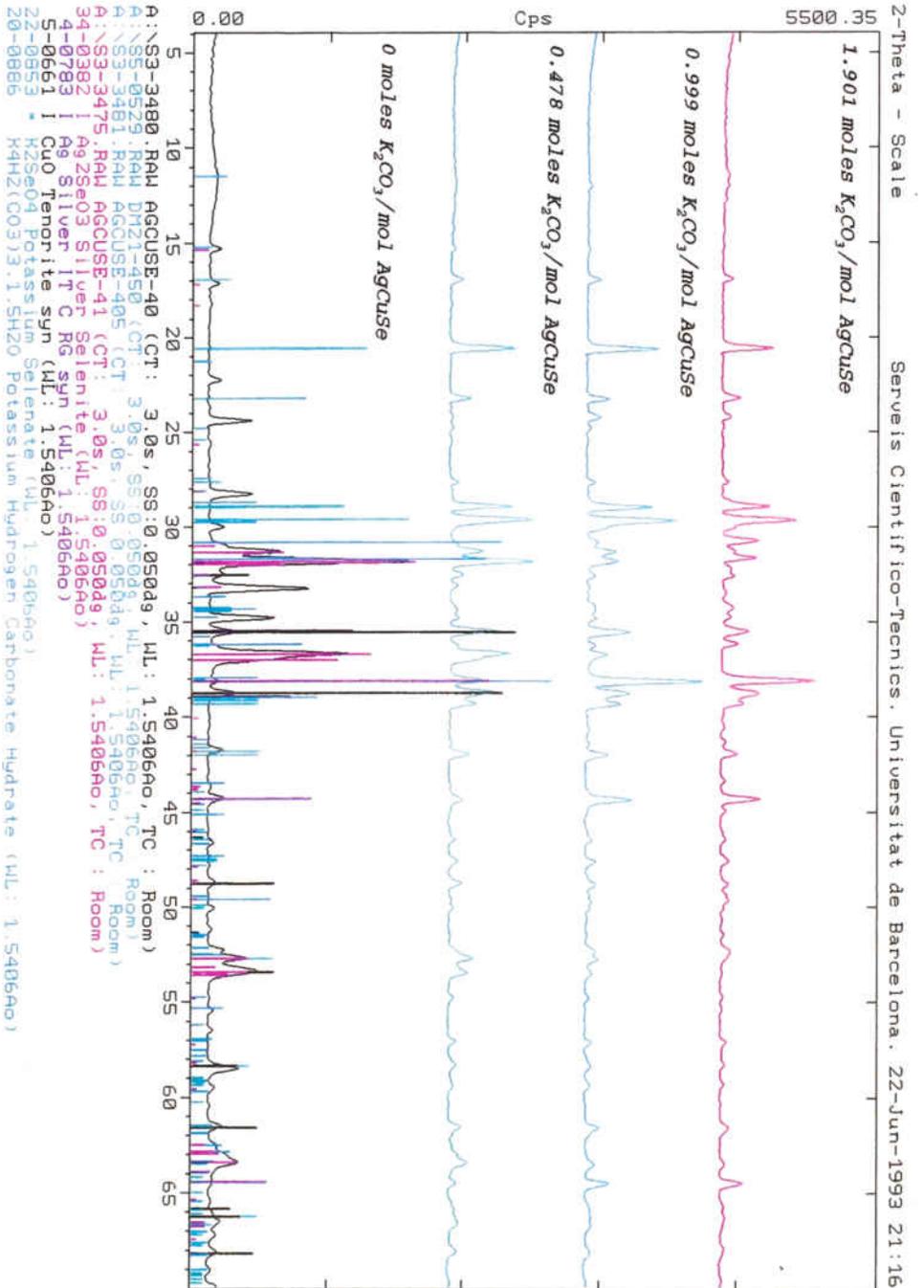


**Figura 39.-** Efecto de la relación molar  $K_2CO_3/AgCuSe$  en los compuestos intermedios después de tostar a  $600^\circ C$  durante 21 horas.

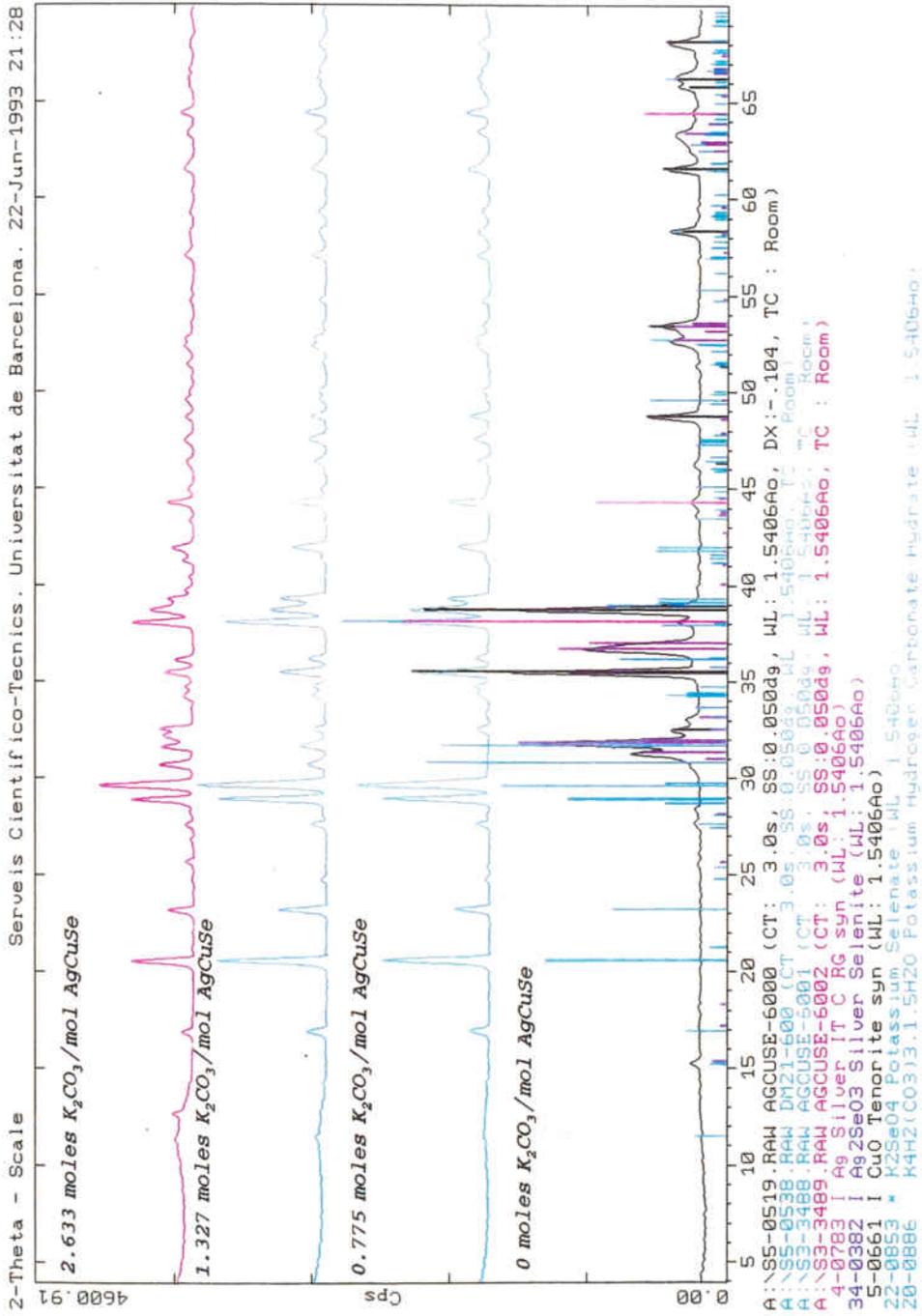
En este caso, la formación de plata metálica y óxido de cobre está favorecida y el selenito de plata únicamente se encuentra cuando la cantidad de carbonato es nula.

Al igual que para el seleniuro de plata y el seleniuro de cobre, cuando la relación molar carbonato/ $AgCuSe$  es inferior a 1:1 parte del selenio inicial se volatiliza, lo cual se evitará aumentando esta relación y cubriendo la mezcla carbonato/seleniuro con una cierta cantidad de carbonato potásico.

Los difractogramas correspondientes a la tostación en presencia de  $K_2CO_3$  a  $450^\circ$  y  $600^\circ C$  se muestran a continuación.



**Figura 40.** - Espectros de difracción de Rayos-X después de tostar AgCuSe a 450 °C durante 21 horas con diferentes cantidades de  $K_2CO_3$ .

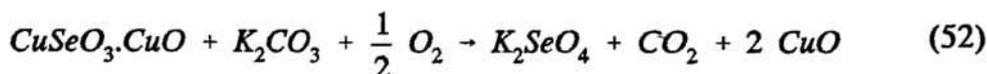
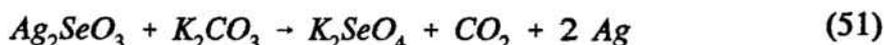
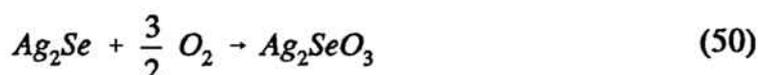
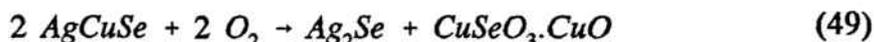


**Figura 41.-** Espectros de difracción de Rayos-X después de tostar AgCuSe a 600 °C durante 21 horas con diferentes cantidades de  $K_2CO_3$ .

Así pues, en contacto con  $K_2CO_3$ , el seleniuro de cobre y plata descompone más fácilmente dando los compuestos que habíamos obtenido sin carbonato potásico a temperaturas muy superiores y con tiempos de tostación también superiores.

En cuanto al selenio que contiene la muestra, al proceder a la tostación en presencia de carbonato potásico, el producto final que se encuentra en el residuo es seleniato potásico.

La presencia de sustancias alcalinas durante la tostación del seleniuro de plata y cobre favorece la formación de selenitos y seleniatos alcalinos y la presencia de plata metálica. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de tostación con carbonato potásico son las siguientes:



Las reacciones (51) y (52) conducen a plata metálica y óxido de cobre respectivamente. Esta última tiene lugar a bajas temperaturas y con poco tiempo de tostación.

Por tanto, si la tostación se realiza en medio alcalino, es decir, mezclando el seleniuro con carbonato potásico por ejemplo, se evita la volatilización del selenio, obteniéndose un compuesto soluble de selenio: seleniato potásico.

---

## *ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO*

---

Los métodos térmicos de investigación, generalmente referidos como termoanálisis, análisis térmico o técnicas termo-analíticas, han encontrado una amplia aplicación en las últimas décadas [27]. Estos deben ser definidos como métodos experimentales para caracterizar un sistema (elemento, compuesto o mezcla) mediante la medida de los cambios de sus propiedades físico-químicas a elevadas temperaturas en función de un aumento de la temperatura. Los dos métodos principales son:

a) Análisis térmico diferencial, en el que los cambios de "contenido de calor" se miden en función de la temperatura.

b) Análisis termogravimétrico, en el que los cambios del peso de la muestra se miden en función de la temperatura.

Existen otros métodos en los que se miden los cambios de volumen de un gas o su presión, cambios en el volumen del sólido, cambios de resistencia eléctrica, cambios de transmisión o reflectancia de radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

Con las dos técnicas mencionadas anteriormente puede obtenerse información relativa a ciertos fenómenos físicos y químicos, relacionados a continuación:

---

Fenómenos físicos	Fenómenos Químicos
Transición cristalina	Quimisorción
Transiciones de 2 <sup>o</sup> orden	Desolvatación (especialmente deshidratación)
Fusión	Descomposición
Vaporización	Degradación oxidante
Sublimación	Reacciones en estado sólido
Absorción	Reacciones gas-sólido
Adsorción	
Desorción	

Los instrumentos básicos para realizar un análisis termogravimétrico son una balanza de precisión y un horno programable de manera que pueda aumentarse la temperatura de manera lineal. Con la termogravimetría se puede obtener información sobre todos los fenómenos listados anteriormente excepto las transiciones cristalinas, fusiones y reacciones en estado sólido que tengan lugar sin cambiar el peso de la muestra.

Los resultados de un análisis termogravimétrico pueden presentarse como:

*i)* Curva peso versus temperatura (o tiempo), conocida como curva termogravimétrica o termograma, donde el eje de ordenadas puede escalarse de varias maneras:

- escala de peso real,
- porcentaje del peso total,
- porcentaje o fracción de la pérdida total de peso,
- en términos de unidades de peso molecular, o
- en términos de la fracción descompuesta.

*ii)* Curva de velocidad de pérdida de peso versus temperatura, conocida como curva termogravimétrica diferencial.

En una curva termogravimétrica pueden identificarse los siguientes tramos:

*i)* Tramo horizontal, indicativo de peso constante.

*ii)* Tramo curvado, indicativo de la velocidad de pérdida de peso, que pasará por un punto de inflexión en el que la derivada del peso respecto al tiempo es un máximo.

*iii)* Inflexión (en el punto en que la derivada es mínima, pero no cero), que puede implicar la formación de un compuesto intermedio.

La temperatura a la que la reacción empieza en cada análisis realizado depende de muchas variables, de las cuales quizás la velocidad de calentamiento es la más importante. Esta temperatura no es la verdadera temperatura de descomposición sino que es una temperatura de transición. De hecho, no hay un consenso generalizado entre los diferentes autores en cuanto a la determinación de la temperatura de descomposición.

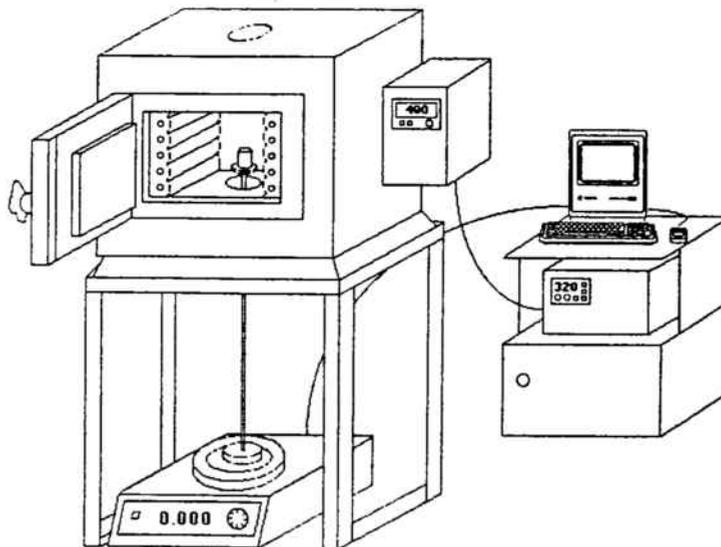
Otros factores de los que pueden depender los resultados obtenidos son: el peso de la muestra, el crisol que la contiene y la atmósfera de trabajo.

### 6.1.- Dispositivo experimental.

El análisis termogravimétrico de los seleniuros en polvo se ha realizado disponiendo cada muestra en un crisol de porcelana y tostándola al aire dentro de un horno convencional al cual se ha conectado un programador de temperaturas, de manera que es posible realizar un experimento en el que la temperatura aumente a velocidad

constante desde un valor inicial a otro final previamente establecidos. Así, los siguientes experimentos se han realizado con 2 gramos de muestra, variando la temperatura a razón de 1 °C por minuto y registrando el peso de la muestra ( $\pm 1$  mg.) a esa temperatura.

En la Figura siguiente se muestra el dispositivo experimental con el que se han realizado los experimentos. Consta de una balanza situada bajo un horno tipo mufla al que se le ha practicado un agujero en la parte inferior. La balanza se encuentra conectada a un ordenador que registra el peso cada tiempo prefijado y va almacenando la información. El horno se halla conectado a un programador de temperaturas con el que se puede fijar o bien variar a velocidad constante la temperatura.



**Figura 42.-** Dispositivo experimental utilizado para la realización de los termogramas y para los experimentos de cinética.

### 6.2.- Interpretación analítica de las curvas termogravimétricas. Relaciones con la Termodinámica.

A continuación se dan las curvas pérdida de peso/temperatura registradas para los seleniuros de plata, cobre y mixto, así como para los selenitos de plata y básico de cobre.

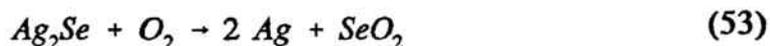
La siguiente Tabla muestra las pérdidas de peso teóricas para las reacciones en las que se encuentran involucrados los seleniuros estudiados.

**Tabla XIII.-** Variaciones de peso globales para algunas reacciones.

REACCION	Variación de peso (%)
$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{SeO}_2$	-26.79
$\frac{2}{3} \text{Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3} \text{Ag}_2\text{SeO}_3$	16.29
$2 \text{Ag}_2\text{SeO}_3 \rightarrow 4 \text{Ag} + 2 \text{SeO}_2 + \text{O}_2$	-37.05
$\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \frac{1}{2} \text{SeO}_2$	-22.79
$\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{CuSeO}_3\text{CuO}$	31.06
$\frac{1}{2} \text{CuSeO}_3\text{CuO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CuO} + \text{SeO}_2$	-41.09
$\frac{2}{3} \text{AgCuSe} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3} \text{Ag} + \frac{2}{3} \text{CuO} + \frac{2}{3} \text{SeO}_2$	-25.15

### 6.2.1.- Seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ).

El termograma de la tostación del seleniuro de plata contenido en lodos anódicos descubrizados, realizado en atmósfera de nitrógeno y en aire, ha sido ya publicado por Dutton et al. [5]. Estos autores afirman que en el caso de la oxidación en una corriente de aire, la temperatura de semi-reacción del seleniuro de plata es de  $750^{\circ}C$ . El análisis de la muestra por Difracción de Rayos-X después de varios grados de descomposición, les indicó que no se formaba selenito de plata. Por tanto, estos autores concluyen que en ausencia de una apreciable cantidad de óxido de selenio en la atmósfera sobre la superficie de reacción, la descomposición oxidativa del  $Ag_2Se$  procede directamente de acuerdo con la reacción:



Por otro lado, al realizar el termograma con lodos descubrizados y tratados al vacío (con lo que se elimina todo el selenio libre y el sulfato de plomo), estos autores observan un doble salto en la pérdida de peso debido a una primera descomposición del seleniuro de plata (entre  $500^{\circ}$  y  $600^{\circ}C$ ) y una segunda del selenito de plata (entre  $600^{\circ}$  y  $700^{\circ}C$ ).

En estos dos termogramas publicados se observa que según el tratamiento a que han estado sometidos los lodos descubrizados antes de realizar el termograma, la temperatura de semi-reacción del seleniuro de plata es diferente. Además, la velocidad de calentamiento a la que se han realizado los termogramas no se especifica en el

artículo. Como ya hemos comentado anteriormente, este es un factor muy importante en el análisis de los resultados, ya que según la velocidad a la que se aumenta la temperatura, la curva de pérdida de peso se puede desplazar hacia temperaturas inferiores o superiores e incluso puede variar de forma.

En nuestro caso, el termograma se ha realizado con seleniuro de plata puro, sintetizado a partir de los elementos.

Como puede observarse en las Figuras 43 y 44, el selenito de plata empieza a descomponer a unos  $600^{\circ}\text{C}$ . Así, el seleniuro de plata se oxida a selenito a bajas temperaturas (entre  $450^{\circ}$  y  $550^{\circ}\text{C}$ ) el cual no descompondrá hasta llegar a los  $600^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

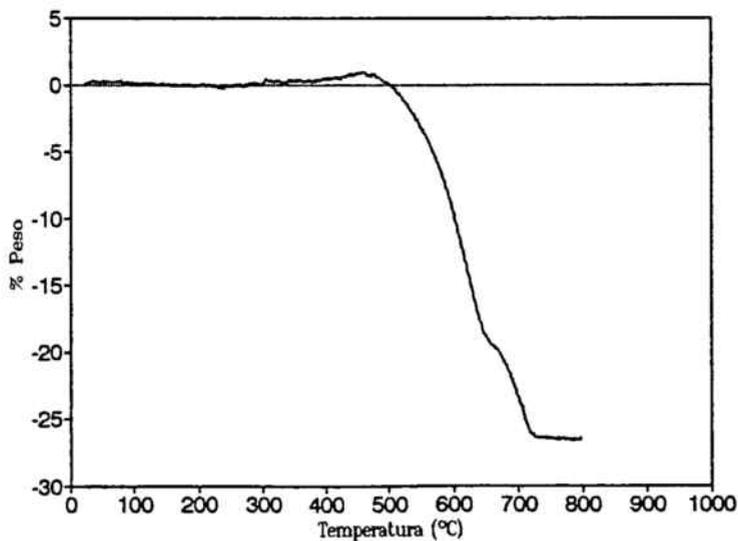
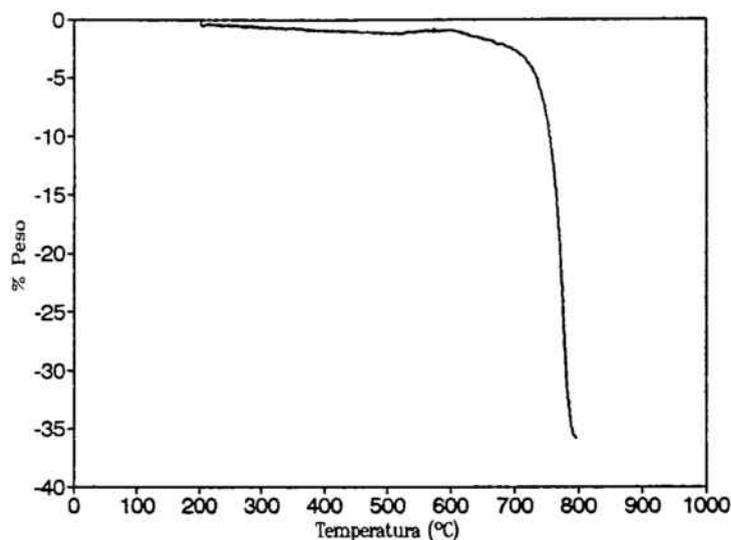


Figura 43.- Termograma de la tostación al aire del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  en polvo. Variación de la temperatura:  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

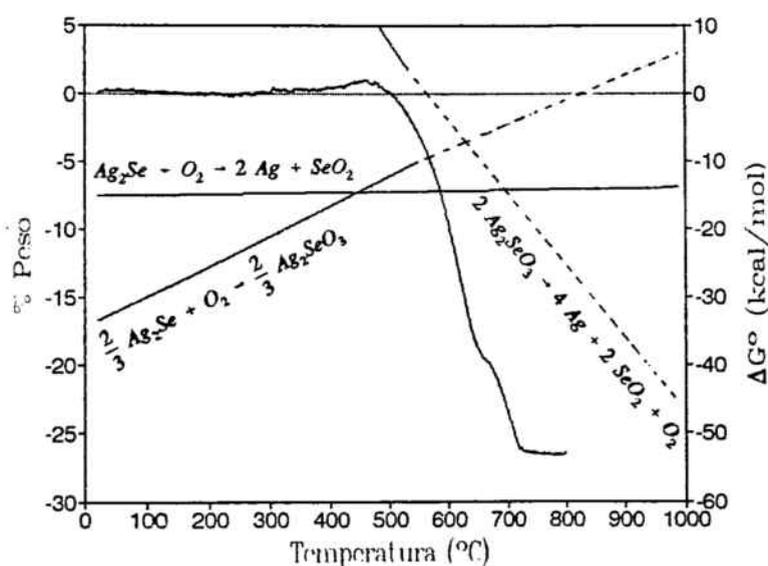


**Figura 44.-** Termograma de la descomposición al aire del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  en polvo. Variación de temperatura:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la Figura correspondiente al termograma del  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , se observa un aumento de peso entre  $400^\circ$  y  $500^\circ\text{C}$ , el cual corresponde a la formación de pequeñas cantidades de  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ . Pasada esta temperatura, la reacción principal según el estudio termodinámico es la tostación directa del seleniuro de plata para dar plata metálica y óxido de selenio. Al sobrepasar los  $600^\circ\text{C}$ , se observa un salto en la pérdida de peso, lo cual es debido a que empieza a descomponerse el selenito de plata formado anteriormente (el termograma del selenito de plata sintetizado nos indica que este compuesto empieza a descomponer a partir de los  $600^\circ\text{C}$ ). La pérdida de peso global corresponde a la descomposición del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  dando plata metálica y  $\text{SeO}_2$  (ver Tabla XIII).

Dutton et al. han apuntado la posibilidad de que la formación del selenito de plata durante la deselenización de los lodos anódicos es debida a la acción catalítica de algun componente de los lodos (según algunos autores, el óxido de cobre) [5]. Pero podríamos asegurar que esto no es cierto, ya que en la tostación en aire del seleniuro de plata puro ya se observó la formación de una pequeña cantidad de selenito de plata incluso a 600 °C (ver Figura 16). Por otro lado, si no se formase selenito de plata no se observaría el salto en el peso de la muestra a partir de 600 °C.

Al superponer el diagrama de Ellingham de las reacciones entre  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y el oxígeno (Figura 13) y el termograma obtenido para el seleniuro de plata (Figura 43), se observa la correspondencia entre las tres reacciones anteriormente citadas y la situación respectiva de sus líneas  $\Delta G^\circ/T$ .



**Figura 45.-** Superposición del termograma del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  en aire con las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones más probables.

En un primer intervalo de temperaturas ( $T^a < 450^{\circ}\text{C}$ ) la reacción más favorecida es la de formación del selenito de plata y se observa, consecuentemente, un ligero aumento del peso de la muestra. En un segundo intervalo ( $450^{\circ}\text{C} < T^a < 650^{\circ}\text{C}$ ) la reacción más favorecida es la descomposición directa del seleniuro para dar plata elemental y óxido de selenio que se volatiliza, produciéndose, por tanto, una pérdida de peso. En un tercer intervalo ( $T^a > 690^{\circ}\text{C}$ ) la reacción cuyo  $\Delta G^{\circ}$  es más negativo es la de descomposición del selenito de plata, con lo que la pérdida de peso observada en el termograma es debida a la descomposición de este compuesto formado durante el primer intervalo de temperaturas.

Por tanto, las predicciones basadas en el estudio termodinámico del sistema se cumplen bastante bien teniendo en cuenta que los datos termodinámicos utilizados en los cálculos son aproximados y por tanto las temperaturas de cada intervalo no coinciden exactamente.

#### 6.2.2.- Seleniuro de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).

En el termograma del seleniuro de cobre (Figura 46) también se observa un aumento en el peso de la muestra hasta llegar a unos  $650^{\circ}\text{C}$ . Pasada esta temperatura, el peso empieza a disminuir, liberándose el selenio de la muestra en forma de  $\text{SeO}_2$ .

Si observamos el termograma del selenito básico de cobre y lo comparamos con el del seleniuro, se puede deducir que entre  $450^{\circ}$  y  $650^{\circ}\text{C}$  lo que se forma es este selenito, el cual descompone por encima de  $660^{\circ}\text{C}$  para dar  $\text{CuO}$  y  $\text{SeO}_2$ .

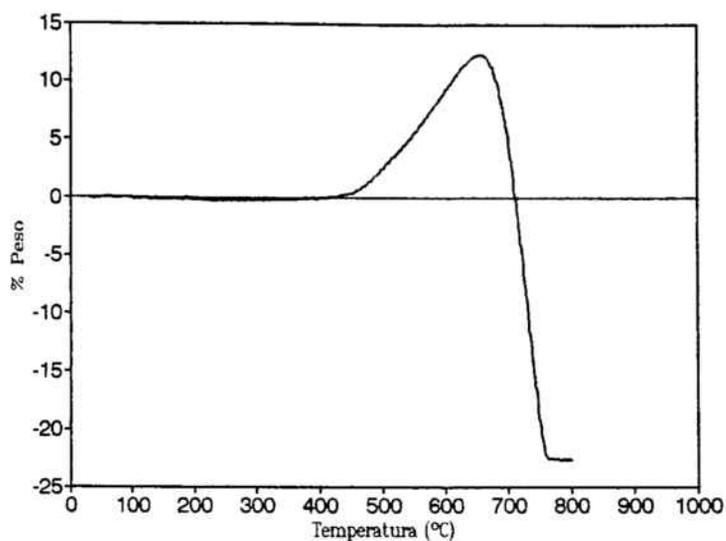


Figura 46.- Termograma de la tostación al aire del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  en polvo. Variación de temperatura:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

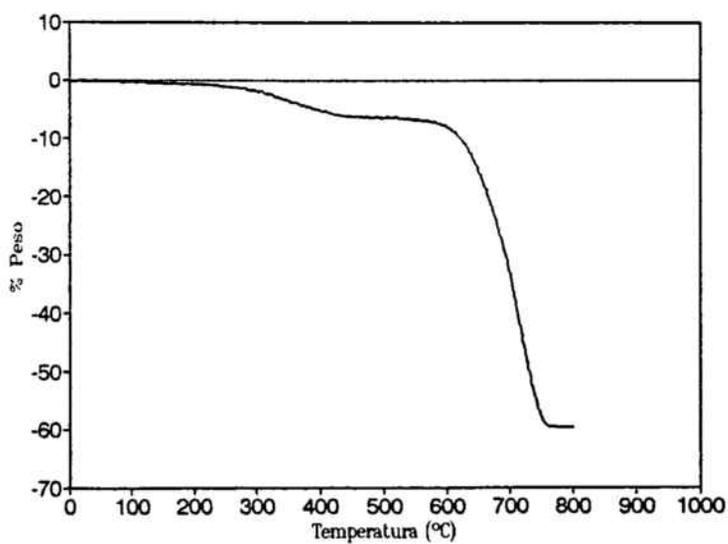


Figura 47.- Termograma de la descomposición al aire del  $\text{CuSeO}_3\text{CuO}$  en polvo. Variación de la temperatura:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El primer salto observado en el termograma del  $\text{CuSeO}_3\cdot\text{CuO}$  es debido a la pérdida de agua que sufre el compuesto que pudiera no estar completamente seco. La pérdida de peso global corresponde a las reacciones de la Tabla XIII.

Si superponemos el diagrama de Ellingham de las reacciones del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  con oxígeno (Figura 14) y el termograma obtenido para el seleniuro de cobre (I) (Figura 46), se observa que las predicciones basadas en el estudio termodinámico del sistema se cumplen. Así, por debajo de  $600^\circ\text{C}$  la reacción que tiene lugar es la de formación de  $\text{CuSeO}_3\cdot\text{CuO}$ , por encima de esta temperatura la descomposición directa del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  para dar  $\text{CuO}$  y  $\text{SeO}_2$  (el peso disminuye a partir del punto en que se cruzan las líneas  $\Delta G^\circ/T$ ), y a partir de  $660^\circ\text{C}$  se produce la descomposición del selenito básico formado anteriormente ( $\Delta G^\circ = 0$ ). Dado que la diferencia entre estas dos temperaturas es tan sólo de  $60^\circ\text{C}$  no es posible observar diferentes saltos en la pérdida de peso que corresponderían a estas dos últimas reacciones.

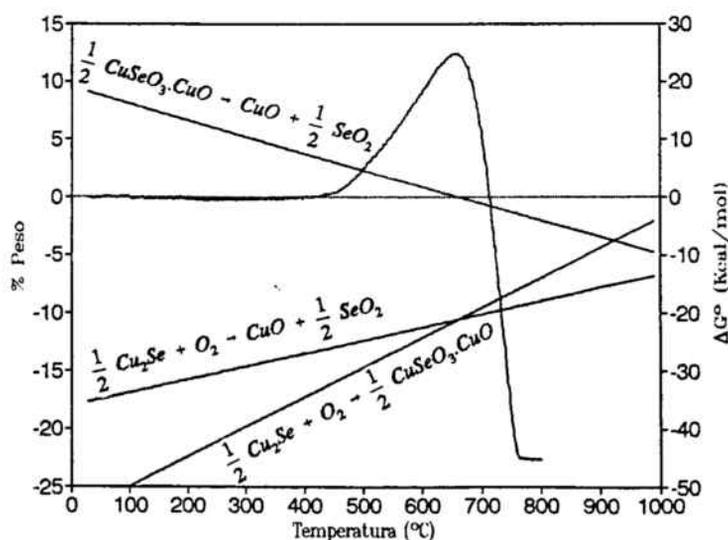
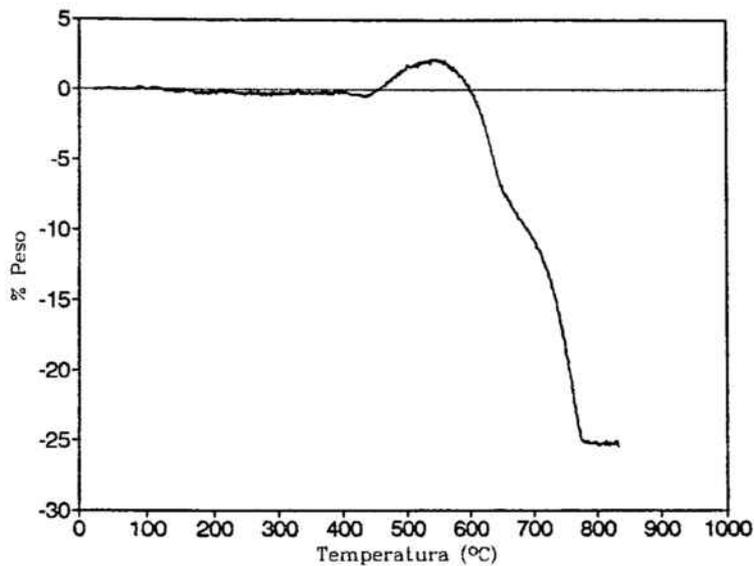


Figura 48.- Superposición del termograma del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  con las líneas  $\Delta G^\circ/T$  para las reacciones más probables.

### 6.3.3.- Seleniuro de cobre y plata (AgCuSe).

El termograma realizado con seleniuro de plata y cobre, aporta más información acerca del proceso de tostación. Se observan claramente tres intervalos de temperatura que pueden asociarse a las reacciones que tienen lugar.



**Figura 49.-** Termograma de la tostación al aire del AgCuSe en polvo. Variación de temperatura: 1 °C/min.

En un primer intervalo de temperaturas (entre 450° y 550° C) se observa un aumento del peso de la muestra, debido a la formación de los selenitos de plata (que descompone a más de 600° C, como hemos visto anteriormente) y básico de cobre (que descompone a partir de 660° C). Antes de llegar a los 600° C el peso empieza a disminuir, lo cual debería atribuirse a la descomposición de los selenitos anteriormente formados, si no fuera que estos descomponen a mayor temperatura. A 650° C se observa

otro salto en la pérdida de peso, probablemente debido a la descomposición de los selenitos. La pérdida de peso total corresponde a la reacción de descomposición del AgCuSe según la reacción de la Tabla XIII.

Mediante el estudio termodinámico habíamos deducido que de todas las reacciones posibles entre el seleniuro de plata y cobre y el oxígeno, las más probables eran las que conducían a seleniuro de plata y selenito de cobre u óxido de cobre. Estas dos reacciones comportarían un aumento del peso de la muestra.

Al superponer el diagrama de Ellingham de estas reacciones con el termograma del seleniuro doble, obtenemos la siguiente Figura.

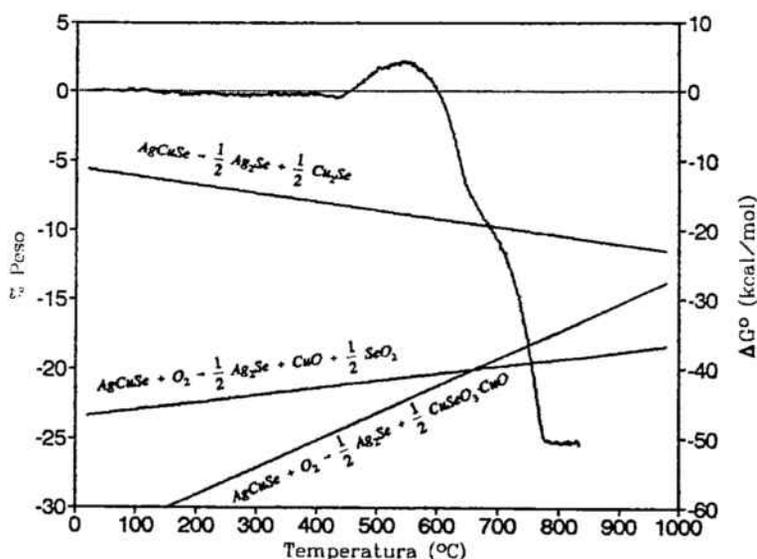
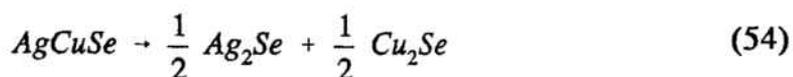


Figura 50.- Superposición del termograma del AgCuSe con las líneas  $\Delta G^\circ / T$  para las reacciones más probables.

Observando la Figura anterior no podemos asignar el aumento de peso entre 450° y 550° C a ninguna de las reacciones posibles. Sin embargo, si suponemos que en una primera etapa tiene lugar la descomposición del seleniuro doble en los respectivos seleniuros de plata y cobre, es decir:



entonces parece razonable pensar que el termograma del AgCuSe podría ser una superposición o bien una suma de los respectivos termogramas.

Para poder relacionar varios termogramas hemos calculado la conversión (  $X$  ), definida como el tanto por uno de peso perdido, como:

$$X = \frac{-w_T}{w_f} \quad (55)$$

donde  $w_T$  es el peso de la muestra en cada instante y  $w_f$  el peso final.

Si representamos la conversión en función de la temperatura para los seleniuros de plata y de cobre junto con el del seleniuro doble (Figura 51), puede observarse que este último bien podría ser la suma de los otros dos.

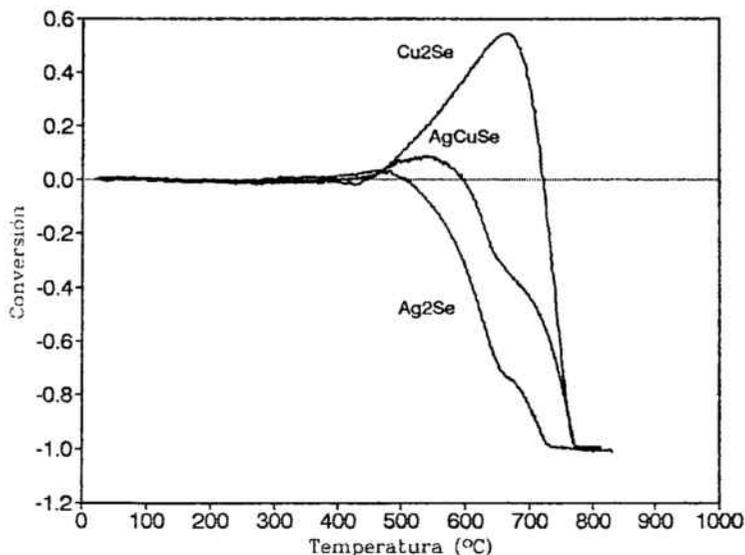
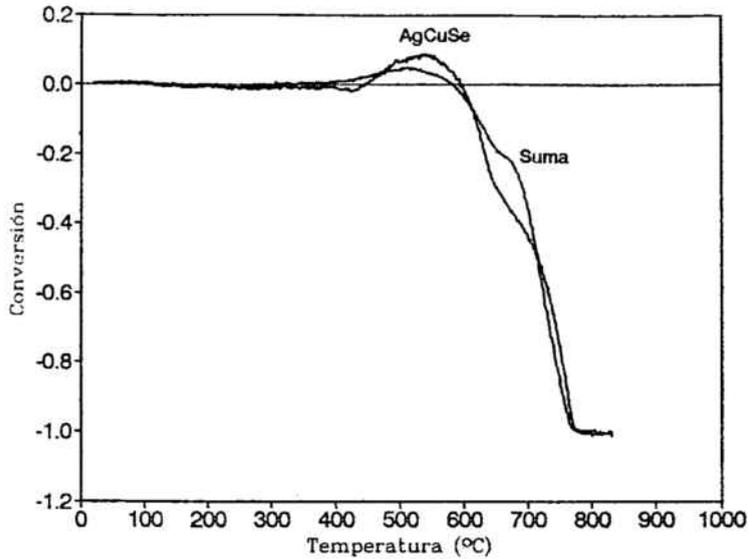


Figura 51.- Variación de la conversión con la temperatura para el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{AgCuSe}$ .

Así, se ha calculado el termograma que teóricamente obtendríamos si sumáramos los termogramas expresados en conversión de los dos seleniuros, teniendo en cuenta que 1 mol de  $\text{AgCuSe}$  se descompone dando 0.5 moles de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y 0.5 moles de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . En la Figura 52 se representa el termograma suma y el experimental para el  $\text{AgCuSe}$ .

Como puede observarse, el termograma del  $\text{AgCuSe}$  expresado en conversión se asemeja bastante al obtenido mediante la suma molar de los termogramas del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y del  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Las pequeñas variaciones existentes son insignificantes ante el hecho de que el parecido entre ambas curvas es muy grande: las temperaturas en las que hay un cambio de pendiente (a las que el peso empieza a aumentar o disminuir) son prácticamente iguales.



**Figura 52.-** Superposición del termograma suma y el obtenido experimentalmente para el AgCuSe.

Este estudio nos permite, por tanto, asegurar que la tostación en aire del seleniuro de cobre y plata transcurre por una primera etapa de descomposición en los seleniuros simples, los cuales continúan su tostación independientemente el uno del otro.

### 6.3.- Interpretación cinética de las curvas termogravimétricas.

En las reacciones sólidas endotérmicas, los procesos de disociación y recombinación tienen lugar simultáneamente, causando complicaciones en las técnicas experimentales y en la interpretación teórica de los resultados [28]. A pesar de ello, estas reacciones nos dan información acerca de los mecanismos de los procesos de nucleación

y de los que transcurren en la interfase, los cuales no son fácilmente obtenibles mediante el estudio de los procesos exotérmicos solos.

En el estudio de estos procesos cabe prestar atención tanto a los mecanismos de recombinación como a los de disociación.

Las investigaciones en este campo han sido restringidas casi completamente al estudio de la disociación de hidratos y carbonatos [28].

El método experimental más ventajoso para el estudio de este tipo de sistemas es el método de la pérdida de peso, en el que la reacción se sigue en una micro-balanza. En el caso de la descomposición de hidratos es necesario tener en cuenta las dificultades de manejar vapor de agua fácilmente condensable.

Esta técnica también es útil en la descomposición de carbonatos, donde el conocimiento de la cinética en alto vacío juega un papel importante en la comprensión de la cinética del desarrollo de las presiones de disociación. También se utiliza la observación al microscopio de las superficies de los cristales descompuestos, especialmente en el estudio de la nucleación.

Se encuentran en la bibliografía extensos trabajos referentes a la descomposición de carbonatos. Las primeras investigaciones fueron encaminadas a la determinación de las presiones de disociación y los cálculos de las energías de disociación. Centnerszner et al. [29] realizaron varias medidas de la cinética de disociación de los carbonatos de

plomo, magnesio, cadmio, zinc, talio y plata, y obtuvieron curvas sigmoideas para el desarrollo de la presión. Estos autores explicaron estas curvas en términos de la formación de carbonatos básicos intermedios, lo cual es hoy en día una explicación aceptada. Después de un máximo en la velocidad de reacción, la velocidad obedece una ley de primer orden, lo cual es un comportamiento frecuente en la mayoría de las descomposiciones sólidas exotérmicas.

Slonim [30] encontró que la velocidad de descomposición del carbonato cálcico obedecía a una ley de primer orden y daba una energía de activación de 41-44 kcal, valor muy próximo al de su energía de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ). Por tanto, consideró que la disociación era análoga a la evaporación de líquidos. Huttig et al. [31] estudiaron la disociación del carbonato de zinc y demostraron efectivamente que el sitio donde tenía lugar la reacción era la interfase óxido de zinc-carbonato de zinc. La velocidad de la reacción al acabar el proceso de aceleración se encontró que era proporcional a  $2/3$  partes del carbonato de zinc restante. La energía de activación, 38.4 kcal, era considerablemente mayor que el calor de reacción (17-22 kcal).

Fischbeck y Snaidt [32] realizaron un examen sistemático de las energías de activación y calores de evaporación, sublimación y disociación disponibles en su momento. Llegaron a la conclusión de que en las disociaciones endotérmicas en sistemas heterogéneos la energía de activación es la misma que el calor de reacción. La correspondiente reacción de recombinación debe ocurrir, por tanto, sin energía de activación. Había, sin embargo, unas cuantas excepciones como el carbonato de zinc y la magnetita.

Britton et al. [33] estudiaron la descomposición térmica de la calcita, magnesita y dolomita. Encontraron que la descomposición procedía en una interfase que se movía desde la parte externa del cristal hacia su interior. La energía de activación encontrada para la calcita era de 35-42 kcal, valor muy semejante a los publicados por otros autores. Este valor puede ser comparado con el calor de reacción, que es de 40 kcal. Para el carbonato de magnesio  $E=35.5$  kcal, valor que está bastante lejos del valor de 28.07 kcal del calor de disociación.

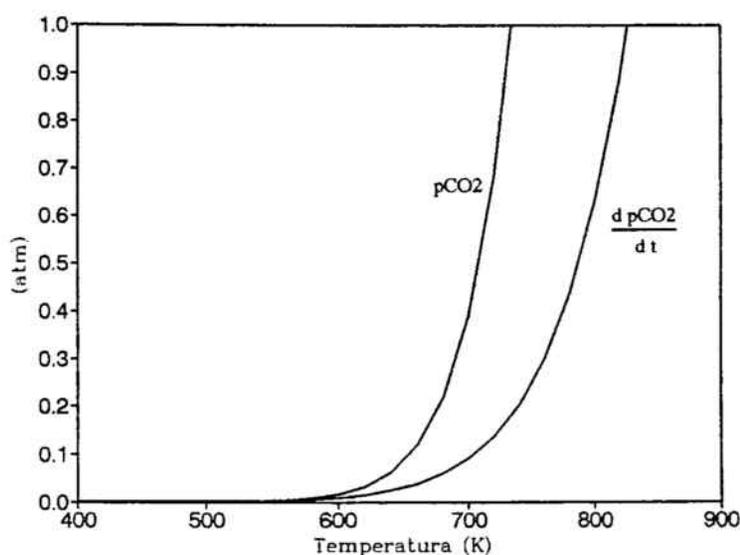
Como se ha comentado anteriormente, existe una extensa bibliografía sobre el estudio termogravimétrico de la descomposición de carbonatos. Es por esta razón que las investigaciones realizadas se han encaminado a la confirmación de los datos ya publicados con el objeto de calibrar el aparato que posteriormente se utilizaría para el estudio de la descomposición del selenito de plata.

En un proceso de descomposición como, por ejemplo, el del carbonato cálcico:



la reacción se dice que tiene lugar en el momento en que la cantidad de  $CO_2$  desprendida es apreciable, es decir, puede medirse. De forma análoga, el proceso no tiene lugar hasta que se observa una cierta velocidad de reacción, es decir, hasta que no se aprecia una variación de la presión parcial de  $CO_2$  con el tiempo o la temperatura.

Por tanto, si representamos la presión de  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura (curva indicativa de las temperaturas a las que las reacciones directa e inversa tienen igual velocidad) y la velocidad de variación de esta presión con el tiempo frente a la temperatura (curva cinética), ambas curvas deben converger en un mismo punto muy cercano al cero. Es decir, existe un punto, una temperatura al inicio de la reacción, en la cual la  $p_{\text{CO}_2}$  y su derivada frente al tiempo (su velocidad de generación) tienen valores muy próximos.

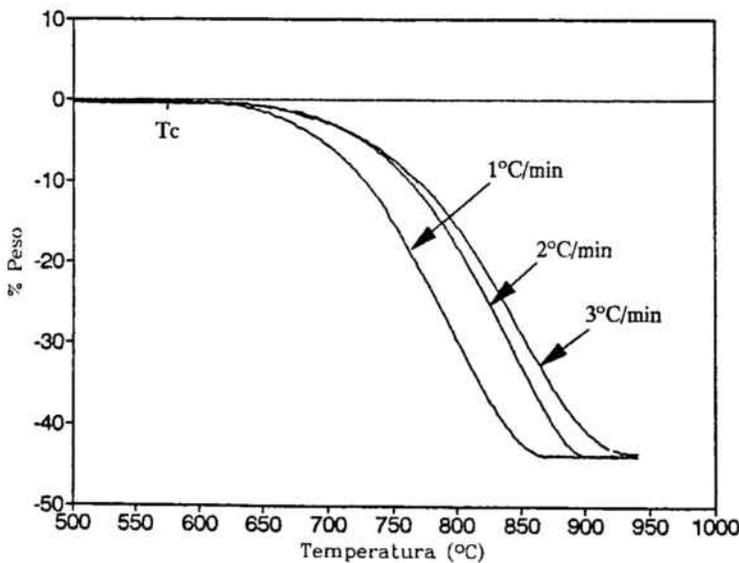


**Figura 53.-** Esquema de un caso genérico en el que se representa la presión de  $\text{CO}_2$  y su velocidad de generación frente a la temperatura, para la descomposición de un carbonato.

Si revisamos la bibliografía referente a termogravimetría y análisis termogravimétrico, observamos que existe una temperatura característica de cada sustancia a la

que empieza a detectarse una variación en el peso de la muestra, y por tanto, una velocidad de reacción. Esta temperatura es siempre la misma independientemente de la velocidad de calentamiento de la muestra [34] y de la atmósfera de trabajo [5]. es decir, no depende de ninguna de las variables que afectan al termograma. Esta temperatura no ha sido nunca considerada en termogravimetría como característica y, probablemente es el único parámetro específico de la substancia. Su valor es, además, directamente determinable a partir de los valores de  $\Delta G^\circ$  de la substancia.

Como puede observarse en la siguiente Figura, correspondiente a los termogramas realizados con  $\text{CaCO}_3$  a diferentes velocidades de calentamiento, para una misma substancia todas las curvas convergen en un mismo punto.



**Figura 54.-** Termogramas del  $\text{CaCO}_3$  realizados a diferentes velocidades de calentamiento. Peso inicial de cada muestra: 2 g.

Esta temperatura característica, que llamaremos  $T_c$ , puede definirse como aquella en la que la presión de  $\text{CO}_2$  en equilibrio con el sólido tiene un valor apreciable y medible.

En los análisis termogravimétricos realizados con  $\text{CaCO}_3$  suele detectarse la existencia de una variación del peso a unos  $555^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, la presión del  $\text{CO}_2$  es aproximadamente 0.001 atm, calculada a partir del valor de la energía libre estándar de reacción [21].

Termodinámicamente la constante de equilibrio de la reacción de descomposición de un carbonato puede expresarse como:

$$k_p = p_{\text{CO}_2} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}} \quad (57)$$

mientras que la expresión cinética de la velocidad de reacción por unidad de superficie (de generación de  $\text{CO}_2$ ) viene dada por:

$$\left(\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt}\right)_T = k e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (58)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación de la etapa controlante del proceso.

Si ambos parámetros tienen un valor muy próximo en el punto en que la temperatura es  $T_c$ , debe cumplirse:

$$(p_{CO_2})_{T_c} \approx \left( \frac{dp_{CO_2}}{dt} \right)_{T_c} \quad (59)$$

Por tanto:

$$e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_{T_c}}{RT_c}} \approx k e^{-\frac{E_a}{RT_c}} \quad (60)$$

De donde se deduce:

$$\Delta G^{\circ}_{T_c} \approx E_a - R T_c \ln k \quad (61)$$

Por otro lado, según Ellingham la energía libre de un sistema puede expresarse como:

$$\Delta G^{\circ}_T \approx \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (62)$$

A la temperatura  $T_c$ :

$$\Delta G^{\circ}_{T_c} \approx \Delta H^{\circ} - T_c \Delta S^{\circ} \quad (63)$$

Tenemos pues, un sistema de dos ecuaciones formado por (61) y (63), cuya solución particular es la siguiente:

$$E_a \approx \Delta H^{\circ} \quad (64)$$

$$R \ln k \approx \Delta S^{\circ} \quad (65)$$

Por tanto:

$$k = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \quad (66)$$

Es decir, la constante cinética de la reacción es un factor **entrópico**, mientras que la energía de activación del proceso puede asimilarse al calor de reacción.

Así, hemos llegado a la misma conclusión que Fischbeck y Snaidt [32]: la energía de activación del proceso de descomposición de un carbonato es igual al calor de reacción. Sin embargo, estos autores encontraron algunas excepciones: el carbonato de zinc y la magnesita.

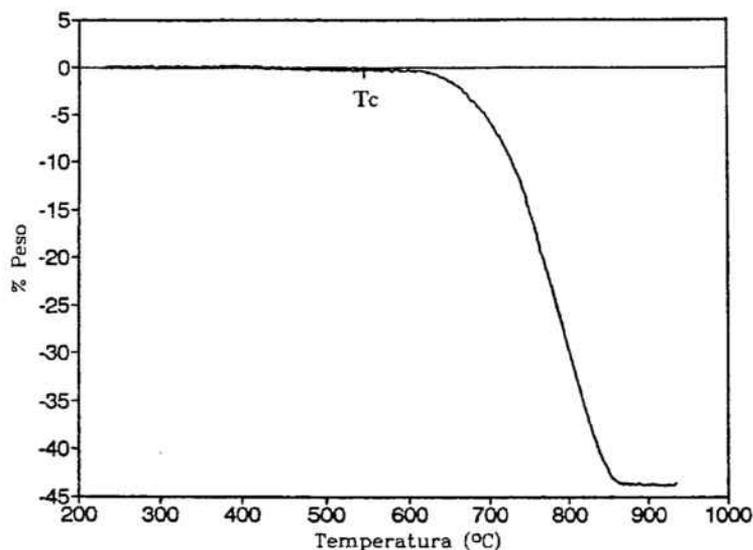
Para un proceso de descomposición simple, como el del  $\text{CaCO}_3$ , la energía de activación corresponderá al calor de reacción de la reacción directa. Sin embargo, en un proceso en el que tienen lugar varias etapas con la formación de compuestos intermedios, la energía de activación será una energía aparente en la que participan las energías de activación de cada reacción involucrada y cuyo valor será muy distinto al del calor de reacción. Este podría ser el caso del carbonato de magnesio o el de zinc.

### 6.3.1.- Descomposición del carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ).

Teniendo en cuenta que la hipótesis que hemos planteado ha de ser válida para cualquier proceso de descomposición térmica que tenga lugar en un sólo paso con

desprendimiento de un gas, la igualdad  $E_a = \Delta H^o$  ha de ser también válida. Por tanto, en el caso de la descomposición térmica del carbonato cálcico, a la temperatura en que la reacción se inicia deben verificarse las ecuaciones (64) y (65).

La siguiente Figura muestra el termograma registrado para el  $\text{CaCO}_3$  en atmósfera de aire y calentando a una velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 55.-** Termograma del  $\text{CaCO}_3$  en atmósfera de aire. Velocidad de calentamiento:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Peso inicial: 2 g.

En esta curva se representa la variación del peso de la muestra, expresada en tanto por ciento, frente a la temperatura. Las lecturas de peso de la muestra se han tomado cada  $2^\circ\text{C}$ , lo cual representa una enorme cantidad de datos. Mediante un programa informático se ha ajustado la curva en su tramo inicial que es el que nos interesa para poder calcular la derivada en cada punto y por tanto la velocidad de reacción.

Todas las curvas se ajustan al siguiente algoritmo:

$$\% w = - A T \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (67)$$

donde la temperatura viene expresada en grados Kelvin.

La siguiente Figura muestra la curva experimental y la ajustada numéricamente.

Este cálculo se ha realizado para todos los experimentos.

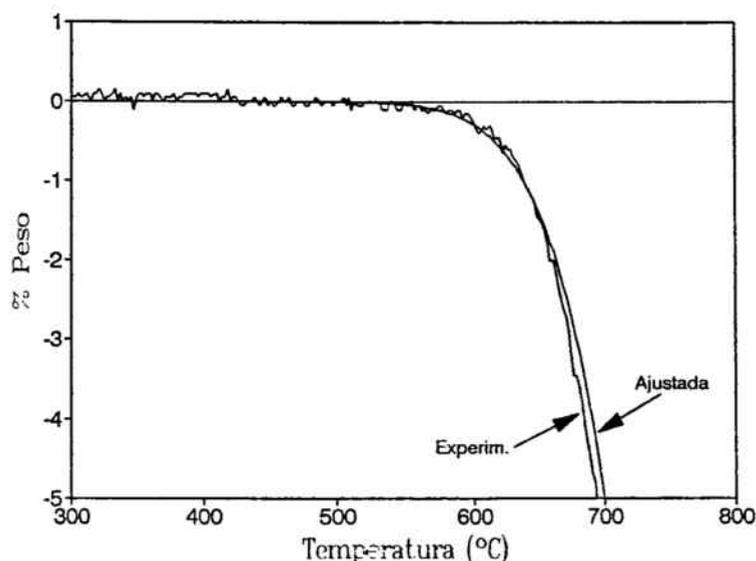


Figura 56.- Termograma experimental del  $\text{CaCO}_3$  y curva ajustada. Velocidad de calentamiento:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Como puede observarse, la curva calculada se ajusta a la experimental sólo en el intervalo de temperaturas en que la velocidad de reacción es muy pequeña, es decir, donde se inicia la reacción y, por tanto, la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y su velocidad de generación son prácticamente iguales.

La velocidad de reacción puede expresarse como la variación del peso con el tiempo, que es directamente proporcional a la derivada de la presión de  $\text{CO}_2$  respecto al tiempo, ya que el peso de la muestra varía dependiendo de la cantidad de  $\text{CO}_2$  desprendido.

Si representamos en una misma gráfica la velocidad de reacción y la presión parcial de  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura obtenemos la siguiente Figura.

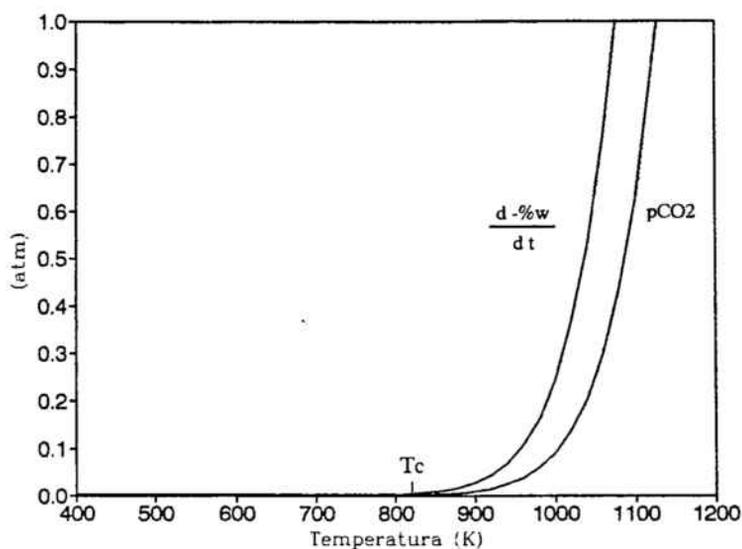


Figura 57.- Representación de la velocidad de reacción para el  $\text{CaCO}_3$  y la presión parcial de  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura.

Puede observarse que ambas curvas convergen en un mismo punto, a una temperatura determinada ( $T_c$ ): 820 K (aproximadamente  $550^\circ\text{C}$ ).

Así, a partir de los datos termodinámicos de variación de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  con la temperatura se puede predecir a que temperatura empieza la reacción, que es el punto en el que el peso varía de manera apreciable.

Para calcular la energía de activación del sistema se ha realizado la representación de Arrhenius, considerando la velocidad de reacción como la variación del peso en tanto por cien con el tiempo.

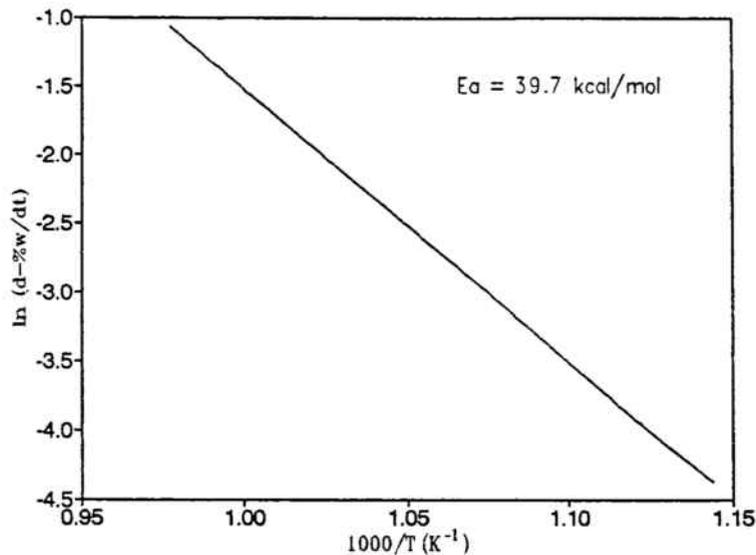


Figura 58.- Representación de Arrhenius para el  $\text{CaCO}_3$ .

La misma representación se ha llevado a cabo para los experimentos en que se ha variado la velocidad de calentamiento. La siguiente Tabla muestra las pendientes obtenidas y la energía de activación calculada a partir de ellas. Como puede observarse, la pendiente de la curva y, por tanto, la energía de activación del sistema, no depende de la velocidad de calentamiento.

**Tabla XIV.-** Valores de la representación de Arrhenius y energías de activación calculadas para la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  a diferentes velocidades de calentamiento ( $v_c$ ).

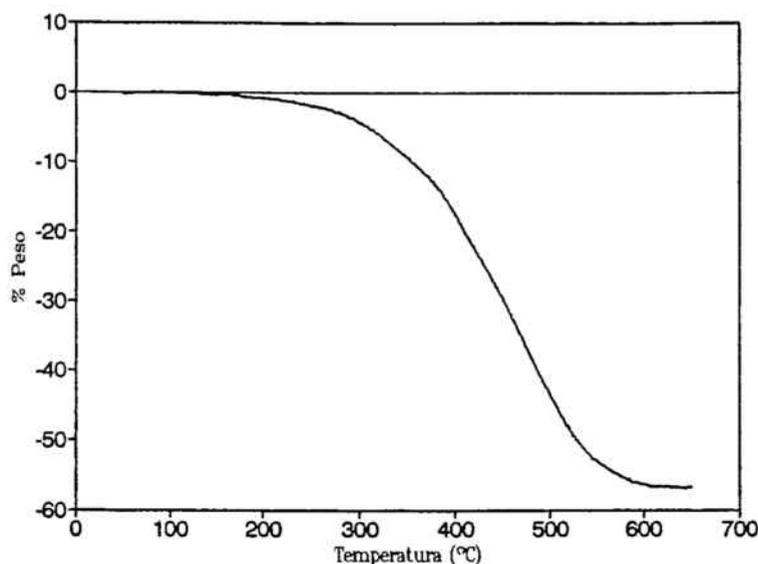
$v_c$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	ordenada	pendiente	$E_a$ (kcal/mol)
1	18.5862	-19.9950	39.73
2	18.5853	-19.9900	39.72
3	18.5802	-19.8781	39.50

El valor encontrado para la energía de activación es de 39.7 kcal/mol, que es muy próximo al calor de reacción ( $\Delta H^{\circ}$ ) calculado a partir de los datos termodinámicos: 42.5 kcal/mol [21].

### 6.3.2.- Descomposición del carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ).

Fischbeck y Snaidt [32] mencionaron la descomposición del carbonato de magnesio como un caso que no cumplía la igualdad entre la energía de activación y el calor de reacción. Como hemos mencionado anteriormente, éste puede ser un caso en el que el proceso no tiene lugar mediante una reacción simple.

La siguiente Figura muestra el termograma del  $\text{MgCO}_3$ .



**Figura 59.-** Termograma del  $\text{MgCO}_3$  en atmósfera de aire. Velocidad de calentamiento:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Peso inicial: 2 g.

Puede apreciarse que al inicio de la reacción aparecen dos pendientes consecutivas correspondientes a dos procesos distintos, lo que indica que el proceso de descomposición no es simple.

La parte inicial de la curva se ha ajustado mediante el siguiente algoritmo:

$$\% w = - A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (68)$$

La siguiente Figura muestra el tramo inicial de la curva experimental y la ajustada numéricamente a partir de la cual se ha calculado la velocidad de reacción en cada punto.

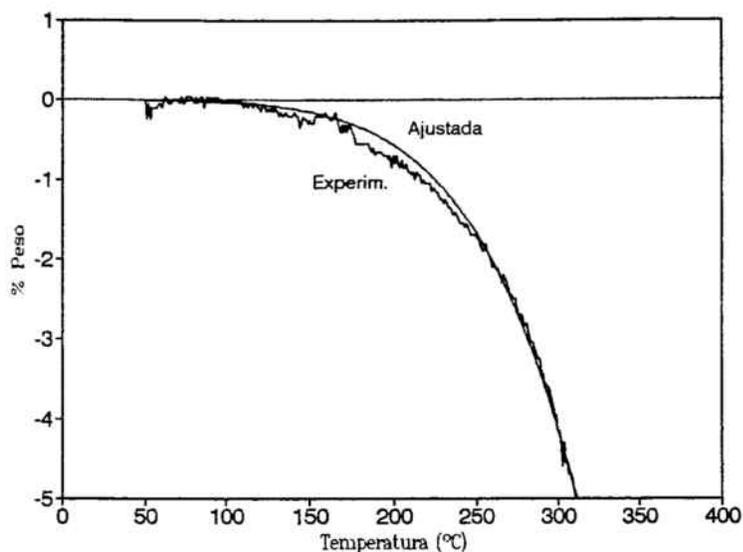


Figura 60.- Termograma experimental y curva ajustada del  $MgCO_3$ .  
Velocidad de calentamiento: 1 C/min. Peso inicial: 2 g.

La energía de activación se ha calculado a partir de la curva ajustada mediante la representación de Arrhenius (Figura siguiente).

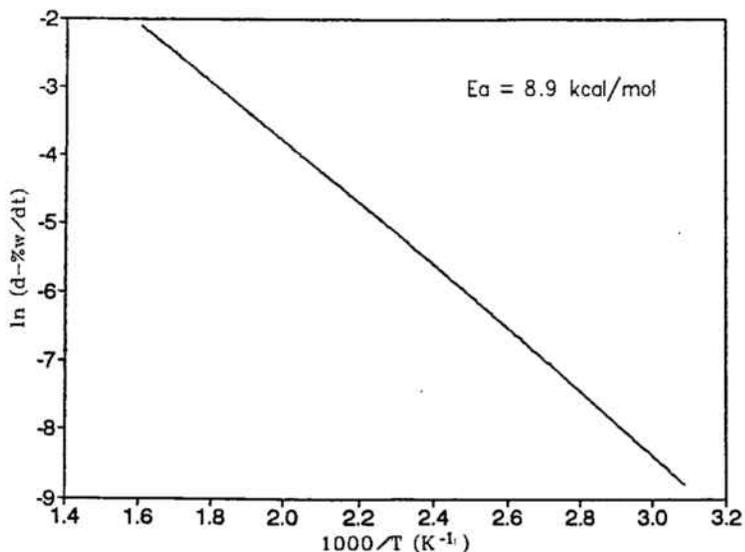


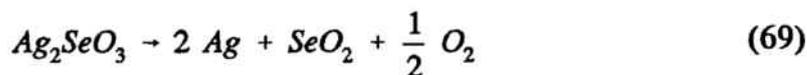
Figura 61.- Representación de Arrhenius para el  $MgCO_3$ .

En este caso, la energía de activación encontrada para el proceso global (8.9 kcal/mol) no se corresponde con el calor de reacción (28.1 kcal/mol [21]), lo cual indica que el proceso no es una reacción simple, sino que deben formarse unos compuestos intermedios del tipo carbonatos básicos ( $MgOMgCO_3$ ).

Este es pues un buen método para determinar si una descomposición transcurre mediante la formación de compuestos de semi-descomposición o bien es una sola reacción simple.

### 6.3.3.- Descomposición del selenito de plata ( $Ag_2SeO_3$ ).

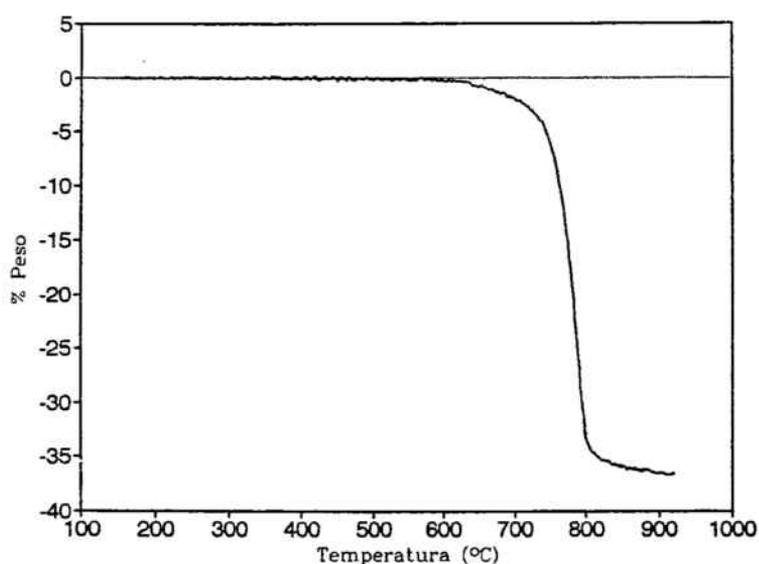
De todos los productos intermedios encontrados durante la tostación de los seleniuros de cobre y de plata, hemos escogido el selenito de plata para estudiar su descomposición mediante análisis termogravimétrico debido a que es un compuesto que no presenta problemas de impurezas en su síntesis y que descompone directamente según la reacción:



Esta reacción es, además, la clave en el proceso de tostación de los lodos anódicos del afino electrolítico del cobre. La plata que contienen en forma de seleniuro de plata quedaría, después de someter los lodos a un tostación conveniente, como elemento insoluble, permitiendo su posterior recuperación selectiva sin la interferencia

que provoca el selenio. Es por este hecho que la descomposición del selenito de plata se ha estudiado tan a fondo.

La siguiente Figura muestra el termograma registrado a una velocidad de calentamiento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  sintetizado según el método descrito en el capítulo 2 de la presente Tesis.

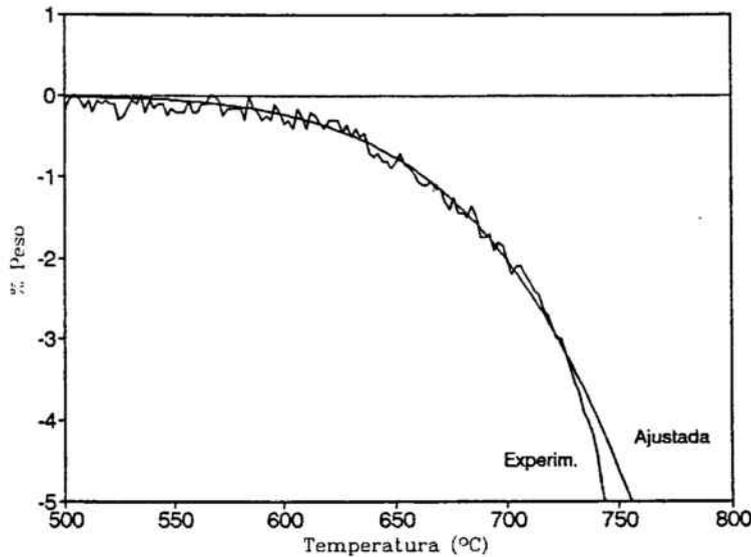


**Figura 62.-** Termograma del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  en atmósfera de aire. Velocidad de calentamiento:  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Peso inicial: 2 g.

La curva registrada se ha ajustado numéricamente según el algoritmo:

$$\%w = -A T \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (70)$$

La siguiente Figura muestra el termograma experimental y la curva ajustada, las cuales coinciden en el intervalo de temperaturas en que la velocidad de reacción es muy pequeña, es decir, al inicio de la reacción de descomposición.



**Figura 63.-** Termograma experimental del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  y curva ajustada. Velocidad de calentamiento:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Peso inicial: 2 g.

La velocidad de reacción en cada punto se ha considerado como el valor de la pendiente de la curva ajustada en cada punto, teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento. En la siguiente Figura se representa el logaritmo neperiano de la velocidad (expresada como la derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo) frente a la inversa de la temperatura (Representación de Arrhenius) cuya pendiente multiplicada por  $R$  (constante de los gases) nos da el valor de la energía de activación: 38.2 kcal/mol.

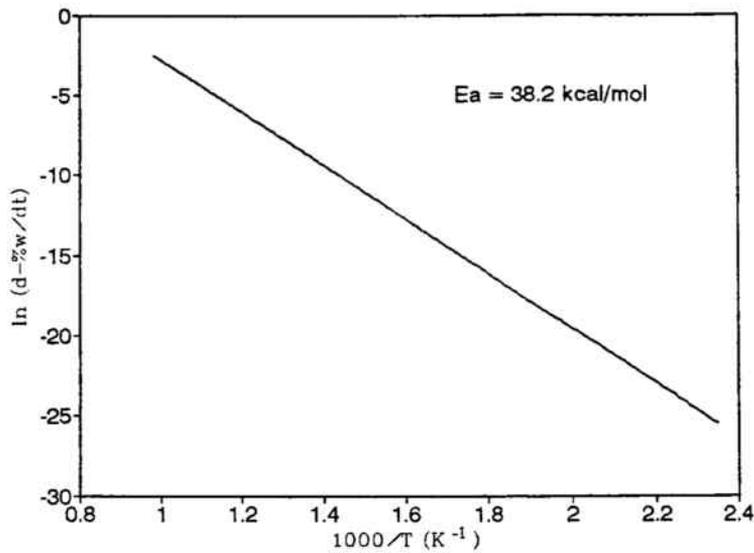


Figura 64.- Representación de Arrhenius para el  $Ag_2SeO_3$ .

El calor de reacción para la descomposición del  $Ag_2SeO_3$ , calculado con los datos encontrados en la bibliografía referentes al selenito de plata sólido es de 54.5 kcal/mol [9,22].

Cabe tener en cuenta que la temperatura de descomposición del selenito de plata está muy cercana a su punto de fusión. Como ya se ha comentado en otras ocasiones, los datos referentes al selenito de plata líquido no se encuentran en la bibliografía. Teniendo en cuenta que el calor de fusión del selenito de plata sólido es de 9.25 kcal/mol [9], el calor de reacción para la descomposición del  $Ag_2SeO_3$  líquido ha de ser muy próximo a 47.4 kcal/mol, valor no muy lejano al encontrado para la energía de activación si consideramos que los datos utilizados son aproximados.

---

## *ESTUDIO CINÉTICO DE MONOPARTÍCULAS*

---

### **7.1.- Dispositivo experimental.**

El estudio cinético de la oxidación de los seleniuros se ha realizado midiendo la variación del peso de partículas esféricas de seleniuro con el tiempo, a temperatura constante. El mismo estudio se ha realizado variando la temperatura de tostación a una velocidad constante y midiendo la variación del peso de la muestra.

El dispositivo experimental es el mismo que el utilizado en el análisis termogravimétrico (véase Figura 42).

### **7.2.- Resultados.**

Con los datos obtenidos mediante el registro del peso frente al tiempo, hemos representado la variación del peso de cada partícula, en tanto por ciento frente al tiempo transcurrido. En el caso en que se ha variado la temperatura de tostación, se ha procedido a la representación de la misma magnitud frente a la temperatura.

Si consideramos  $X$  como la conversión, es decir:

$$X = \frac{w_t - w_0}{w_f - w_0} \quad (71)$$

donde  $w_t$  es el peso en cada momento y  $w_0$  y  $w_f$  son respectivamente los pesos inicial y final de la muestra, y  $\%w_t$  como la variación de peso en tanto por ciento en cada momento:

$$\%w_t = \frac{w_t - w_0}{W_0} \cdot 100 \quad (72)$$

tenemos que:

$$X = \frac{1}{100} \frac{w_0}{w_f - w_0} \%w_t = \frac{\%w_t}{\%w_f} \quad (73)$$

Es decir, la conversión será el cociente entre el peso perdido en cada momento y el peso final que pierde la muestra al completar la reacción, siempre expresados en tanto por ciento.

Dado que la velocidad de reacción es la derivada de la conversión respecto al tiempo, entonces tenemos que:

$$-\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\%w_f} \frac{d \%w_t}{dt} \quad (74)$$

Como habíamos visto anteriormente, los productos finales de la tostación en atmósfera de aire del seleniuro de plata son diferentes según la temperatura, ya que la descomposición del selenito de plata formado a bajas temperaturas no tiene lugar hasta pasados los 600 °C. En consecuencia, es un problema definir la conversión.

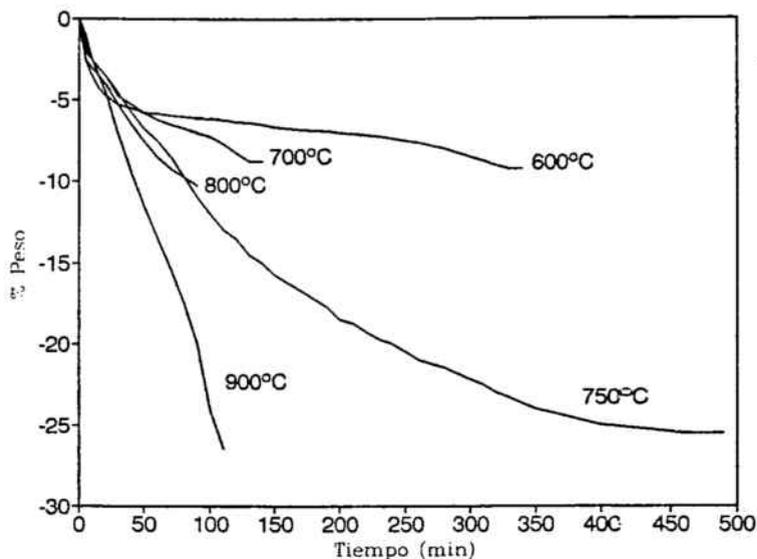
Dado que tanto el seleniuro de plata como el selenito descomponen dando plata elemental y óxido de selenio, hemos considerado el peso final como el de la muestra constituida por estos productos. Así, la pérdida de peso global de la reacción será el que tendría la muestra una vez completada la reacción. Este valor debería ser el mismo para todos los experimentos siempre y cuando la reacción se complete.

Como hemos considerado %  $w_f$  constante, podemos decir que hay una relación de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la variación del peso en tanto por ciento con el tiempo. Así, utilizaremos la variación del peso con el tiempo como una expresión de la velocidad de reacción.

### 7.2.1.- Seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ).

#### 7.2.1.1.- Efecto de la temperatura de tostación.

Para el  $Ag_2Se$  el efecto de la temperatura no está muy claro. La siguiente Figura muestra la variación del peso con el tiempo para varias partículas de  $Ag_2Se$ , cuyo peso inicial era de 0.33 gramos, que han sido tostadas en atmósfera de aire a diferentes temperaturas.



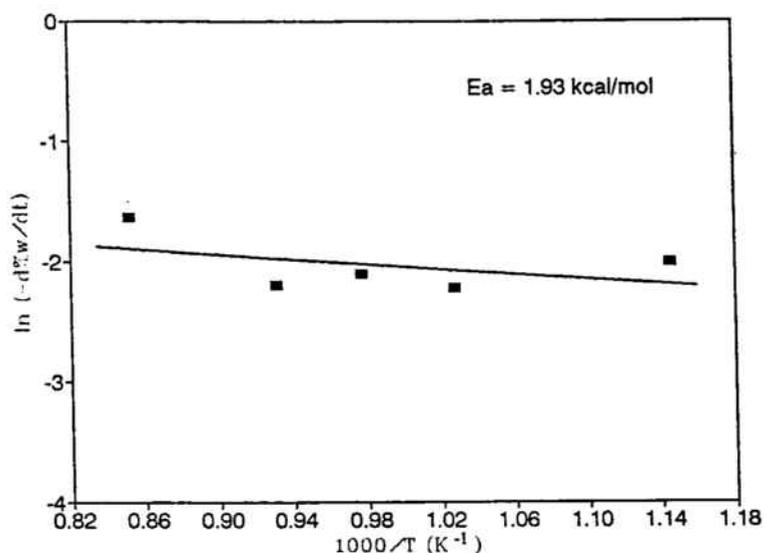
**Figura 65.-** Variación del peso con el tiempo de varias partículas de  $Ag_2Se$  de 0.33 g. de peso inicial, tostadas al aire a diferentes temperaturas.

Si observamos las pendientes iniciales de estos experimentos (Tabla siguiente), no se aprecia ninguna correlación entre estas pendientes y la temperatura a la que se han realizado los experimentos.

**Tabla XV.-** Pendientes iniciales de los experimentos de tostación de  $Ag_2Se$  a diferentes temperaturas.

$T^a$ ( $^{\circ}C$ )	$d\%w/dt$	$\ln(-d\%w'/dt)$
600	-0.135	-2.002
700	-0.109	-2.212
750	-0.122	-2.101
800	-0.112	-2.191
900	-0.195	-1.635

Si representamos el logaritmo neperiano de las pendientes iniciales frente a la inversa de la temperatura (Representación de Arrhenius) se obtiene un valor para la energía de activación de 1.93 kcal/mol.



**Figura 66.-** Logaritmo neperiano de las pendientes iniciales para los experimentos de la Figura 65 frente a la inversa de la temperatura (Representación de Arrhenius). Cálculo de la energía de activación.

Por tanto, podría decirse, a priori, que el proceso de tostación al aire del seleniuro de plata está controlado por la difusión, probablemente a través de la capa de plata formada en el exterior de la partícula.

En las Figuras siguientes se observan cortes del interior de las partículas después de su tostación a diferentes temperaturas. A partir de  $600^{\circ}C$  y para temperaturas superiores, la estructura de la capa externa es la que se presenta en la Figura 69. La partícula sometida a  $900^{\circ}C$  aparece, al final del proceso de tostación, totalmente redondeada (Figura 70).

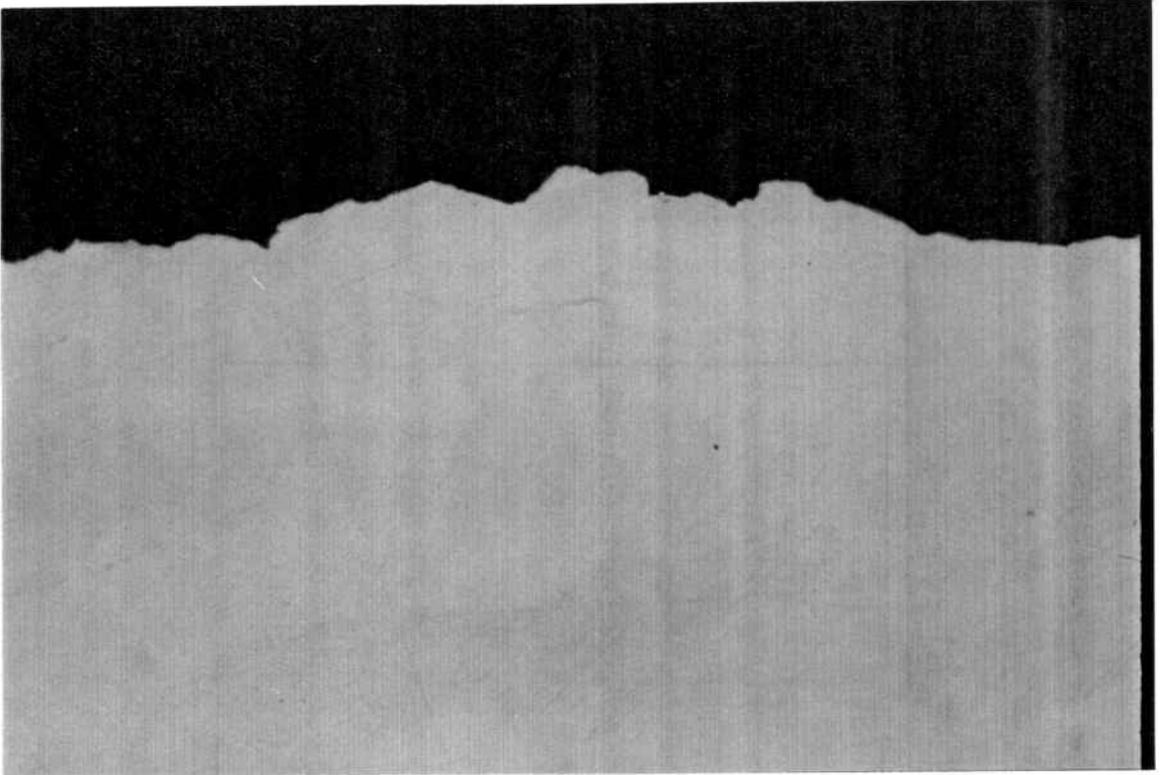


Figura 67.- Detalle de una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  sin tostar. (X108).



Figura 68.- Detalle de la capa externa formada en una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $700^\circ\text{C}$ . (X108).

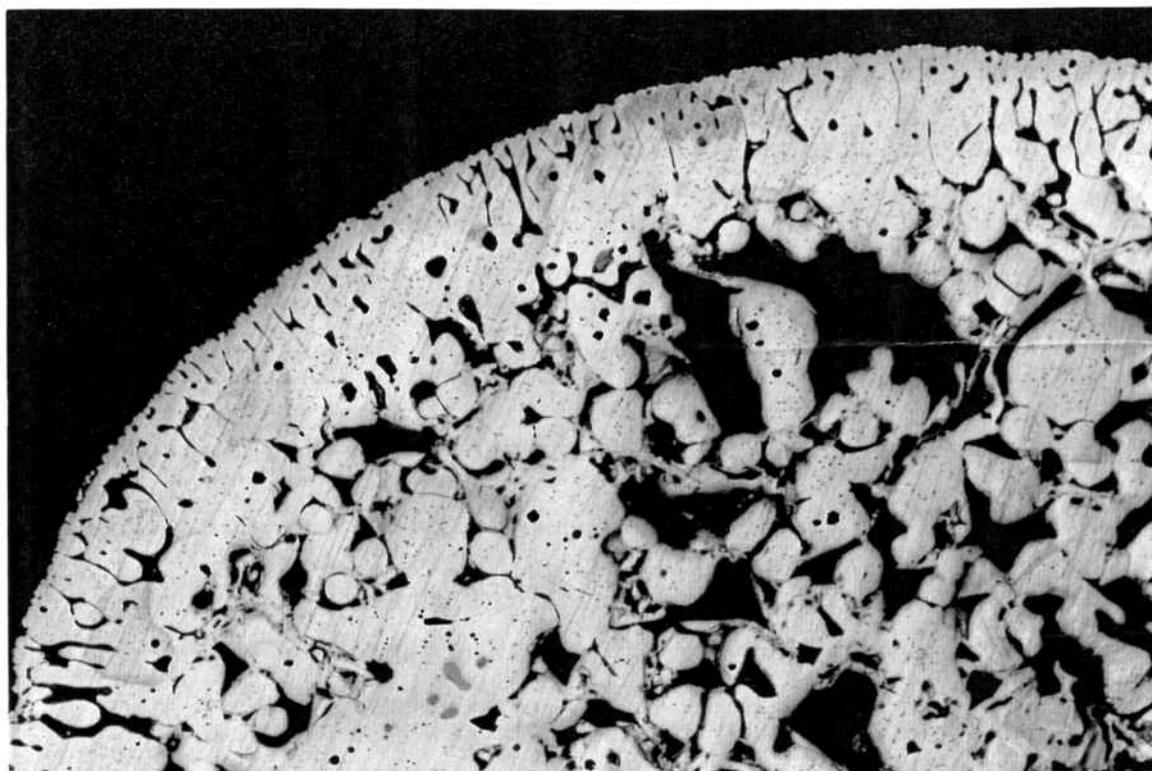


Figura 69.- Detalle de la capa externa formada en una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $900^\circ\text{C}$ . (X52).

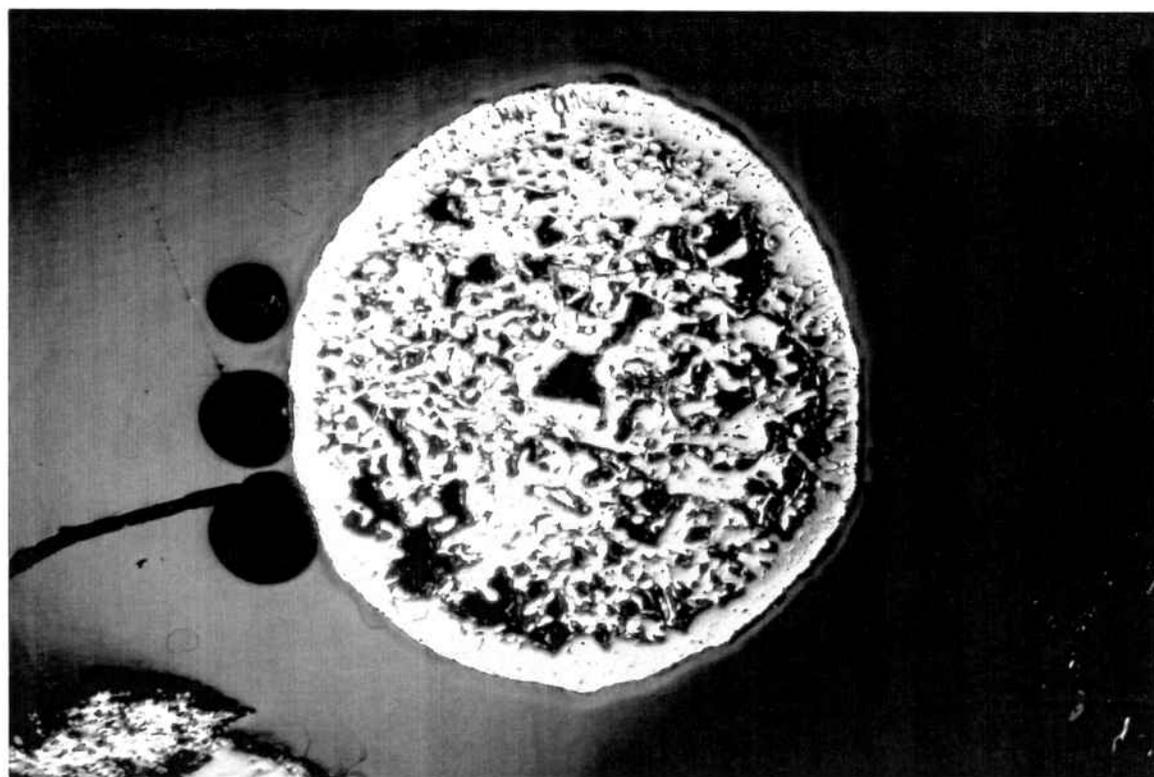
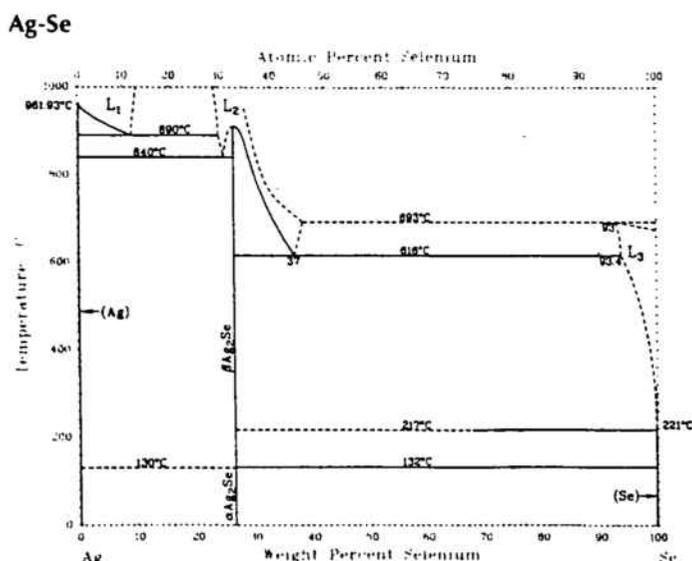


Figura 70.- Partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de ser tostada a  $900^\circ\text{C}$ . (X17).

La parte más externa de las esferas presenta el aspecto de haber fundido durante el experimento. Las temperaturas de trabajo son inferiores a la temperatura de fusión del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ( $897^\circ\text{C}$ ) y a la de la plata elemental ( $960.8^\circ\text{C}$ ). El único compuesto involucrado en el proceso que puede fundir a estas temperaturas es el  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ , o bien cabe la posibilidad de que el seleniuro de plata descomponga dando compuestos de plata y selenio con contenidos en este último inferiores al estequiométrico. Para comprobarlo, en el diagrama binario Ag-Se (Figura siguiente) [35] se observa que no hay ninguna fase líquida con contenidos en selenio inferiores al estequiométrico por debajo de  $840^\circ\text{C}$ .



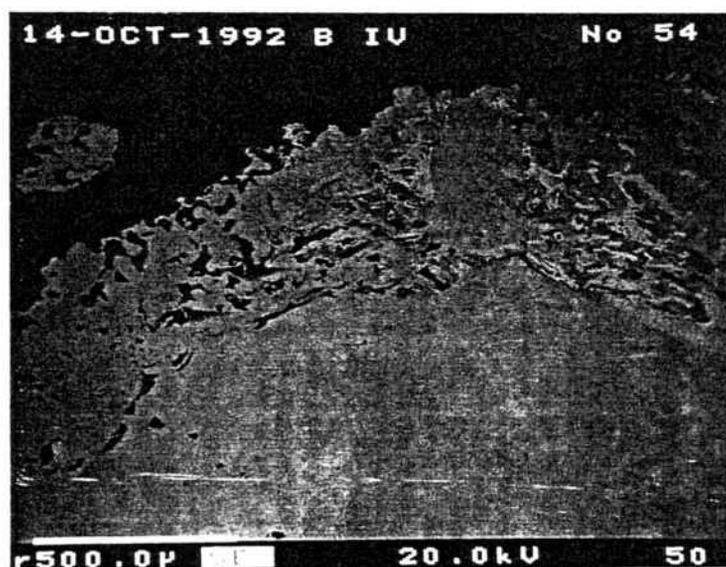
I. Karakaya and W.T. Thompson, 1990

Phase	Composition, wt% Se	Pearson symbol	Space group
(Ag)	0	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$
$\beta\text{Ag}_2\text{Se}$	26.8	<i>cI*</i>	...
$\alpha\text{Ag}_2\text{Se}$	26.8	<i>o**</i>	...
(Se)	100	<i>hP3</i>	$P3_121$

Figura 71.- Diagrama binario Ag-Se [35].

Por tanto, la única posibilidad es que se forme inicialmente selenito de plata, que funde a  $537^{\circ}\text{C}$  [22], el cual descompone, como hemos visto en otros capítulos, por encima de  $600^{\circ}\text{C}$ . El seleniuro de plata se oxida a selenito y éste licua y descompone inmediatamente dando plata elemental. El proceso es tan rápido que no es posible observar con certeza la existencia de selenito de plata en la partícula.

Mediante el análisis por Microsonda se ha estudiado una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $800^{\circ}\text{C}$  para ver la distribución de los componentes en las distintas capas observadas: el interior de la partícula está formado mayoritariamente por selenio y plata, mientras que en la capa externa se observa únicamente plata elemental. Las siguientes Figuras muestran cómo se encuentran el selenio, la plata y el oxígeno después del experimento y nos dan idea de los compuestos formados.



**Figura 72-A.-** Sección de una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $800^{\circ}\text{C}$ . (X53).

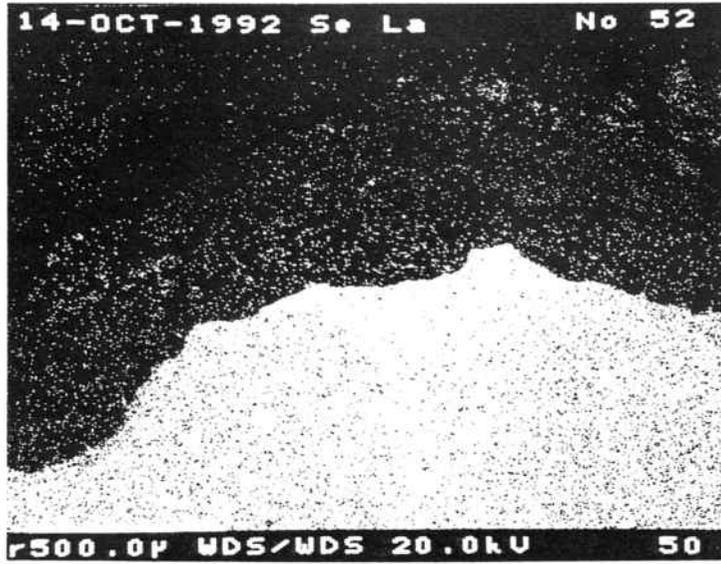


Figura 72-B.- Distribución del selenio en la Figura 72-A. (X53).

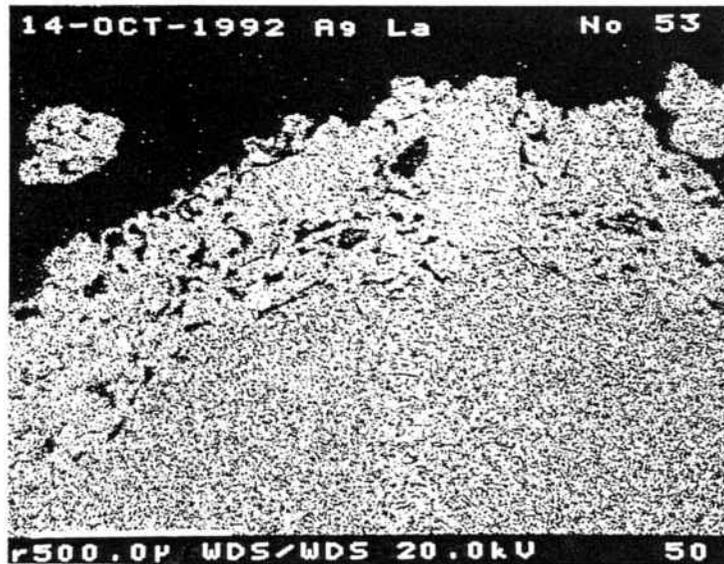


Figura 72-C.- Distribución de la plata en la Figura 72-A. (X53).

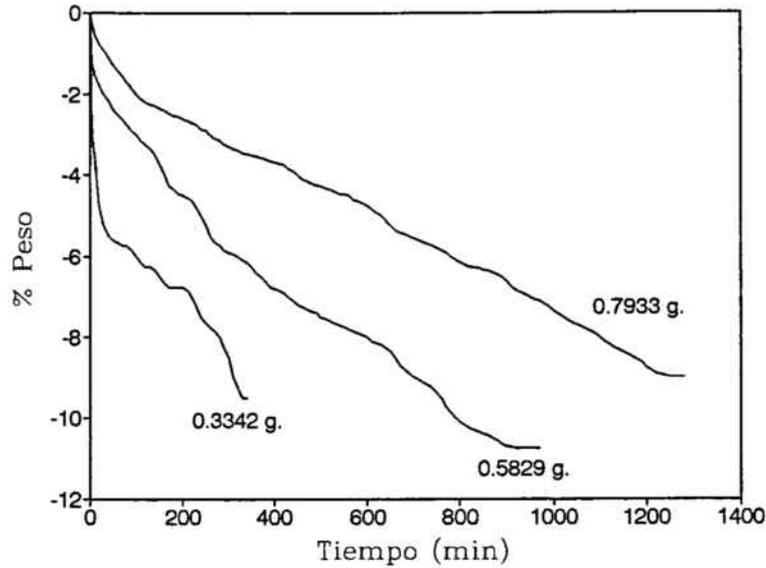


Figura 72-D.- Distribución del oxígeno en la Figura 72-A. (X53).

Podemos deducir, por tanto, que el interior de la partícula está formado por seleniuro de plata con algo de selenito de plata, mientras que la capa externa está constituida únicamente por plata elemental.

#### 7.2.1.2.- Efecto del radio de partícula.

Para confirmar el mecanismo por el cual tiene lugar la tostación del  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , se ha llevado a cabo el estudio del proceso de tostación al aire de varias partículas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  con diferentes pesos iniciales y a una misma temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . En la Figura siguiente se representa la variación de peso con el tiempo de cada uno de los experimentos.



**Figura 73.-** Variación del peso de varias partículas de  $Ag_2Se$  de distintos pesos iniciales con el tiempo, durante la tostación al aire. Temperatura de tostación:  $600^\circ C$ .

En la siguiente Tabla se dan los valores de las pendientes iniciales correspondientes a estos experimentos. Como puede observarse, a medida que aumenta el peso inicial de la partícula la velocidad de reacción disminuye.

**Tabla XVI.-** Pendientes iniciales para los experimentos de tostación del  $Ag_2Se$  a  $600^\circ C$ .

Peso inicial (g)	$r_0$ (cm)	$-d\%w/dt$
0.3342	0.22	0.60
0.5829	0.26	0.25
0.7933	0.29	0.10

Cuando representamos la conversión frente al tiempo para partículas de diferente tamaño, se observa que pasados unos 30-35 minutos de reacción (momento en que la formación de la capa exterior de plata sobre la superficie de la partícula se ha completado), la velocidad de reacción disminuye y el aumento de la conversión es independiente del tamaño de la partícula. Es decir, pasado el tiempo en que el grosor de la capa de plata es crítico, la velocidad de reacción ya no depende del tamaño de la partícula.

En la Figura siguiente se muestra la variación de la conversión (X) con el tiempo para los experimentos anteriores.

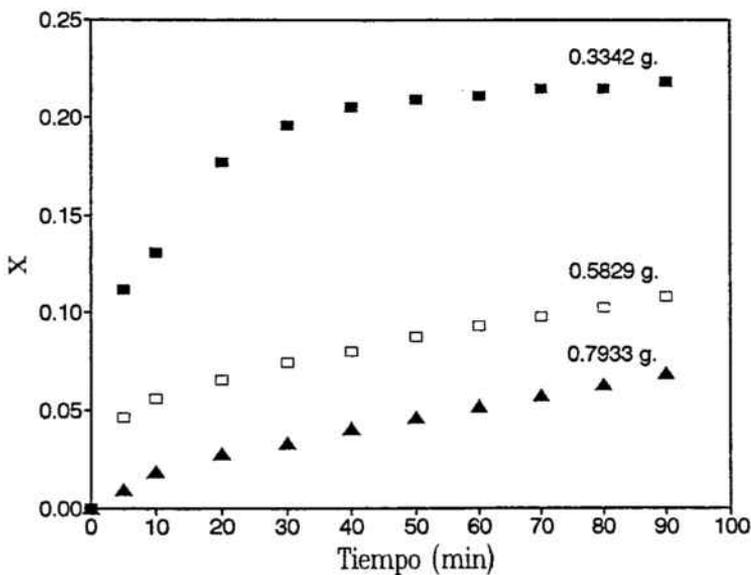


Figura 74.- Variación de la conversión con el tiempo para partículas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  de diferentes tamaños al tostarlas a  $600^\circ\text{C}$  al aire.

Si la velocidad del proceso de tostación está determinada por la velocidad de reacción química en la superficie de la partícula, debe cumplirse:

$$1 - (1 - X)^{(1/3)} = k * t \tag{75}$$

mientras que si el proceso está controlado por la difusión, debe cumplirse:

$$1 - \frac{2}{3} * X - (1 - X)^{(2/3)} = k * t \tag{76}$$

donde  $X$  es la conversión, es decir, el peso perdido en tanto por ciento en cada momento, dividido por el máximo peso perdido en tanto por ciento del experimento, al cual se llega cuando el peso es constante. Cuando alguno de los modelos se cumple, obtenemos una línea recta al representar el modelo frente al tiempo. Así, se han ensayado ambos modelos para dilucidar cual de ellos, o ambos, puede ser el que controle el proceso de tostación del  $Ag_2Se$ . En las Figuras siguientes se representa el término a la izquierda de las ecuaciones anteriores frente al tiempo, para los experimentos realizados.

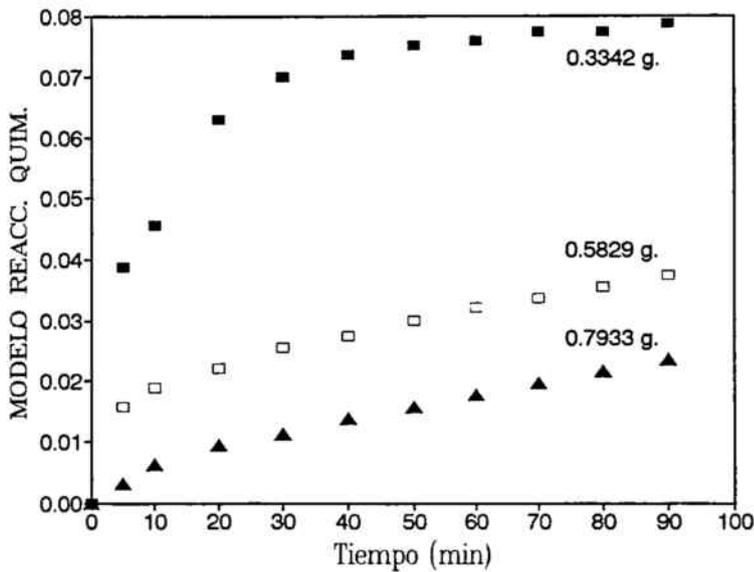
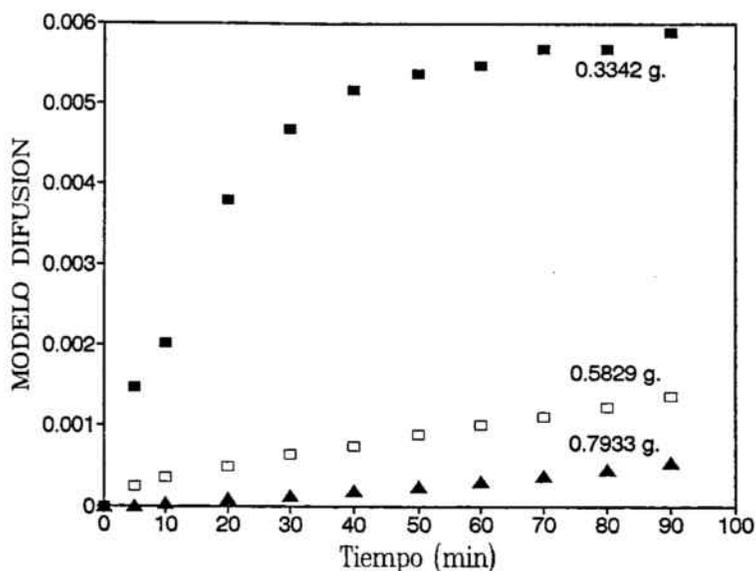


Figura 75.- Ensayo del modelo de reacción química para partículas de  $Ag_2Se$  de diferentes tamaños. Temperatura de tostación:  $600^{\circ}C$ .

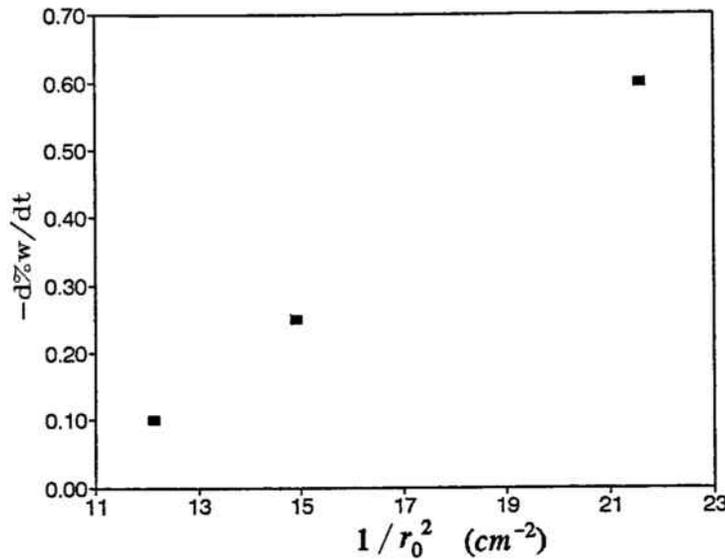


**Figura 76.-** Ensayo del modelo difusivo para partículas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  de diferentes tamaños. Temperatura de tostación:  $600^\circ\text{C}$ .

En todos los experimentos parece ser claro que el modelo que se cumple en los instantes iniciales es el difusivo (modelo 2/3), pero a medida que aumenta el tiempo de reacción, la linealidad del modelo difusivo deja de cumplirse. Esto es debido a la formación de la capa de plata que impide la salida del óxido de selenio hacia el exterior.

Cuando un proceso está controlado por la difusión, la velocidad de reacción es proporcional a la inversa del radio de partícula al cuadrado. Dado que hemos deducido que existe una proporcionalidad entre la velocidad de reacción (variación de la conversión con el tiempo) y la pendiente de la representación pérdida de peso versus tiempo, consideraremos de ahora en adelante esta pendiente como una expresión de la velocidad de reacción. La siguiente Figura muestra que existe una relación entre la

velocidad de reacción y la inversa del radio de partícula al cuadrado, lo cual confirma el mecanismo del proceso.



**Figura 77.-** Ensayo del modelo difusivo para el  $Ag_2Se$ . Representación de las pendientes iniciales de los experimentos de la Figura 77 versus la inversa del radio inicial de partícula al cuadrado.

#### 7.2.1.2.- Efecto del tiempo de tostación.

Para observar la evolución de la capa reaccionada se ha procedido a la tostación de varias partículas de  $Ag_2Se$  a  $600^\circ C$  que se han sacado del horno a diferentes tiempos. Después de los experimentos, cada partícula ha sido cortada y embutida en resina para poder ser observada al microscopio. La siguiente Figura muestra el aspecto inicial de la partícula antes de tostar.

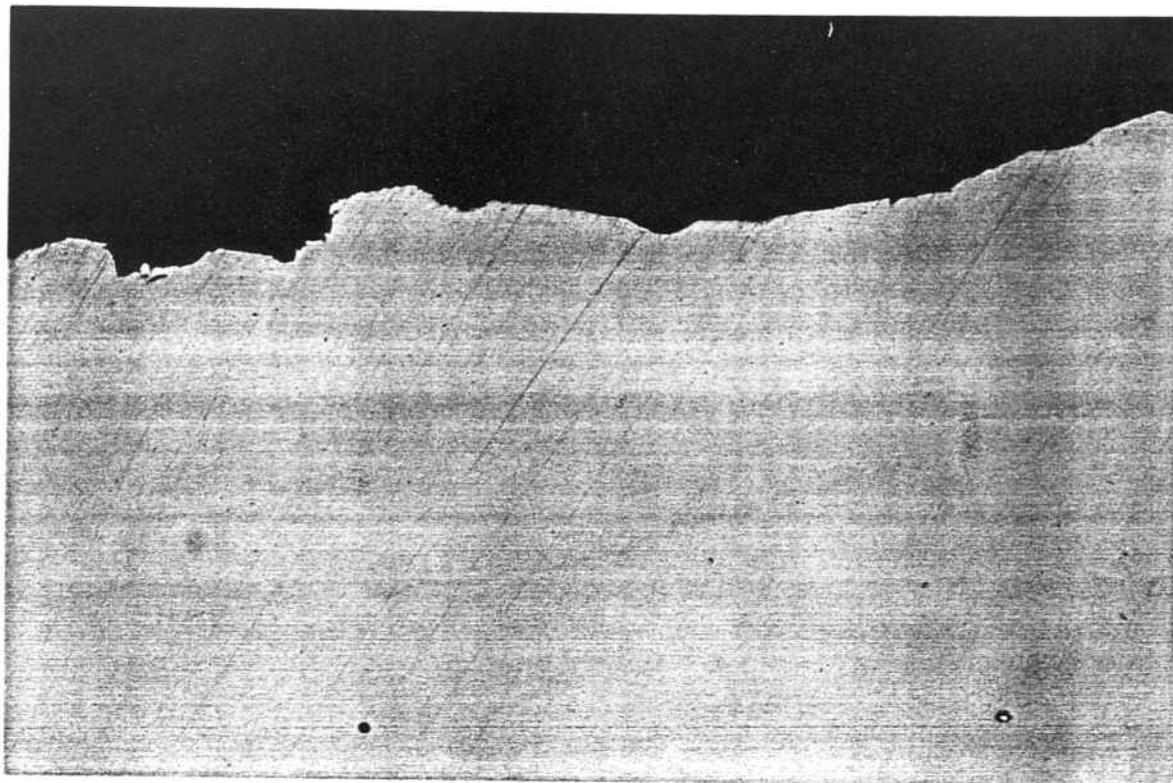
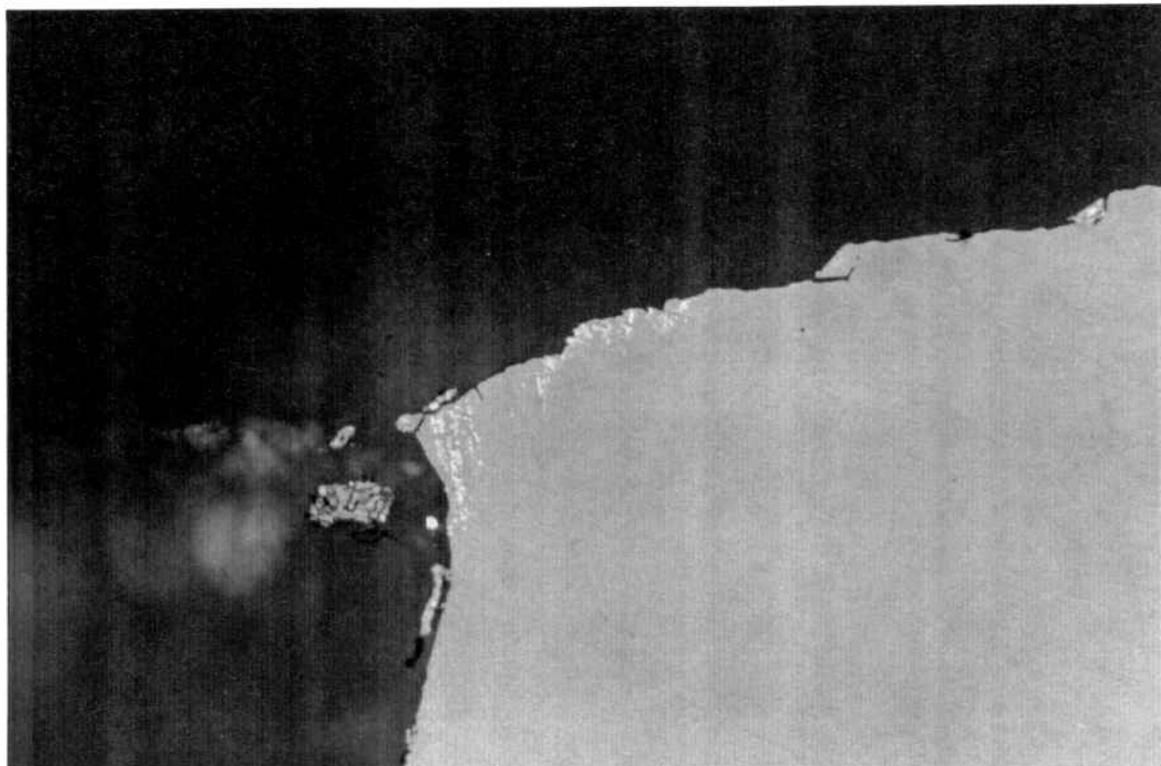


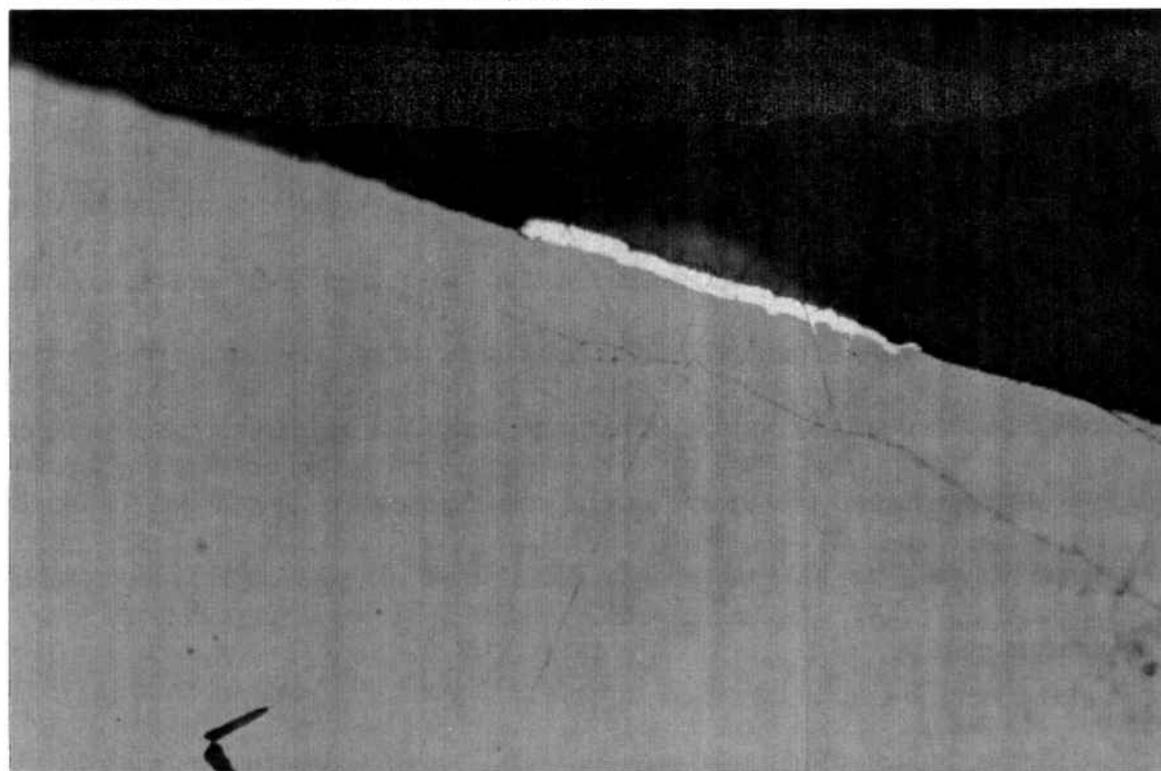
Figura 78.-  $\text{Ag}_2\text{Se}$  antes de tostar. (X65).

Cuando la partícula se somete a tostación durante poco tiempo (5 min.) se observa la formación de unos puntos distribuidos aleatoriamente en la superficie, de un color mucho más claro que el seleniuro de plata inicial. A medida que avanza el tiempo de reacción, el número de puntos aumenta hasta llegar a tocarse de manera que constituyen una capa más o menos continua. A partir de 30 minutos de reacción, se observa una capa homogénea recubriendo toda la esfera, con un espesor igual en todos los puntos. Mediante Rayos-X se ha analizado la composición de esta capa, encontrándose únicamente plata.

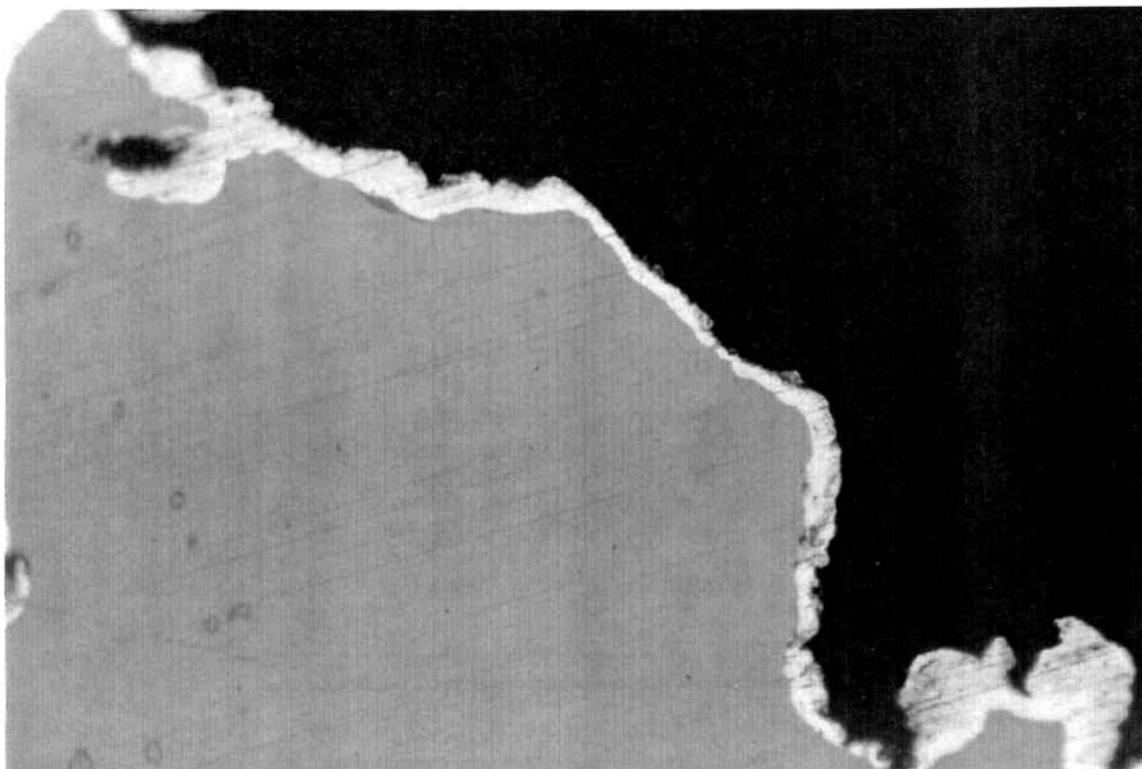
En las siguientes Figuras se presentan las fotografías realizadas a varias de estas partículas, a partir de las cuales se han determinado los respectivos espesores de la capa reaccionada.



**Figura 79.-** Detalle de la superficie de una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $600^\circ$  durante 5 min. (X516).



**Figura 80.-** Detalle de la capa externa formada en una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $600^\circ\text{C}$  durante 15 min. (X516).



**Figura 81.-** Detalle de la capa externa formada en una partícula de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $600^\circ\text{C}$  durante 30 min. (X516).

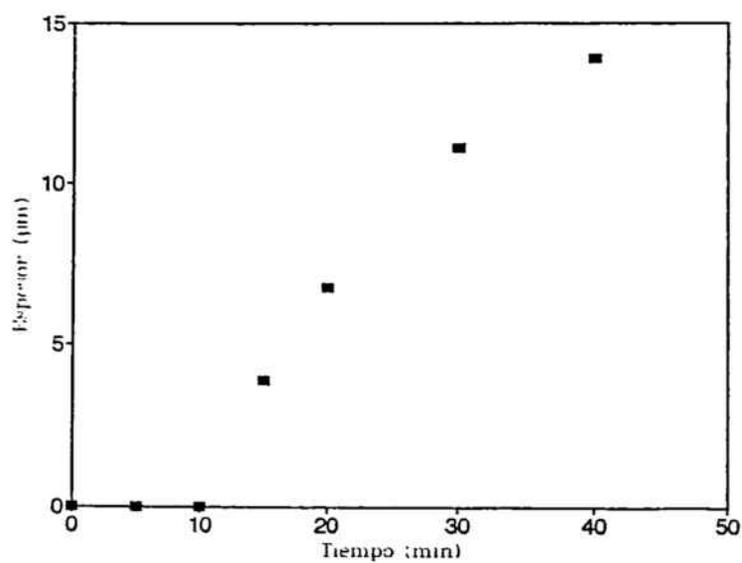
La capa de plata formada sobre la superficie de la partícula puede llegar a tener un espesor tal que impida continuar la reacción, haciéndola cada vez más lenta.

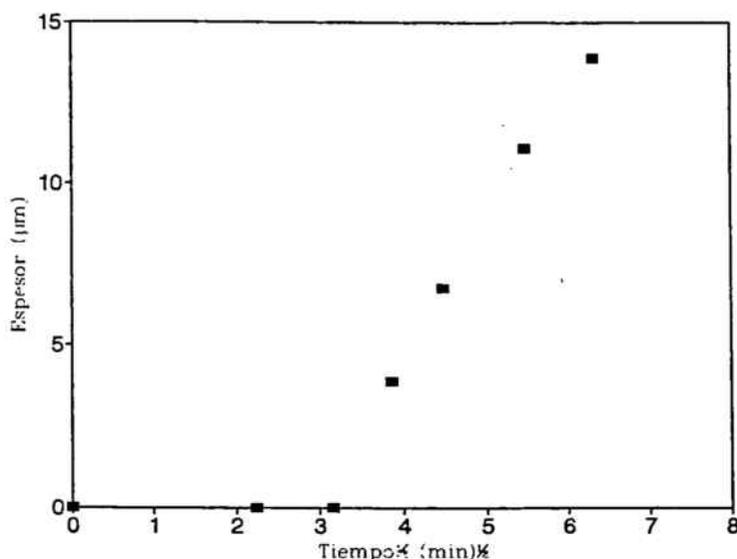
Para confirmar el modelo cinético mediante el cual el seleniuro de plata se oxida, medimos el espesor de la capa externa formada a diferentes tiempos de reacción y lo representamos frente al tiempo (modelo de reacción química) y frente a la raíz cuadrada del tiempo (modelo difusivo) (Figuras 82 y 83).

Los valores del espesor de la capa externa para cada experimento se dan en la siguiente Tabla.

Tabla XVII.- Espesor de la capa reaccionada para el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Tiempo (min)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
0	0
5	0
10	0
15	3.9
20	6.8
30	11.1
40	13.9

Figura 82.- Representación de la variación del espesor de la capa reaccionada con el tiempo para el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . (Modelo de reacción química).



**Figura 83.-** Representación del espesor de la capa reaccionada frente a la raíz cuadrada del tiempo para el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . (Modelo difusivo).

Como puede observarse, el espesor de la capa reaccionada varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo. Así, podemos concluir que la tostación del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  en forma de partículas da lugar a la formación de una capa de plata elemental y su cinética está controlada por la difusión del oxígeno con el que reacciona a través de la partícula.

Los primeros puntos corresponden a tiempos de tostación pequeños en los que la capa aún no se ha formado. Es posible que en algunos puntos aislados de la superficie se haya formado plata, pero no se observa una capa externa homogénea.

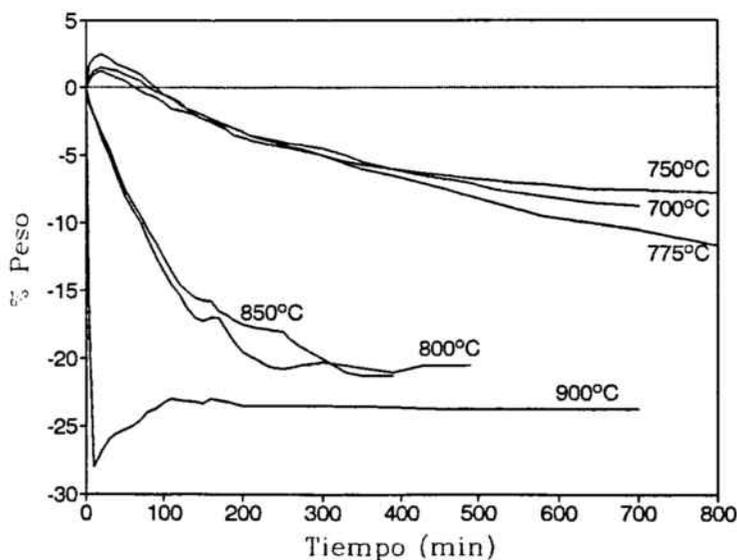
De todo lo observado, podemos concluir que la tostación al aire del seleniuro de plata en forma de partícula tiene lugar mediante la formación, en un primer instante, de

selenito de plata que funde e inmediatamente descompone dando plata elemental y  $\text{SeO}_2$ . Este selenito forma parte de la interfase de reacción cuyo avance se ve impedido por la formación de una capa externa de plata elemental muy compacta que impide la difusión del oxígeno hacia el interior de la partícula y la salida del  $\text{SeO}_2$  hacia el exterior.

### 7.2.2.- Seleniuro de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).

#### 7.2.2.1.- Efecto de la temperatura de tostación.

El efecto de la temperatura en el proceso de tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  se ha estudiado en varios experimentos con partículas cuyo peso inicial era 0.30 gramos. En la Figura siguiente se muestra la variación de peso con el tiempo para cada experimento.



**Figura 84.-** Variación del peso con el tiempo de varias partículas cuyo peso inicial era de 0.30 gramos, cuando se tuestan al aire a diferentes temperaturas.

En la Tabla siguiente se dan los valores de las pendientes iniciales correspondientes a estos experimentos.

**Tabla XVIII.-** Pendientes iniciales de los experimentos de tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  a diferentes temperaturas.

$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-d\%w/dt$
700	-0.10
750	-0.15
775	-0.35
800	0.20
850	0.25
900	3.60

Dado que las pendientes iniciales son positivas o negativas según sea la temperatura a la que se realiza la tostación, es decir, parece ser que tienen lugar diferentes reacciones a diferentes temperaturas, la representación de Arrhenius no ha lugar. Este hecho puede ser debido a que la tostación del seleniuro de cobre (I) puede tener lugar mediante dos reacciones en serie (véase apartado 5.2.1.): la formación del selenito básico de cobre ( $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ ) y la descomposición de éste. Cuanto más alta sea la temperatura, más se favorecerá la descomposición del selenito.

En realidad se tiene un sistema de dos reacciones consecutivas con diferentes energías de activación:



Si consideramos que la superficie de reacción es constante, cosa que ocurre al inicio de la reacción, tenemos que para la reacción (77) la variación de peso, es decir, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$\left(\frac{d\%w}{dt}\right)_1 = k_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (79)$$

mientras que para la reacción (78):

$$\left(\frac{d\%w}{dt}\right)_2 = -k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (80)$$

La variación de peso global será la originada por ambas reacciones:

$$\frac{d\%w}{dt} = \left(\frac{d\%w}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d\%w}{dt}\right)_2 \quad (81)$$

Por tanto:

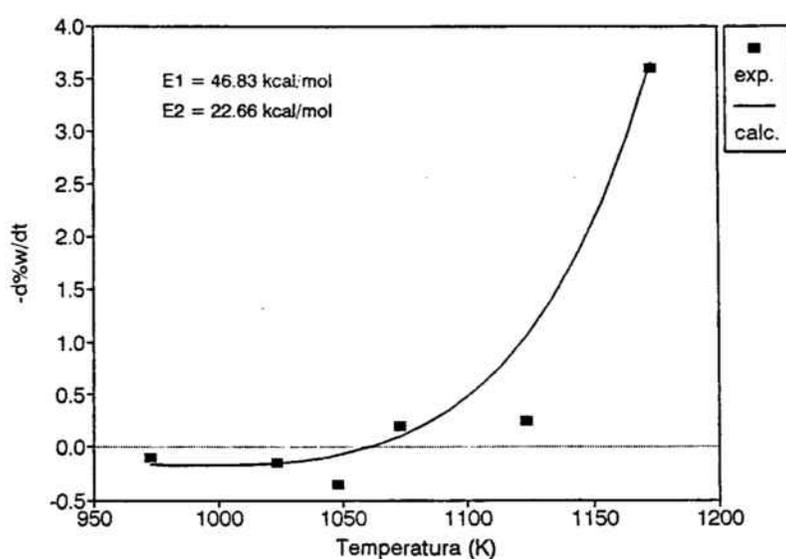
$$\frac{d\%w}{dt} = k_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (82)$$

Con los valores de las pendientes iniciales para cada temperatura podemos plantear un sistema de ecuaciones, que tiene por solución los siguientes valores:

$$k_1 = 30750 \quad E_1 = 22.66 \text{ kcal/mol}$$

$$k_2 = 2.92 \cdot 10^9 \quad E_2 = 46.83 \text{ kcal/mol}$$

En la siguiente gráfica se representan los valores experimentales y los calculados mediante la ecuación (82) y los valores encontrados.



**Figura 85.-** Representación de las pendientes iniciales experimentales y los valores calculados para los experimentos de tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Las velocidades de reacción para los experimentos realizados entre  $700^\circ$  y  $775^\circ \text{C}$  son del mismo orden, por tanto, si los experimentos se hubieran realizado a temperaturas inferiores a  $800^\circ \text{C}$ , la energía de activación aparente tendría un valor muy bajo, con lo que se hubiera deducido que, a priori, el proceso estaba controlado por la difusión. Sin embargo, dado que el proceso transcurre mediante dos reacciones en serie tales que

la primera provoca un aumento de peso, mientras que la segunda provoca una disminución, la pérdida global del peso depende de cual de las dos reacciones es más rápida.

En realidad medimos una velocidad de reacción global, a partir de la cual hemos podido deducir la energía de activación de cada una de las reacciones que tienen lugar, llegando a la conclusión que el proceso de descomposición del seleniuro de cobre (I) está controlado por la reacción química y no por la difusión.

En las Figuras siguientes se observan cortes del interior de las partículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de su tostación a diferentes temperaturas.

Como puede observarse, la partícula después de tostar tiene aspecto poroso. A medida que aumenta la temperatura de tostación el tamaño de los poros disminuye. Esto puede ser debido a que a bajas temperaturas predomina la formación del selenito básico de cobre ante la descomposición directa del seleniuro. Esta reacción provoca un aumento de volumen, mientras que la descomposición del selenito básico de cobre para dar óxido de cobre y  $\text{SeO}_2$  conlleva una disminución de volumen.

A mayores temperaturas, la formación de selenito básico no ha lugar, con lo que la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  para dar  $\text{CuO}$  y  $\text{SeO}_2$  es directa y la variación de volumen no es tan brusca.

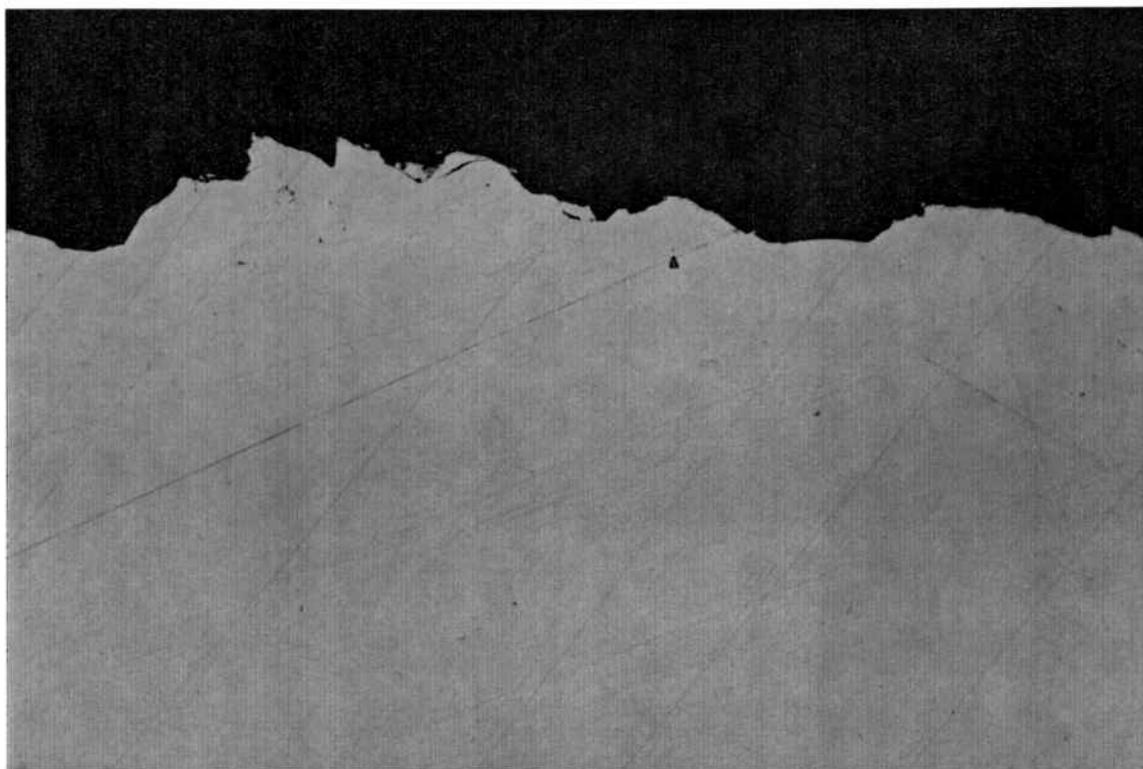


Figura 86.- Detalle de una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  sin tostar. (X108).

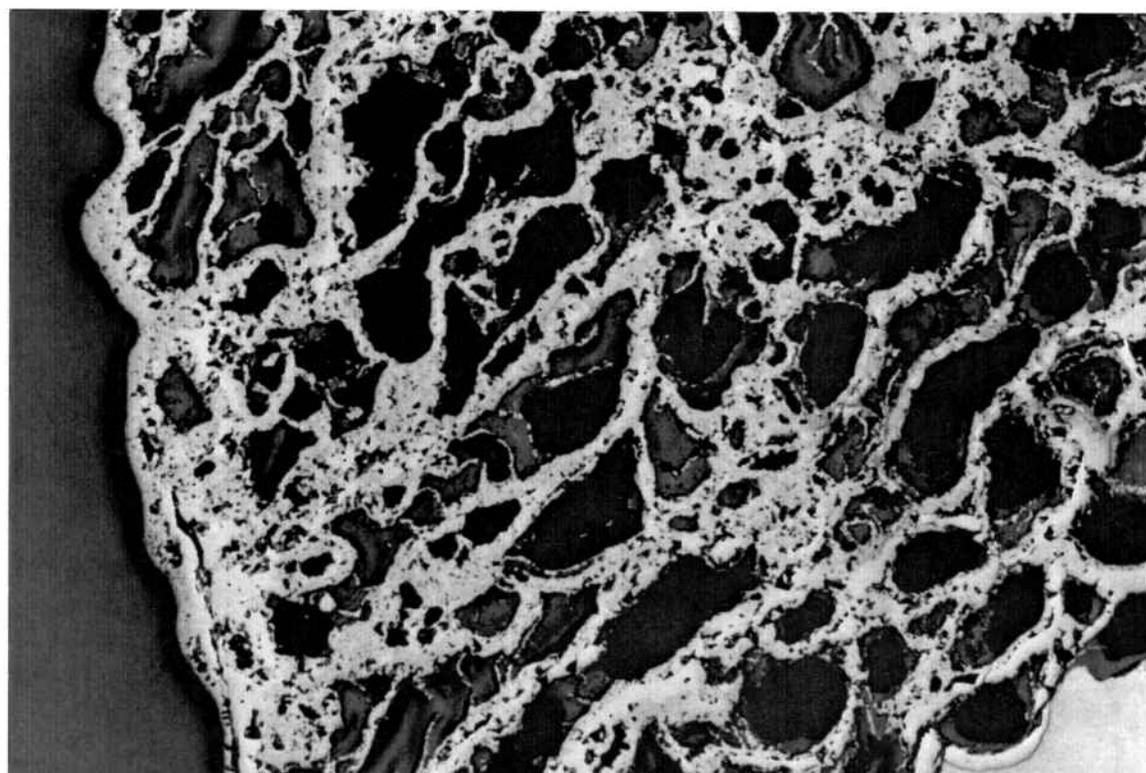


Figura 87.- Detalle de una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $750^\circ\text{C}$  (X52).

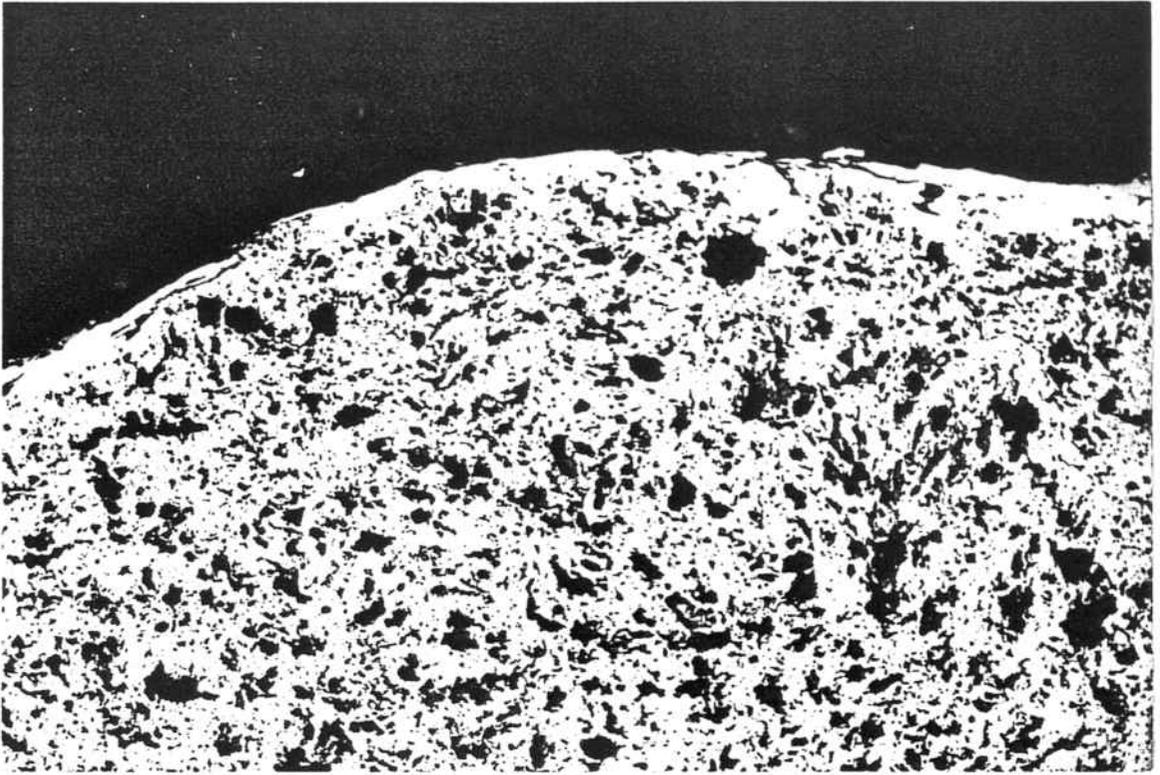


Figura 88.- Detalle de una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $850^\circ\text{C}$ . (X52).

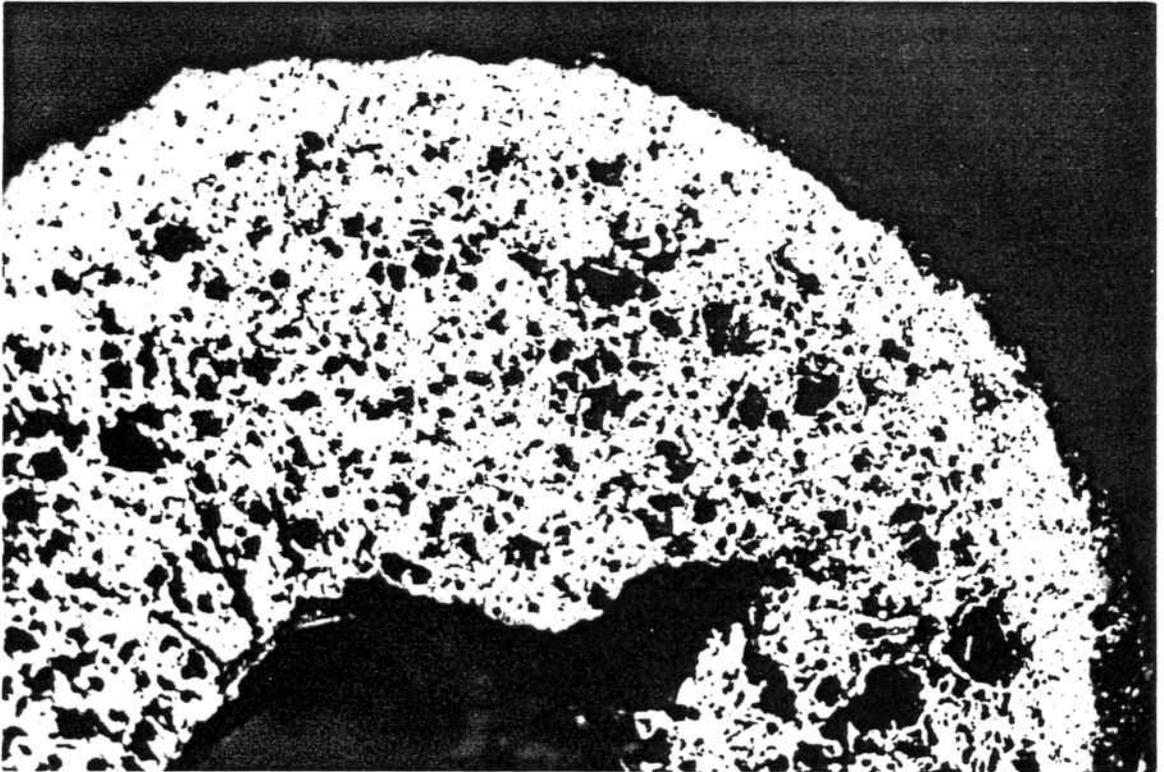
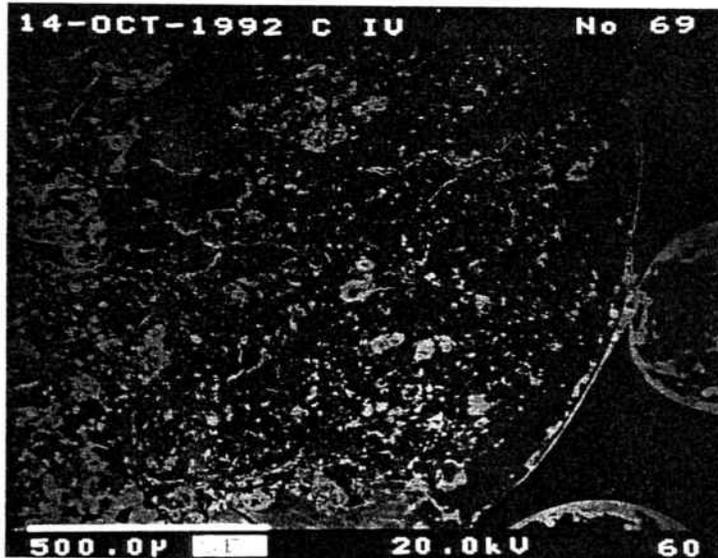


Figura 89.- Detalle de una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $900^\circ\text{C}$ . (X108).

La tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  también se ha estudiado mediante el análisis por Microsonda. Así, se ha analizado la sección de una partícula tostada a  $800^\circ\text{C}$  para ver la distribución de los distintos componentes en las diferentes zonas.

Las siguientes Figuras muestran donde se encuentran el selenio, el cobre y el oxígeno después del experimento y nos dan idea de los compuestos formados.

Como puede observarse en las imágenes, casi toda la partícula está formada por cobre y oxígeno, restando únicamente una pequeña parte de seleniuro de cobre sin reaccionar, y no se observa la presencia de selenito básico de cobre.



**Figura 90-A.-** Sección de una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $800^\circ\text{C}$ . (X64).



Figura 90-B.- Distribución del selenio en la Figura 90-A. (X64).

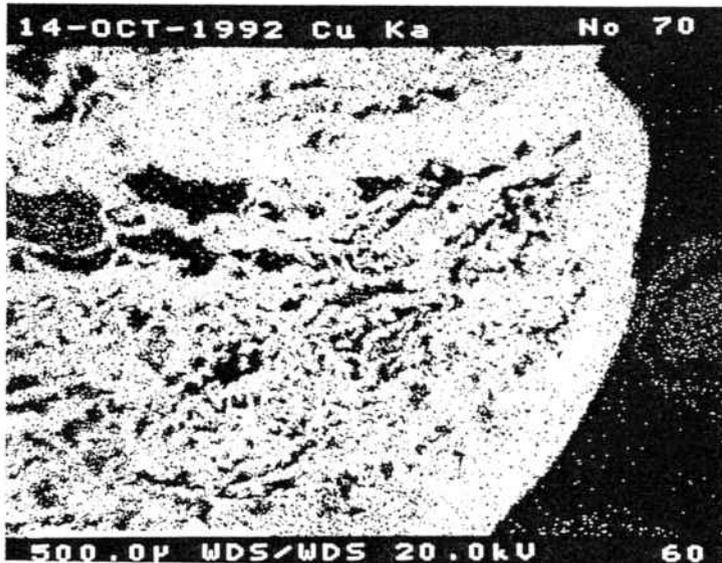


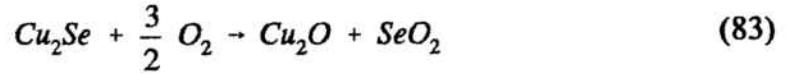
Figura 90-C.- Distribución del cobre en la Figura 90-A. (X64).



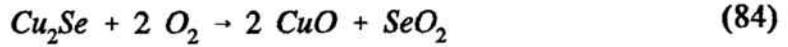
Figura 90-D.- Distribución del oxígeno en la Figura 90-A. (X64).

En el experimento realizado a  $900^{\circ}\text{C}$  (Figura 84), la pérdida de peso que se registra en un intervalo de tiempo muy pequeño (aproximadamente del 30%) es superior a la que teóricamente tendría que dar si el seleniuro de cobre (I) se descompusiera para dar  $\text{CuO}$  y  $\text{SeO}_2$  (22.79%).

Cuando la reacción empieza a tener lugar, en el interior de la partícula la atmósfera se encuentra saturada de  $\text{SeO}_2$ , es decir, la presencia de oxígeno es casi nula y, por tanto, el medio es reductor. En estas condiciones, es posible que el producto de descomposición del seleniuro sea el óxido de cobre (I), que es más estable que el óxido de cobre (II) en medio reductor. Con el tiempo, se produce la salida del  $\text{SeO}_2$  de dentro de la partícula, favoreciendo la entrada de oxígeno del exterior, con lo que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  puede oxidarse a  $\text{CuO}$ , lo que provoca un aumento del peso global de la muestra. Si esto fuera así, la pérdida de peso ocasionada por la reacción:



sería del 30.56%, mientras que si la reacción que tiene lugar es:



la pérdida de peso sería del 22.79%, lo cual parece confirmar que el primer producto de descomposición a esta temperatura es el  $Cu_2O$  y no el  $CuO$ .

### 7.2.2.2.- Efecto del radio de partícula.

En la Figura siguiente se representa la variación del peso de las partículas de  $Cu_2Se$  de diferentes pesos iniciales, con el tiempo, cuando se tuestan a  $800^\circ C$  al aire. Los valores de las pendientes iniciales de estos experimentos se dan en la Tabla XIX.

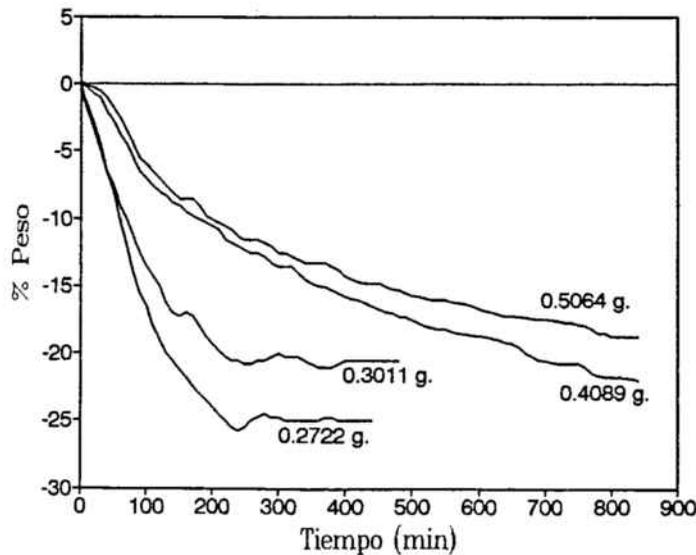
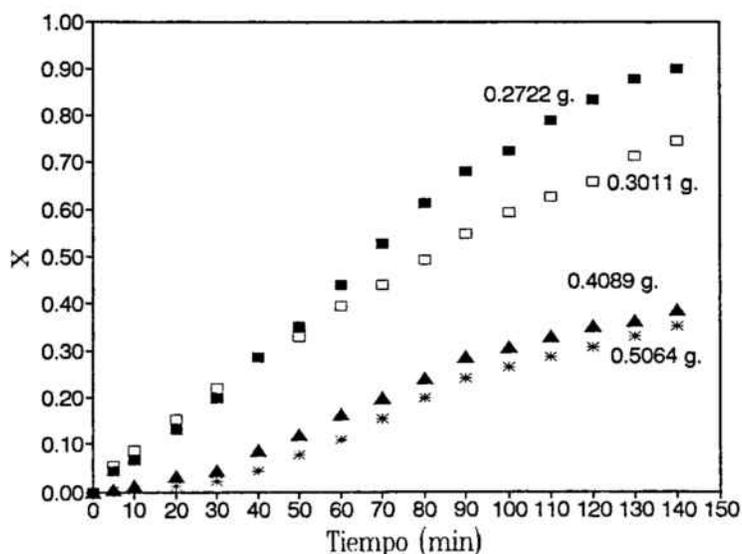


Figura 91.- Variación del peso de varias partículas de  $Cu_2Se$ , de diferentes tamaños, con el tiempo, cuando se tuestan a  $800^\circ C$  al aire.

**Tabla XIX.-** Pendientes iniciales de los experimentos de tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  a  $800^\circ\text{C}$ .

Peso inicial (g)	$r_0$ (cm)	$-d\%w/dt$
0.2722	0.27	0.169
0.3011	0.22	0.135
0.4089	0.24	0.075
0.5064	0.26	0.033

En la siguiente Figura se representa la conversión ( $X$ ) en función del tiempo para las partículas con las que se han realizado los experimentos. La conversión se ha calculado dividiendo la pérdida de peso en un instante dado por la pérdida de peso que se alcanzaría si la reacción se completase dando óxido de cobre y  $\text{SeO}_2$  como productos de reacción.



**Figura 92.-** Variación de la conversión con el tiempo para unas partículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  de distintos pesos iniciales. Temperatura de tostación:  $800^\circ\text{C}$ .

A continuación se dan las representaciones de los modelos cinéticos de reacción química (1/3) y difusivo (2/3) para los experimentos realizados.

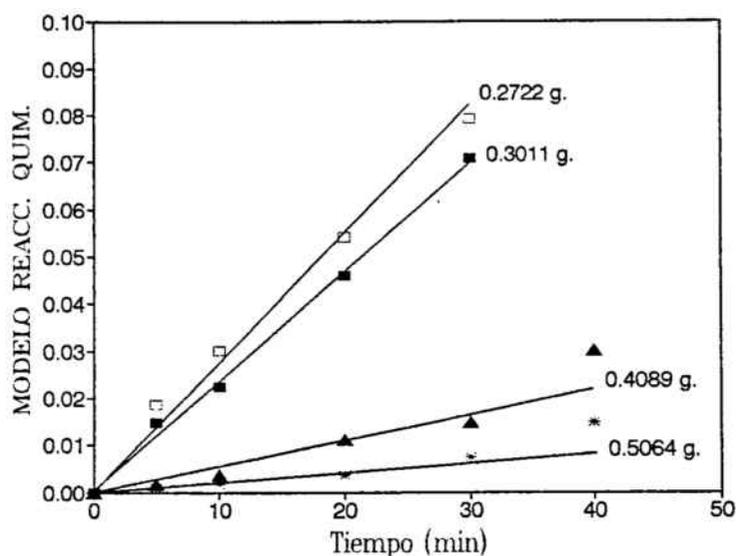


Figura 93.- Ensayo del modelo de reacción química para varias partículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  de diferentes tamaños. Temperatura de tostación:  $800^\circ\text{C}$ .

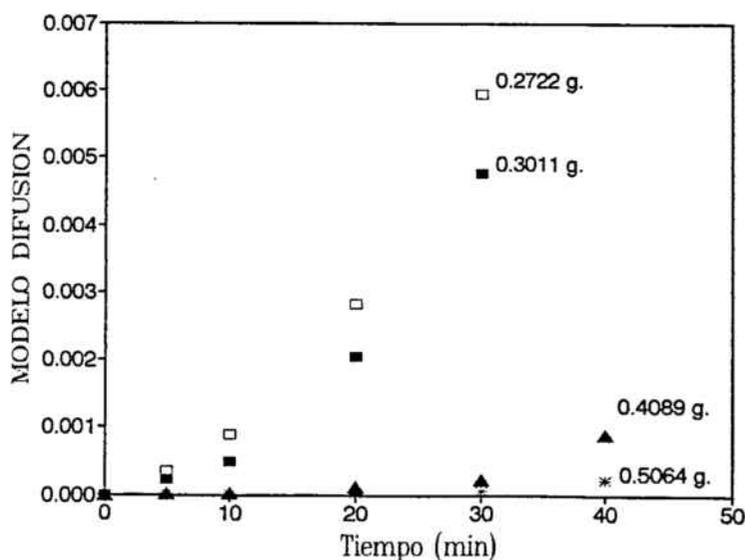
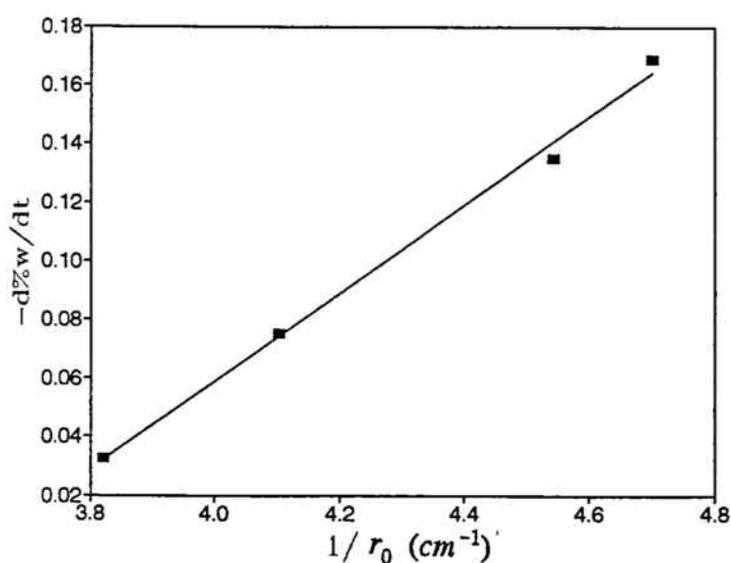


Figura 94.- Ensayo del modelo difusivo para varias partículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  de diferentes tamaños. Temperatura de tostación:  $800^\circ\text{C}$ .

Cuando un proceso está controlado por la reacción química, la velocidad de reacción es proporcional a la inversa del radio de partícula. La Figura siguiente muestra esta relación para el seleniuro de cobre (I), confirmándose éste mecanismo como el que controla el proceso de tostación de este seleniuro.



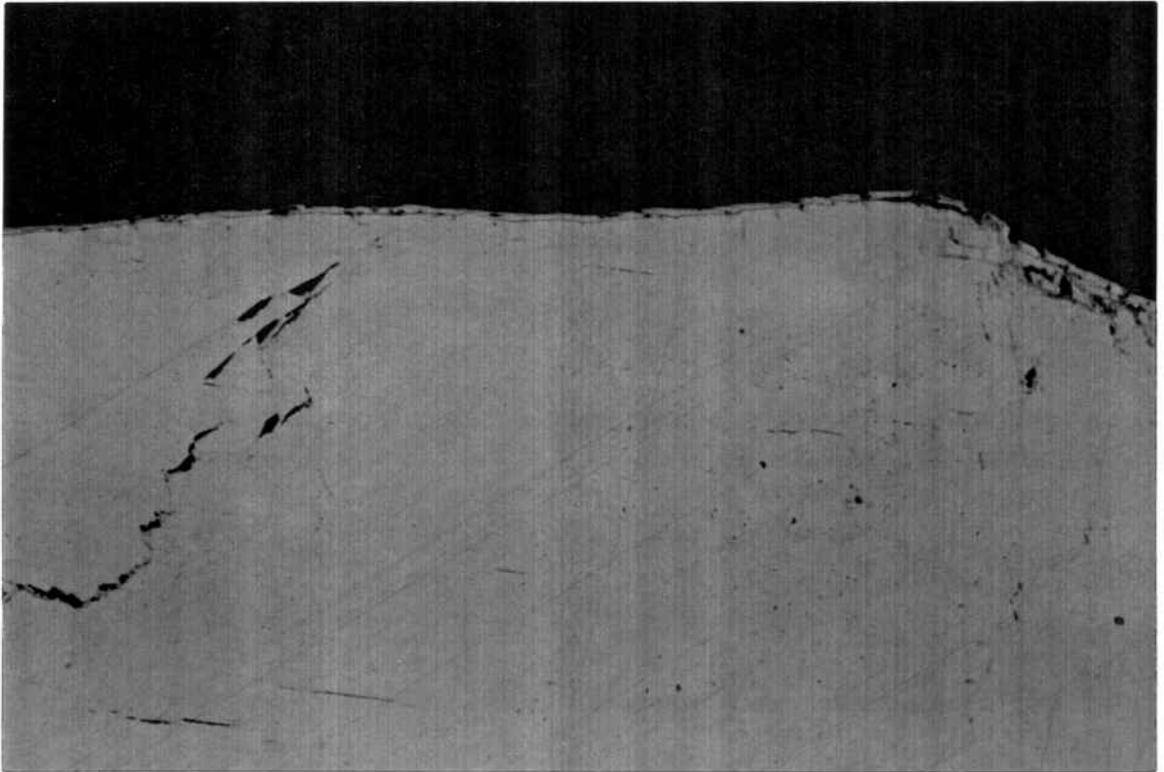
**Figura 95.-** Variación de la velocidad de reacción con la inversa del radio inicial para el  $Cu_2Se$ .

#### 7.2.2.3.- Efecto del tiempo de tostación.

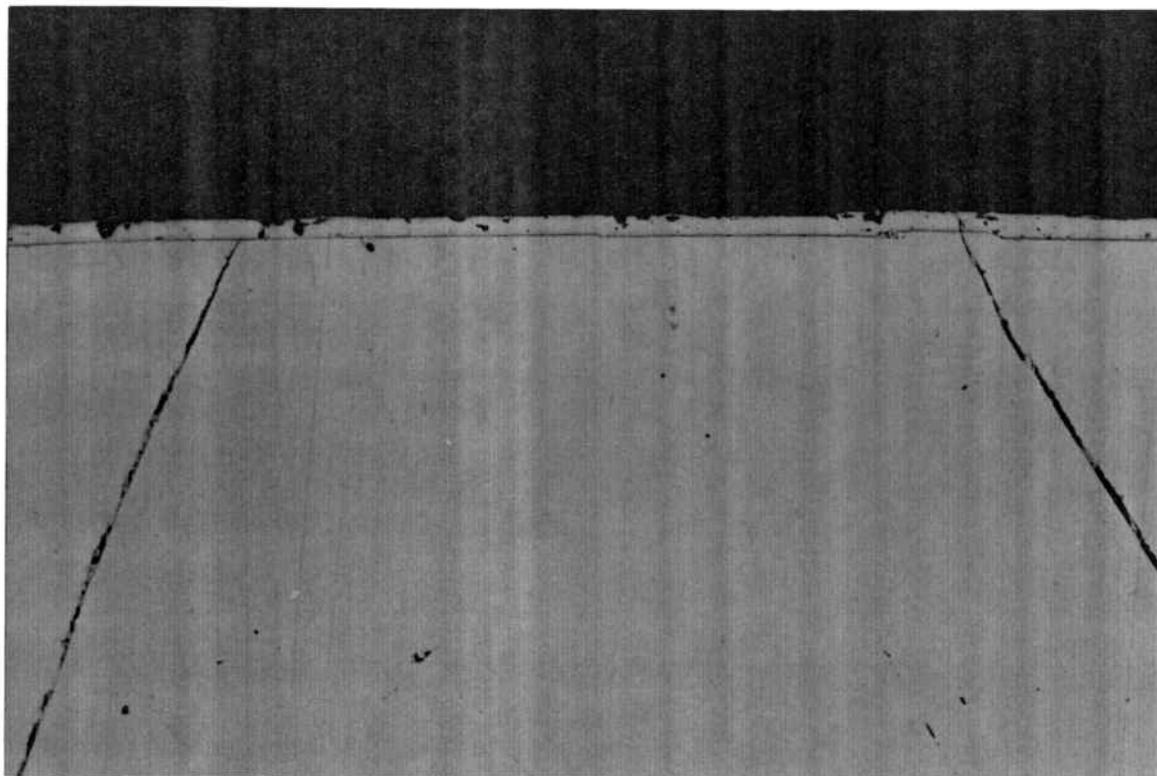
Para observar la evolución de la capa reaccionada se ha procedido a la tostación de varias partículas de  $Cu_2Se$  a  $800^\circ C$  que se han sacado del horno a diferentes tiempos. De la misma forma que con el seleniuro de plata, las partículas se han cortado y embutido en resina para poder ser observadas al microscopio.

A medida que aumenta el tiempo se observa la formación de una capa externa de un color distinto del del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  inicial. Mediante EDS se ha analizado la composición de esta capa, encontrándose únicamente cobre (el oxígeno no es posible analizarlo mediante este sistema). Así, podemos decir que el seleniuro de cobre se oxida a  $800^\circ\text{C}$  dando óxido de cobre y  $\text{SeO}_2$ .

En las siguientes Figuras se presentan las fotografías realizadas a varias de estas partículas, a partir de las cuales se han determinado los respectivos espesores de la capa reaccionada.



**Figura 96.-** Detalle de la capa externa formada en una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $800^\circ\text{C}$  durante 7 min. (X108).

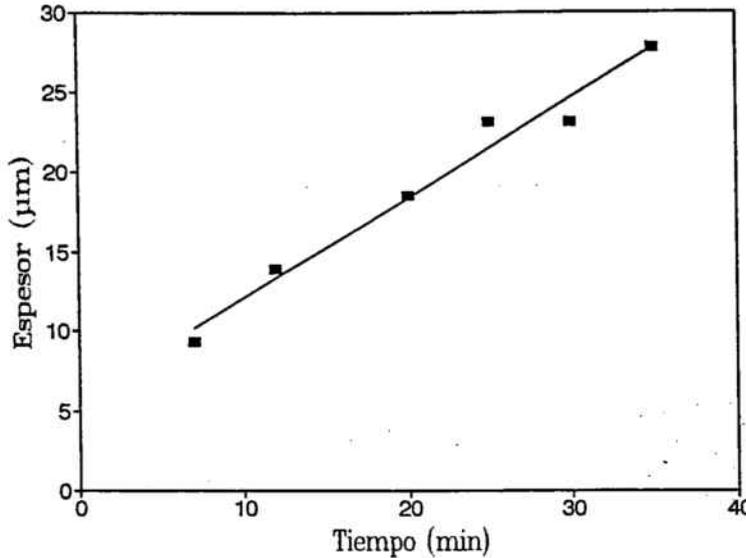


**Figura 97.-** Detalle de la capa externa formada en una partícula de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  después de tostarla a  $800^\circ\text{C}$  durante 30 min. (X108).

Para determinar el modelo cinético mediante el cual el seleniuro de cobre se oxida, medimos el espesor de la capa externa (siguiente Tabla) y lo representamos frente al tiempo (modelo de reacción química).

**Tabla XX.-** Espesor de la capa reaccionada para el  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Tiempo (min)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
0	0
7	0.93
12	1.39
20	1.85
25	2.31
30	2.31
35	2.78



**Figura 98.-** Representación del espesor de la capa con el tiempo para el  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . (Modelo de reacción química).

Como puede observarse, el espesor de la capa reaccionada aumenta con el tiempo transcurrido de manera lineal.

Por tanto podemos concluir que, en la tostación del seleniuro de cobre (I):

- La energía de activación a temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$  es aparentemente nula, pero a mayores temperaturas se observa que la energía de activación puede tener un valor superior. En realidad el proceso transcurre mediante dos reacciones en serie, cada una de las cuales tiene su propia energía de activación, que tiene un valor considerable, lo que indicaría que el proceso global está controlado por la reacción química.

Cuando la temperatura es alta ( $900^{\circ}\text{C}$ ) el proceso de descomposición es tan rápido que comporta la acumulación de  $\text{SeO}_2$  en el interior de la partícula, impidiendo la entrada de oxígeno. En estas condiciones reductoras, predomina la formación de óxido de cobre (I), con lo que la pérdida de peso inicial no se corresponde con la que tendría si la oxidación fuese completa. Cuando el  $\text{SeO}_2$  abandona el interior de la partícula y penetra el oxígeno exterior, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se oxida a  $\text{CuO}$ , con lo que se produce una pérdida de peso inicial que después aumenta hasta llegar a la pérdida de peso correspondiente a la oxidación completa.

- La primera reacción, que es la de formación del selenito básico de cobre, provoca un aumento del peso y del volumen, mientras que la reacción siguiente (descomposición del selenito) provoca el efecto contrario. Esto origina la formación de orificios en la parte interna de la partícula, que son mayores a bajas temperaturas, debido a que la descomposición del selenito no es tan rápida como su formación.

- El avance del frente de reacción se produce a velocidad constante.

- El modelo cinético que sigue el proceso es el de reacción química.

- La velocidad de reacción es proporcional a la inversa del radio inicial de la partícula, lo que confirma el modelo.

7.2.3.- Seleniuro de plata y cobre (AgCuSe).

7.2.3.1.- Efecto de la temperatura de tostación.

El efecto de la temperatura también se ha estudiado para este seleniuro. En la Figura siguiente se muestra la variación de peso con el tiempo para varias partículas de AgCuSe cuyo peso inicial era de 0.42 gramos, cuando se tuestan al aire a diferentes temperaturas.

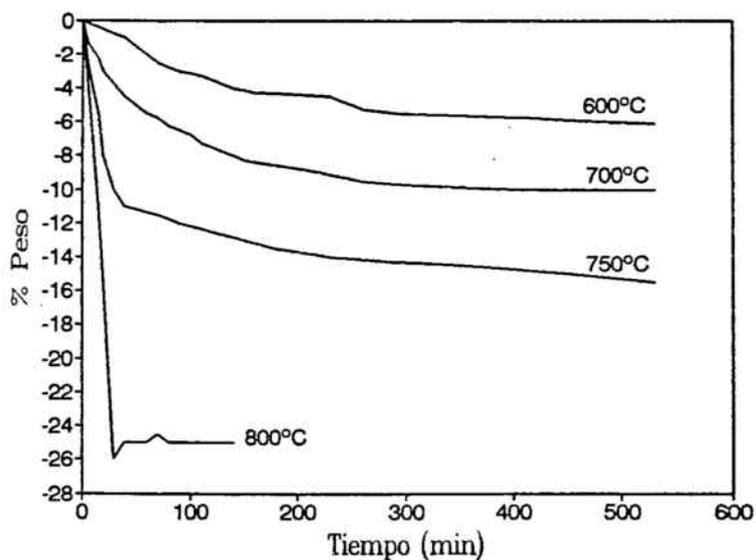


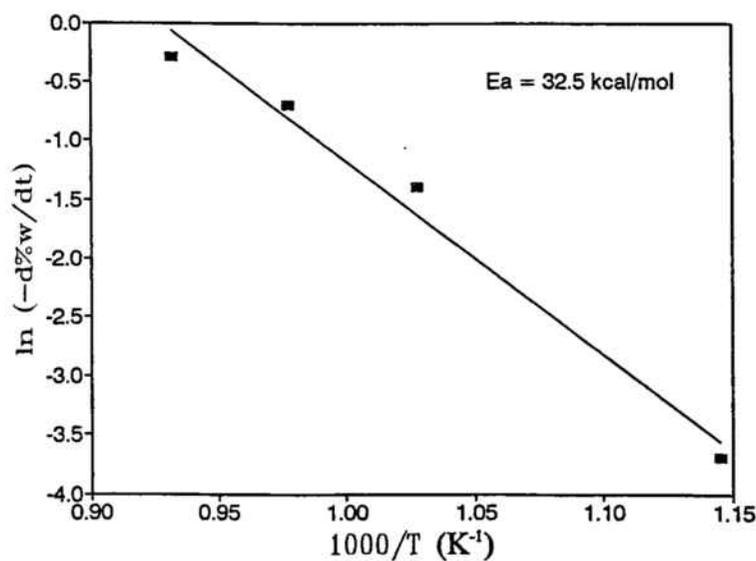
Figura 99.- Efecto de la temperatura en la variación del peso de varias partículas de AgCuSe, cuyo peso inicial era de 0.42 gramos, cuando se tuestan al aire.

En la siguiente Tabla se dan los valores de las pendientes iniciales correspondientes a estos experimentos.

**Tabla XXI.-** Pendientes iniciales para los experimentos de tostación del AgCuSe a diferentes temperaturas.

$T^a$ (°C)	$-d\%w/dt$	$\ln(-d\%w/dt)$
600	0.03	-3.689
700	0.25	-1.386
750	0.50	-0.693
800	0.75	-0.288

En la siguiente Figura se representa el logaritmo neperiano de la velocidad de reacción frente a la inversa de la temperatura (Representación de Arrhenius) para obtener un valor aproximado de la energía de activación.



**Figura 100.-** Representación de Arrhenius para el AgCuSe.

De la pendiente de esta representación se ha calculado un valor de 32.5 kcal/mol para la energía de activación. Este valor tan alto para la energía de activación es normalmente característico de un proceso controlado por la reacción química en la superficie de la partícula. De todas formas, es necesario hacer un estudio de la tostación de partículas con diferentes pesos iniciales (radios iniciales) a una misma temperatura para confirmar este mecanismo.

En las Figuras siguientes se muestran cortes del interior de las partículas de AgCuSe después de ser tostadas a diferentes temperaturas. Como puede observarse, cuando la temperatura de tostación es baja ( $600^{\circ}\text{C}$ ) se observa únicamente la formación de una fina capa externa, mientras que a medida que aumenta la temperatura, la estructura interna de la partícula es diferente, observándose diferentes capas constituidas por diferentes compuestos.

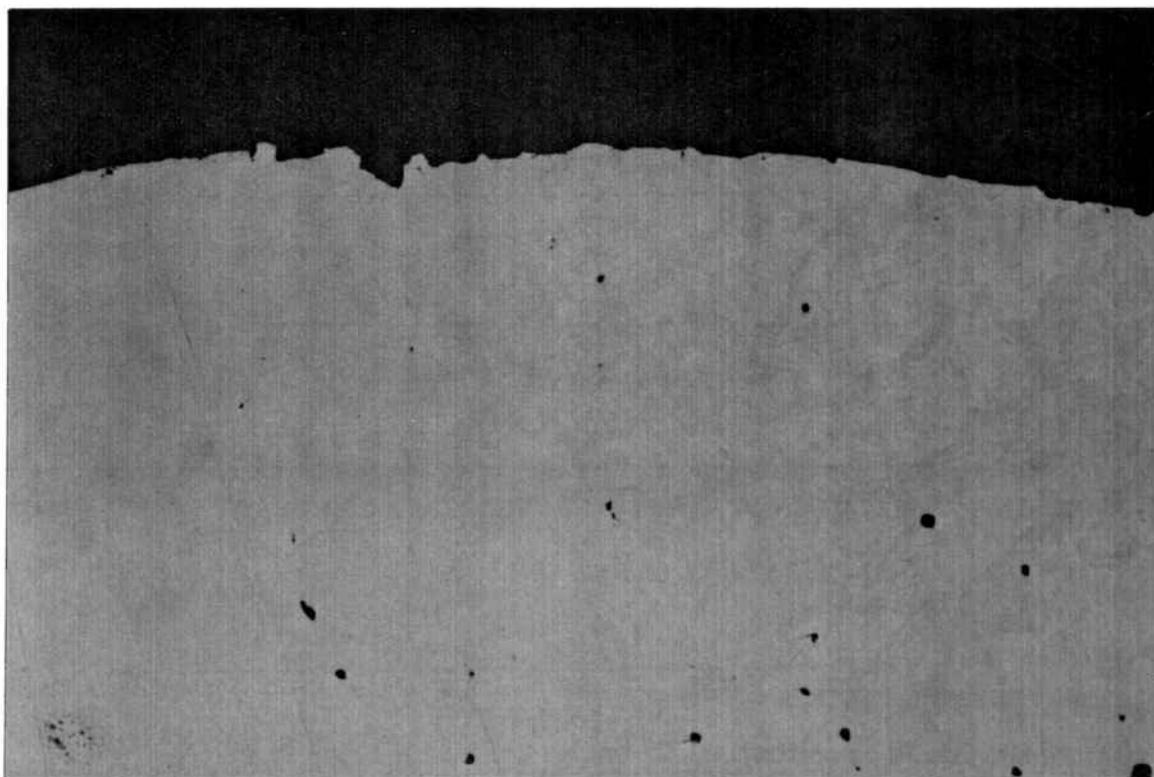


Figura 101.- Detalle de una partícula de AgCuSe sin tostar. (X108).

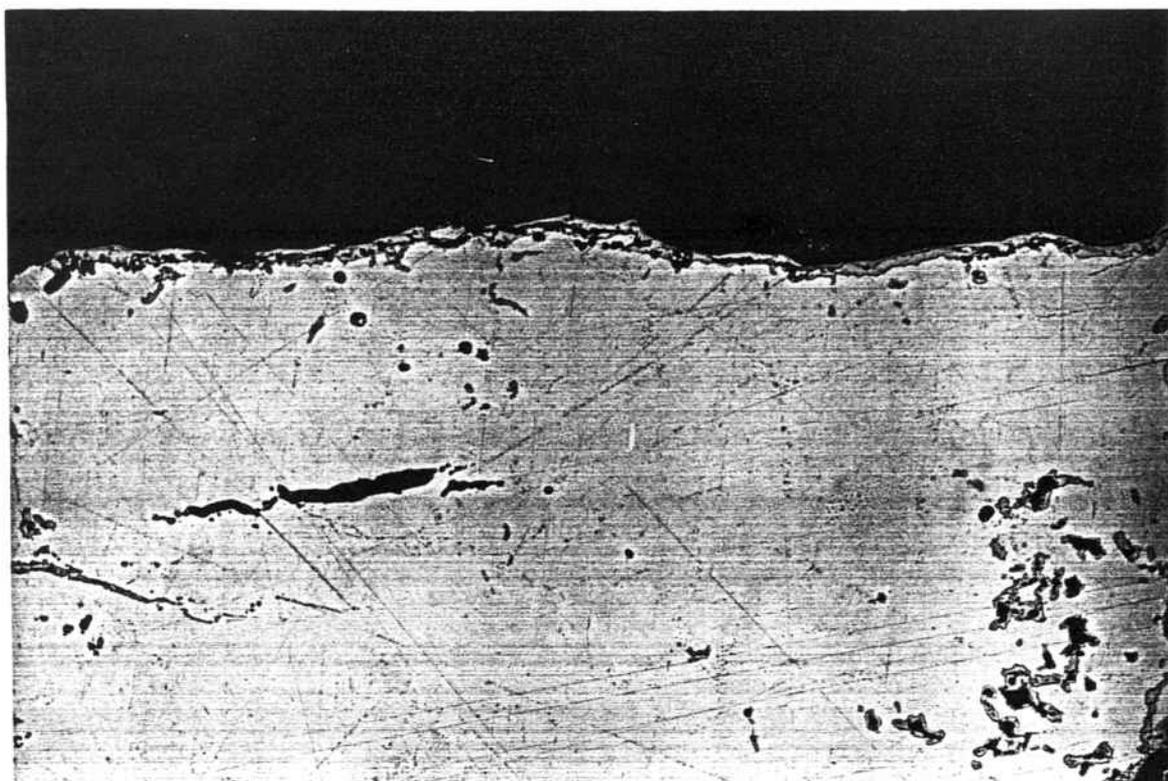


Figura 102.- Detalle de una partícula de AgCuSe después de tostarla a 600° C. (X108).

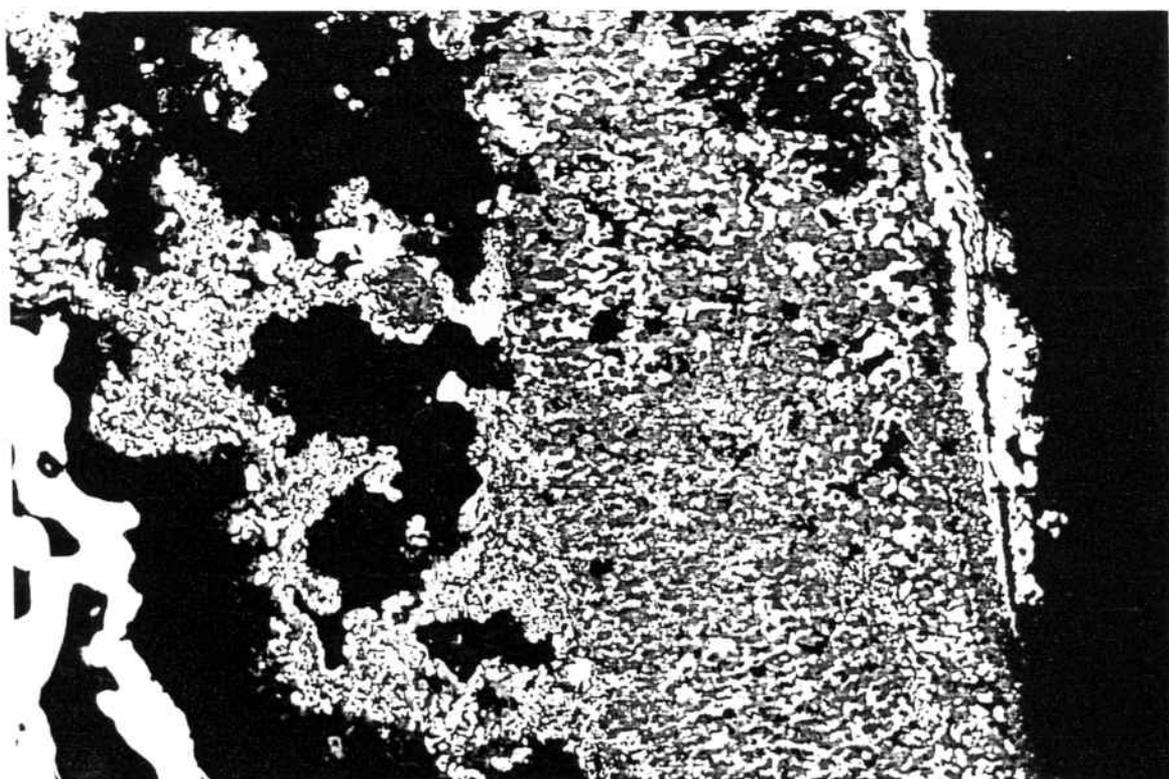


Figura 103.- Detalle de una partícula de AgCuSe después de tostarla a 750° C. (X108).

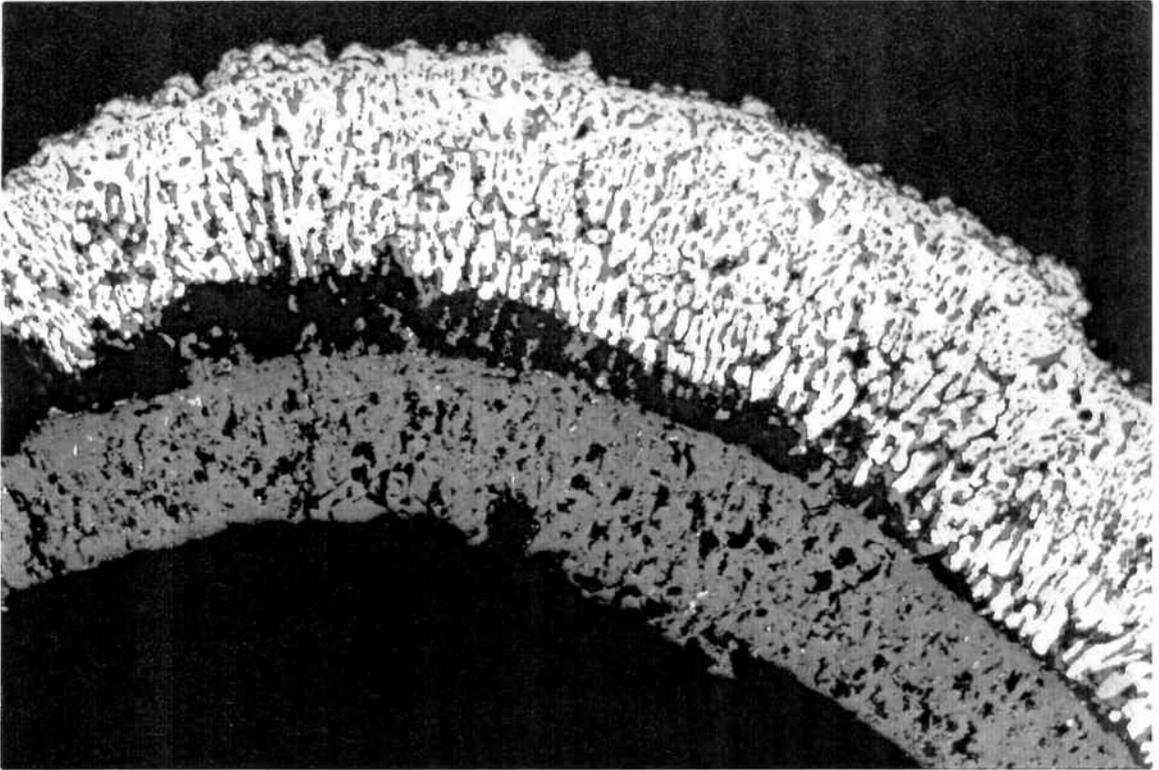


Figura 104.- Detalle de una partícula de AgCuSe después de tostarla a 800 °C. (X108).

Mediante una Microsonda se ha estudiado el AgCuSe para ver la distribución de los componentes en las distintas capas observadas.

Las siguientes Figuras muestran cómo se encuentran el selenio, la plata, el cobre y el oxígeno después de tostar una partícula de AgCuSe a 800 °C.

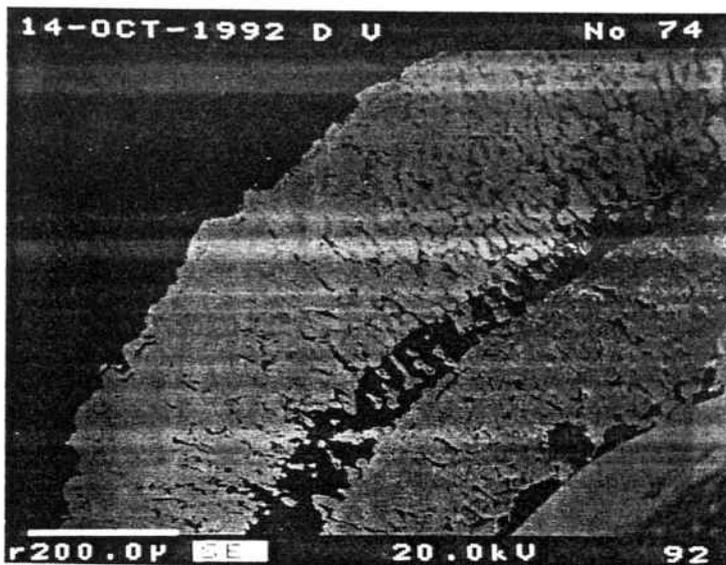


Figura 105-A.- Corte del interior de una partícula de AgCuSe tostada a 800 °C. (X100).



Figura 105-B.- Distribución del selenio en la Figura 105-A. (X100).

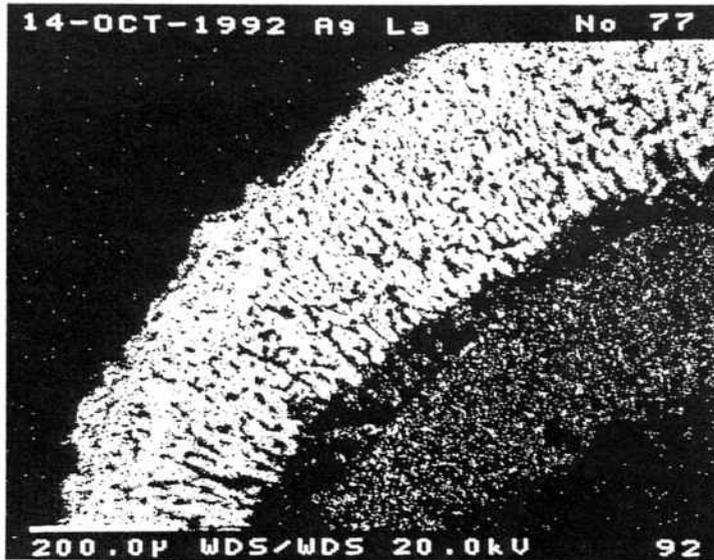


Figura 105-C.- Distribución de la plata en la Figura 105-A. (X100).

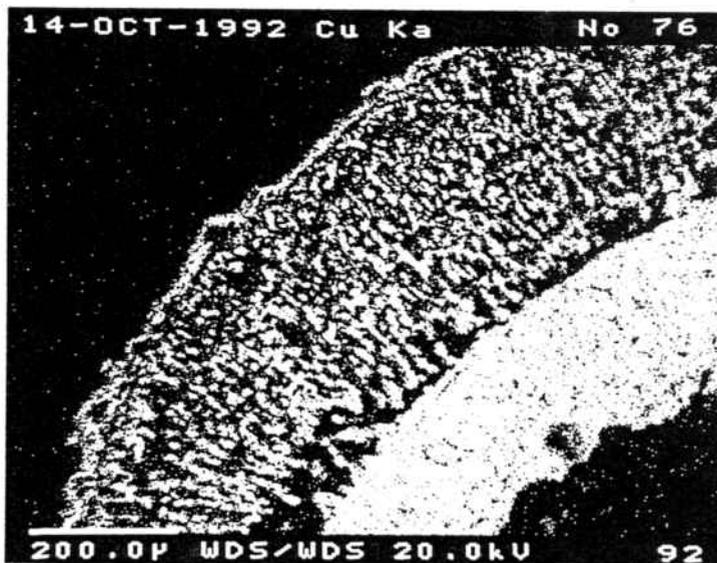


Figura 105-D.- Distribución del cobre en la Figura 105-A. (X100).

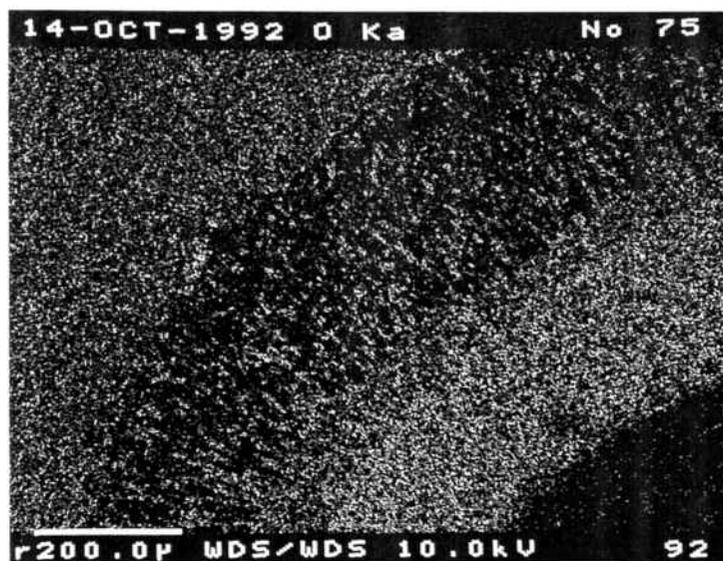


Figura 105-E.- Distribución del oxígeno en la Figura 105-A. (X100).

Puede observarse que la capa más externa está formada mayoritariamente por plata y óxido de cobre, aunque quedan pequeñas acumulaciones de selenio que podría estar combinado con la plata. La capa más interna está compuesta únicamente por óxido de cobre. Ambas capas están claramente diferenciadas. El interior de la partícula es totalmente hueco.

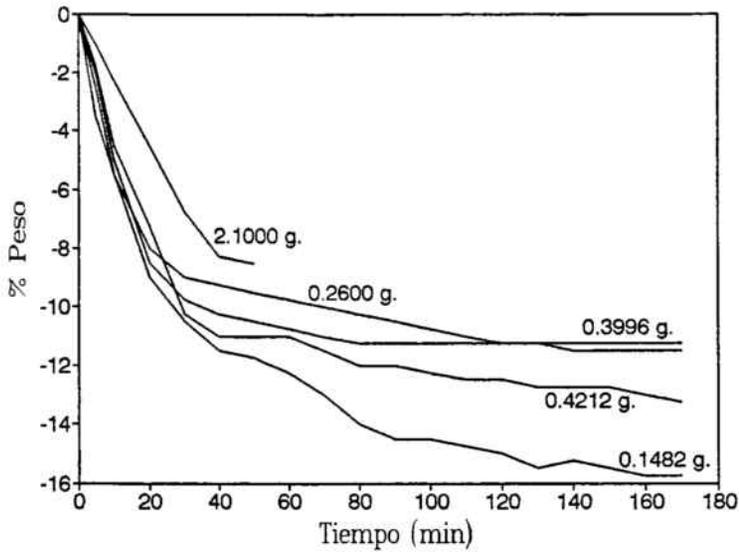
Por tanto, puede decirse que el  $\text{AgCuSe}$  descompone, al tostarse en atmósfera de aire, en óxido de cobre y plata elemental. Mientras que a  $750^\circ\text{C}$  se observa que ambos compuestos se encuentran mezclados y distribuidos uniformemente, a temperaturas superiores ( $800^\circ\text{C}$ ) su disposición está totalmente diferenciada, encontrándose la capa externa de plata elemental con un poco de óxido de cobre y la capa interna formada únicamente por óxido de cobre.

La estructura de la capa externa parece indicar que la plata ha fundido. Dado que a estas temperaturas esta fusión no puede tener lugar, es lógico pensar que el seleniuro de plata (que no funde hasta los  $880^{\circ}\text{C}$ ) se oxida a selenito, el cual sí que puede fundir. Como habíamos visto en la tostación de seleniuros en polvo, el  $\text{AgCuSe}$  descompone en los seleniuros simples de plata y de cobre (I). El  $\text{Cu}_2\text{Se}$  se oxida a óxido de cobre, formando una capa más o menos compacta pero porosa. El  $\text{Ag}_2\text{Se}$  se oxida a selenito de plata, el cual funde y difunde a través de los poros de la capa de óxido de cobre, saliendo al exterior donde acaba de descomponerse dando plata elemental y óxido de selenio. Esto explicaría por qué a  $600^{\circ}\text{C}$  la capa externa está formada por óxido de cobre mientras que a temperaturas superiores este compuesto se encuentra en la capa interna, quedando plata elemental en la capa exterior.

#### 7.2.3.2.- Efecto del radio de partícula.

Varias partículas de  $\text{AgCuSe}$  de diferentes tamaños se han tostado a  $750^{\circ}\text{C}$ . La variación de su peso con el tiempo se representa en la Figura siguiente.

Los valores de las pendientes iniciales correspondientes a estos experimentos se dan en la Tabla XXII.

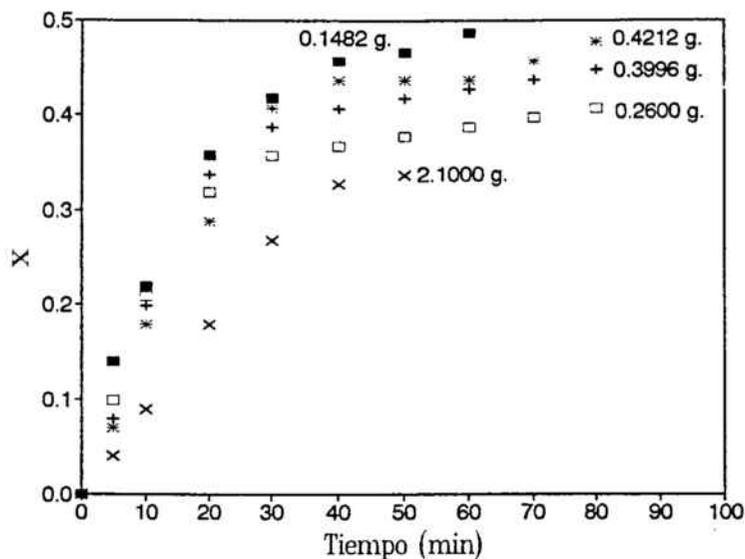


**Figura 106.-** Variación del peso de varias partículas de diferentes tamaños, con el tiempo, cuando se tuestan al aire a  $750^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla XXII.-** Pendientes iniciales para los experimentos de tostación de varias partículas de AgCuSe de diferentes pesos a  $750^{\circ}\text{C}$ .

Peso inicial (g)	$r_0$ (cm)	$-d\%w/dt$
0.1482	0.17	0.70
0.2600	0.20	0.50
0.3996	0.23	0.40
0.4212	0.24	0.35
2.1000	0.40	0.20

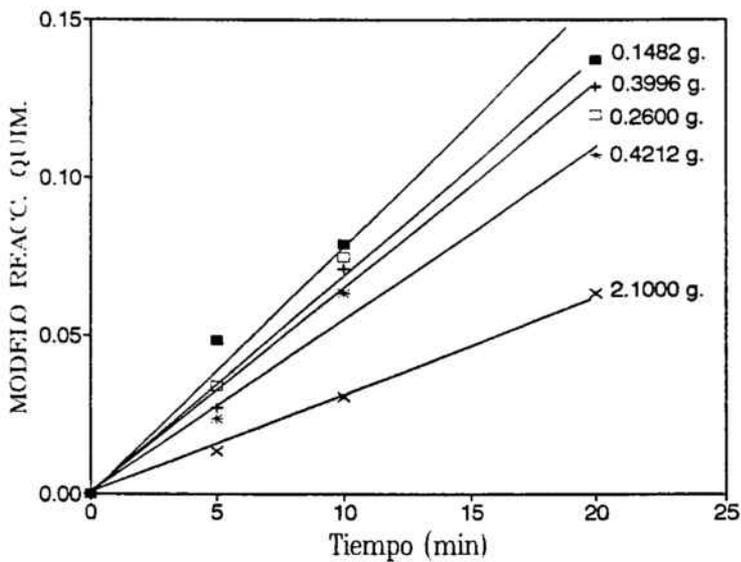
Para estudiar la cinética del proceso hemos representado la conversión (X) frente al tiempo para cada uno de los experimentos realizados.



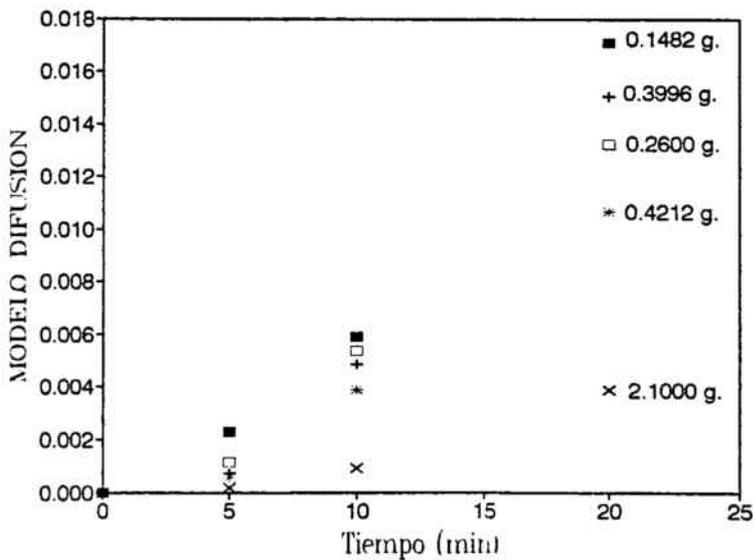
**Figura 107.-** Variación de la conversión con el tiempo para partículas de AgCuSe de distintos pesos iniciales. Temperatura de tostación: 750 °C.

En este caso la conversión 1 se dará cuando todo el AgCuSe se haya descompuesto para dar plata metálica, óxido de cobre (II) y SeO<sub>2</sub>. Así, en la mayoría de casos no se llega al final de la reacción. Cuando la partícula es pequeña (0.1482 g.) la conversión a la que se llega es aproximadamente 0.50, mientras que a tamaños mayores tan sólo se ha llegado a conversiones de 0.40 o inferiores, llegándose a peso constante cuando la conversión tiene estos valores. Esto puede ser debido a que durante la reacción se forma una capa superficial de plata metálica, la cual impide que prosiga la oxidación de la partícula, estabilizando el peso de la misma. Las partículas se han observado al microscopio para constatar este hecho. De todas formas, dado que en el instante inicial de la tostación las reacciones que tienen lugar en las partículas son las mismas independientemente del tamaño que tengan, es de suponer que el grueso de la capa de plata metálica formada no es suficiente para parar la reacción, hemos considerado los instantes iniciales para estudiar la cinética de tostación del AgCuSe.

Si ensayamos los modelos de reacción química y difusivo para los experimentos de tostación del seleniuro de cobre y plata, encontramos las siguientes Figuras.

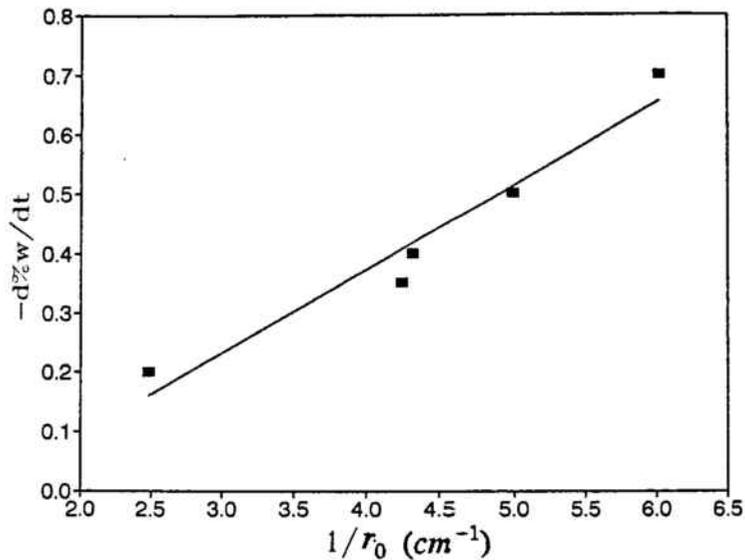


**Figura 108.-** Ensayo del modelo de reacción química para varias partículas de AgCuSe de diferentes tamaños. Temperatura de tostación: 750 °C.



**Figura 109.-** Ensayo del modelo de difusión para varias partículas de AgCuSe de diferentes tamaños. Temperatura de tostación: 750 °C.

Parece ser que el modelo que se ajusta inicialmente es el de reacción química (hecho que concuerda con el valor de la energía de activación encontrado en el apartado anterior). Para comprobarlo, representamos las pendientes iniciales de los experimentos de la Figura 106 frente a la inversa del radio inicial.



**Figura 110.-** Representación de las pendientes iniciales de la Figura 106 versus la inversa del radio inicial de la partícula (modelo de control químico).

Como puede observarse en la anterior Figura, la variación del peso con el tiempo (que es proporcional a la velocidad de reacción), varía linealmente con la inversa del radio inicial, con lo que se puede afirmar que la tostación al aire del seleniuro de cobre y plata está controlada por la reacción química en la superficie de la partícula.

## 7.2.3.3.- Efecto del tiempo de tostación.

Para observar la evolución de la capa reaccionada se ha procedido a la tostación de varias partículas de AgCuSe a  $750^{\circ}\text{C}$  que se han sacado del horno a diferentes tiempos. Estas partículas se han cortado y embutido en resina para poder ser observadas al microscopio.

A medida que aumenta el tiempo se observa la formación de una capa externa de un color distinto al del AgCuSe inicial. A partir de los 20 minutos de tostación aparece una segunda capa más externa que la primera y de un color más claro. Mediante EDS se ha analizado la composición de estas dos capas, encontrándose sólo cobre en la primera capa que se forma y sólo plata en la segunda y más externa. Así, podemos decir que el seleniuro de cobre y plata se oxida a  $750^{\circ}\text{C}$  dando una capa de óxido de cobre, mientras que en el interior permanece el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , el cual se oxida a  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  que funde a unos  $600^{\circ}\text{C}$  pasando a través de la capa de óxido de cobre por capilaridad y descomponiéndose en el exterior para dar plata elemental y  $\text{SeO}_2$ . Al final de la reacción (ver Figura 104) se observa una capa externa de plata metálica, una segunda capa formada por óxido de cobre y un hueco interior que puede provocar un derrumbe de la partícula si ésta es grande y, por tanto, la capa de plata gruesa.

En las siguientes Figuras se presentan las fotografías realizadas a varias de estas partículas, a partir de las cuales se han determinado los respectivos espesores de la capa reaccionada.

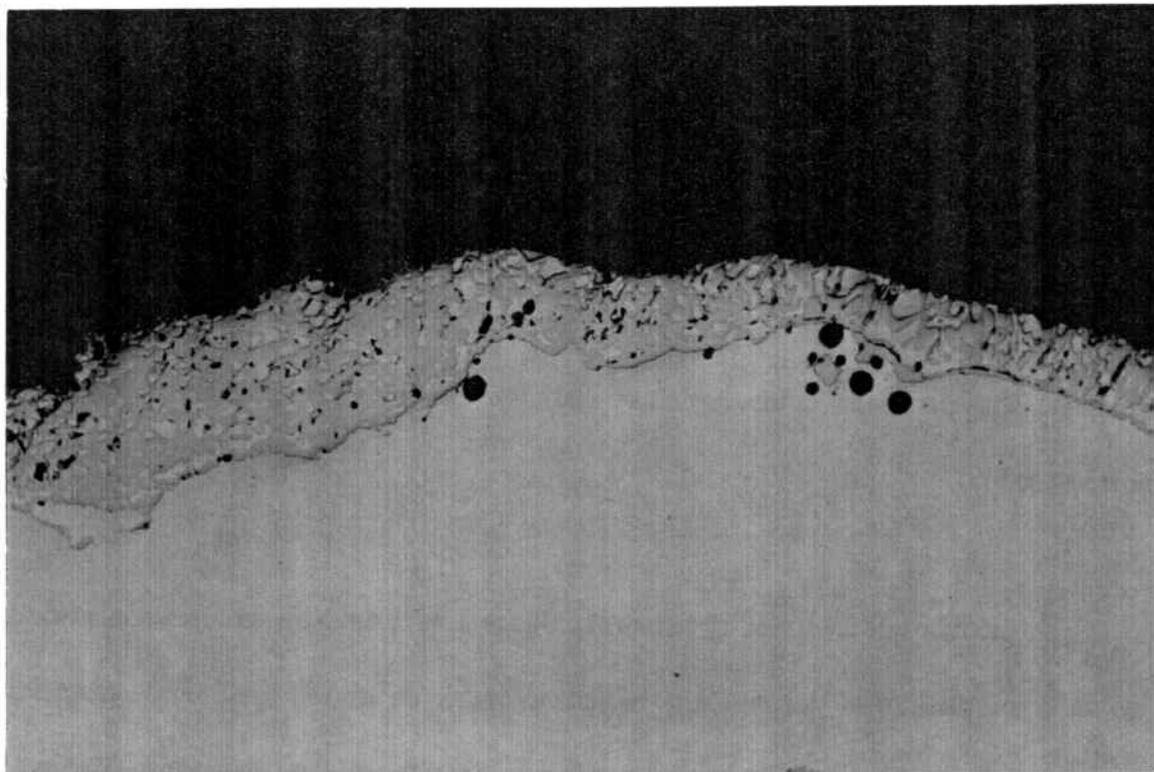


Figura 111.- Detalle de la capa externa formada en una partícula de AgCuSe después de tostarla a 750° C durante 15 min. (X108).

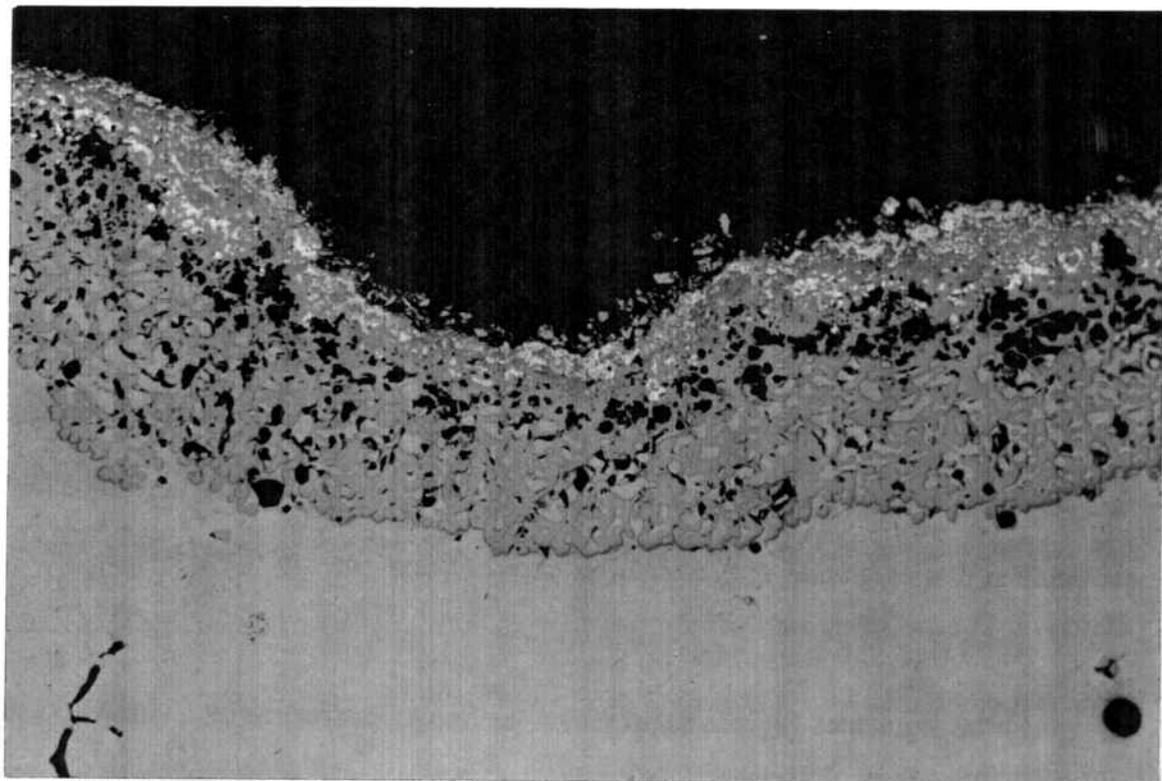
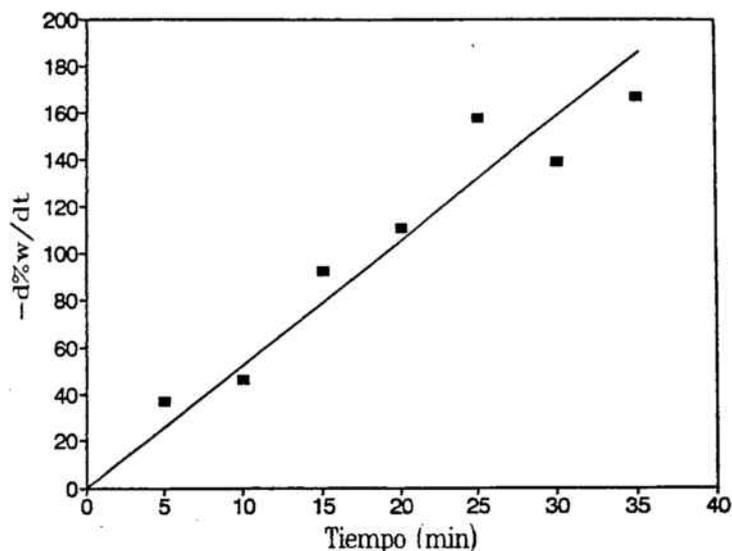


Figura 112.- Detalle de la capa externa formada en una partícula de AgCuSe después de tostarla a 750° C durante 40 min. (X108).

Para comprobar el modelo cinético mediante el cual el seleniuro de cobre y plata se oxida, medimos el espesor de la capa reaccionada y lo representamos frente al tiempo (modelo de reacción química). En la siguiente Tabla se dan los valores del espesor de la capa externa para cada experimento, que se representan en la Figura 113.

**Tabla XXIII.** - Espesor de la capa reaccionada para el AgCuSe.

Tiempo (min)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
0	0
5	37.0
10	46.3
15	92.6
20	111.1
25	157.4
30	138.9
35	166.7



**Figura 113.-** Representación del espesor de la capa con el tiempo para el AgCuSe. (Modelo de reacción química).

Como puede observarse, el espesor de la capa reaccionada varía linealmente con el tiempo.

Así, podemos concluir que la tostación del AgCuSe en forma de partículas da lugar a la formación de una capa de óxido de cobre recubierta por una capa de plata elemental y la cinética de este proceso está controlada por la reacción química entre el seleniuro y el oxígeno.

#### 7.2.4.- Tostación en presencia de oxígeno.

Se ha realizado un experimento de tostación a  $600^{\circ}\text{C}$  de seleniuro de plata y cobre en atmósfera de oxígeno. Se ha emplazado una partícula de seleniuro en una

naveta dentro de un horno tubular previamente calentado a la temperatura de trabajo por el que se ha hecho circular oxígeno puro. La reacción producida es explosiva, con lo que el estudio no se ha proseguido.

---

## CONCLUSIONES

---

### SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

- Por calentamiento a  $900^{\circ}\text{C}$ , al vacío, durante 1 hora, de los elementos selenio, plata y cobre en proporciones estequiométricas es posible obtener los seleniuros de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) y de plata y cobre ( $\text{AgCuSe}$ ) puros, según el análisis por Difracción de Rayos-X.

### ESTUDIO TERMODINÁMICO

#### $\text{Ag}_2\text{Se}$

- Mediante la Termodinámica pueden predecirse con bastante exactitud las reacciones que tienen lugar al tostar el seleniuro de plata en atmósfera de aire:

\* Por debajo de  $450^{\circ}\text{C}$ : formación de selenito de plata ( $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ ).

\* Entre  $450^{\circ}$  y  $550^{\circ}\text{C}$ : descomposición directa del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  para dar plata elemental y  $\text{SeO}_2$ .

\* Por encima de  $550^{\circ}\text{C}$ : descomposición directa del  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  que pueda haberse formado anteriormente a bajas temperaturas.

### Cu<sub>2</sub>Se

- Las reacciones que tienen lugar al tostar el seleniuro de cobre (I) en atmósfera de aire son, según la Termodinámica:

- \* Por debajo de 660 °C: formación de selenito básico de cobre (CuSeO<sub>3</sub>CuO).
- \* Por encima de 660 °C: descomposición directa del Cu<sub>2</sub>Se y del CuSeO<sub>3</sub>CuO que pueda haberse formado anteriormente a bajas temperaturas.

### AgCuSe

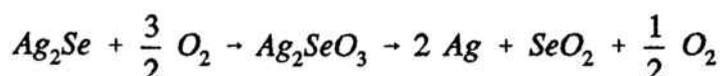
- Las reacciones que tienen lugar al tostar el seleniuro de plata y cobre en atmósfera de aire son, según la Termodinámica:

- \* Por debajo de 450 °C: descomposición del AgCuSe para dar seleniuro de plata y selenito básico de cobre (CuSeO<sub>3</sub>CuO).
- \* Entre 450 ° y 660 °C: descomposición del AgCuSe para dar seleniuro de plata y selenito básico de cobre y descomposición directa del Ag<sub>2</sub>Se producido.
- \* Por encima de 660 °C: descomposición directa del AgCuSe para dar óxido de cobre (CuO) y seleniuro de plata y descomposición directa del Ag<sub>2</sub>Se producido.

## TOSTACIÓN DE SELENIUROS

### Ag<sub>2</sub>Se

- El mecanismo establecido mediante análisis químico y por Difracción de Rayos-X es el siguiente:



- Los productos de tostación obtenidos experimentalmente corroboran las predicciones de la Termodinámica:

\* Por debajo de 450° C: Selenito de plata.

\* Entre 450° y 520° C: Plata elemental y selenito de plata.

\* Entre 520° y 600° C: Plata elemental.

- La Termodinámica predice que la descomposición del seleniuro de plata está más favorecida en presencia de carbonato potásico que en su ausencia.

- La presión parcial del  $SeO_2$  en equilibrio con la reacción de descomposición del seleniuro de plata es mucho más grande que las calculadas para las reacciones de descomposición del selenito de plata y la de combinación del carbonato potásico con el  $SeO_2$ . Entre 400° y 500° C la presión parcial del  $SeO_2$  debida a la descomposición del selenito de plata es mayor que la necesaria para que la reacción del carbonato potásico tenga lugar, por lo que se deduce que esta última está más favorecida termodinámicamente.

- La tostación en presencia de carbonato potásico impide la volatilización del selenio en forma de  $SeO_2$  reteniéndolo como seleniato potásico a partir del cual puede recuperarse el selenio fácilmente.

- Mediante análisis químico y Difracción de Rayos-X se ha determinado que el producto final de la tostación en presencia de carbonato potásico es el seleniato potásico y no el selenito potásico. Es de suponer que el oxígeno desprendido por la descomposición del selenito de plata favorece la formación de seleniato potásico por no requerir esta reacción el aporte de oxígeno extra para pasar de selenito a seleniato. La no disponibilidad de los parámetros termodinámicos del seleniato potásico nos impide explicar la base teórica de este hecho.
- En presencia de carbonato potásico los productos obtenidos al final de la tostación a 450 °C durante 21 horas y con una relación molar  $K_2CO_3/Ag_2Se$  superior a 1:1, son plata elemental y seleniato potásico.
- La cantidad de  $Ag_2SeO_3$  formado durante la tostación del seleniuro de plata a 450 °C durante 21 horas y con una relación molar  $K_2CO_3/Ag_2Se$  inferior a 1:1, es menor que en ausencia de carbonato.
- Cuando la relación molar  $K_2CO_3/Ag_2Se$  es inferior a 1:1, parte del selenio inicial se volatiliza en forma de  $SeO_2$  debido a la insuficiente cantidad de carbonato para fijarlo en su totalidad. Este efecto puede evitarse utilizando relaciones molares  $K_2CO_3/Ag_2Se$  iguales o superiores a 1:1 y disponiendo una capa de carbonato por encima de la mezcla, de manera que no tenga lugar ninguna volatilización al inicio de la tostación.

*Cu<sub>2</sub>Se*

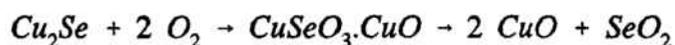
- Los productos de tostación obtenidos experimentalmente corroboran las predicciones de la Termodinámica:

\* Por debajo de 600 °C: Selenito básico de cobre y óxido de cobre (II).

\* Por encima de 600 °C: Óxido de cobre (II).

- De los resultados experimentales se deduce que tanto la descomposición del selenito básico de cobre como la del seleniuro de cobre (I) tienen lugar a temperaturas inferiores (unos 60 °C) a las calculadas mediante los parámetros termodinámicos de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  encontrados en la bibliografía. Esto es debido a que los valores utilizados en los cálculos son aproximados.

- La oxidación del seleniuro de cobre (I) tiene lugar de acuerdo con el siguiente mecanismo:



- En el caso del seleniuro de cobre (I), la volatilización del selenio tiene lugar a temperaturas inferiores que para el seleniuro de plata, ya que a 520 °C el producto de reacción es únicamente óxido de cobre, mientras que a esta temperatura el selenito de plata aún no ha descompuesto.

- Según la Termodinámica la reacción más favorecida a bajas temperaturas (menos de 350 °C) es la de formación de selenito básico de cobre, mientras que a temperaturas superiores la reacción que tiene un  $\Delta G^\circ$  más negativo es la que tiene lugar entre el  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y el carbonato potásico. Por esta razón, en el momento en que descomponga el seleniuro y/o el selenito básico de cobre, el  $\text{SeO}_2$  desprendido se combinará con el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  presente, evitando así, como en el caso del  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , emisiones de  $\text{SeO}_2$ .

- La presión parcial en equilibrio con la reacción de descomposición directa del seleniuro de cobre (I) es mucho más grande que la calculada para las otras reacciones, mientras que entre 500 ° y 600 ° la presión parcial del  $\text{SeO}_2$  debida a la descomposición del selenito básico de cobre es mayor que la necesaria para que la reacción del carbonato potásico tenga lugar. Por tanto, la reacción entre el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y el  $\text{SeO}_2$  es viable termodinámicamente.

- De forma análoga al caso del  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , al tostar el  $\text{Cu}_2\text{Se}$  en presencia de carbonato potásico el selenio queda retenido en forma de seleniato potásico y no de selenito. Es de suponer que si la formación de selenito potásico está favorecida termodinámicamente, más lo estará la formación de seleniato potásico, ya que éste es el compuesto que se forma. El análisis químico confirma la presencia de seleniato en las muestras finales.

- Cuando la relación molar  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Cu}_2\text{Se}$  es inferior a 1:1, parte del selenio inicial se volatiliza, como ocurre en el caso del seleniuro de plata. Para el  $\text{Cu}_2\text{Se}$  este efecto es más pronunciado, ya que la descomposición del seleniuro de cobre (I) es ya completa a 600 °C en ausencia de carbonato. Para que ésto no ocurra, es necesario trabajar con

relaciones molares carbonato/seleniuro superiores a 1:1, y para evitar la volatilización superficial inicial del selenio, disponer una capa de carbonato potásico por encima de la mezcla.

### AgCuSe

- Los productos de tostación obtenidos experimentalmente corroboran las predicciones de la Termodinámica:

\* A 375°C: tiene lugar una tostación parcial del AgCuSe. Los productos obtenidos son: seleniuro de plata y selenito básico de cobre.

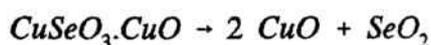
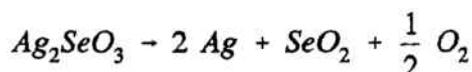
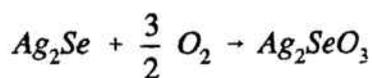
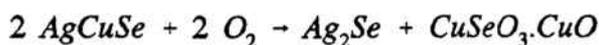
\* A 450°C: selenito de plata, selenito básico de cobre y óxido de cobre.

\* A 520°C: Selenito de plata y óxido de cobre (II).

\* A 600°C: Selenito de plata, plata elemental y óxido de cobre (II).

- Al aumentar el tiempo de tostación cuando se realiza a 450°C, la plata queda en forma de selenito de plata y el cobre pasa por selenito básico de cobre (hasta 24 horas de tostación se encuentra aún este compuesto en el producto final), quedando a tiempos superiores en forma de óxido cúprico.

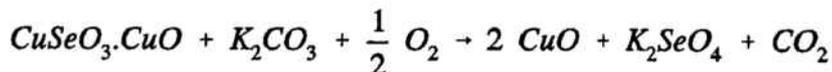
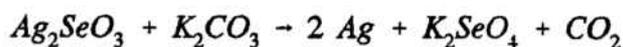
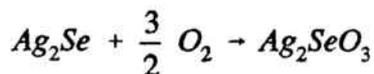
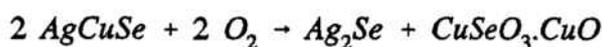
- Los compuestos encontrados en las muestras parcialmente oxidadas permiten deducir que la oxidación del seleniuro de cobre y plata tiene lugar según la siguiente serie de reacciones:



- Cuando la tostación del seleniuro de cobre y plata se realiza en presencia de carbonato potásico, los productos obtenidos son los mismos que se encuentran al tostar sin carbonato a temperaturas superiores y con tiempos de tostación también superiores. Esto nos indica que la utilización de carbonato disminuye el tiempo y la temperatura de tostación.

- En cuanto al selenio que contiene la muestra, al proceder a la tostación en presencia de carbonato potásico, el producto final que se encuentra es, como en el caso de los otros seleniuros, el seleniato potásico.

- Las reacciones que tienen lugar durante la tostación del seleniuro de cobre y plata en presencia de carbonato potásico son las siguientes:



### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

- Mediante el estudio termogravimétrico se confirman las reacciones que tienen lugar durante la tostación de los seleniuros a diferentes temperaturas y que se habían predicho en el estudio Termodinámico.

#### Ag<sub>2</sub>Se

- Mediante el análisis termogravimétrico se determina que el Ag<sub>2</sub>Se se oxida a selenito de plata entre 400° y 500° C (aumento de peso). Pasada esta temperatura, el seleniuro descompone directamente para dar plata elemental y SeO<sub>2</sub> (pérdida de peso de la muestra).

- Al sobrepasar los 600° C se observa un salto en la pérdida de peso que se asocia a la descomposición del selenito de plata formado anteriormente.

- El selenito de plata no descompone hasta pasados los 600° C como se observa en el termograma realizado con Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> sintetizado.

- Al superponer el diagrama de Ellingham de las reacciones entre el Ag<sub>2</sub>Se y el oxígeno y el termograma obtenido para el seleniuro de plata, se observa la correspondencia entre las predicciones de la Termodinámica y los resultados experimentales.

Cu<sub>2</sub>Se

- En el termograma correspondiente al Cu<sub>2</sub>Se se observa un aumento de peso hasta llegar a unos 650 °C, asociado a la formación de selenito básico de cobre. Pasada esta temperatura el peso de la muestra empieza a disminuir debido a la descomposición directa del Cu<sub>2</sub>Se y a la del CuSeO<sub>3</sub>CuO formado anteriormente.

- El selenito básico de cobre no descompone hasta pasados los 600 °C como se observa en el termograma correspondiente a este compuesto.

- Al superponer el diagrama de Ellingham de las reacciones entre el Cu<sub>2</sub>Se y el oxígeno y el termograma obtenido para el seleniuro de cobre (I), se observa la correspondencia entre las predicciones de la Termodinámica y los resultados experimentales.

AgCuSe

- En el termograma correspondiente al AgCuSe se observa un aumento de peso entre 450° y 550° C asociado a la formación de los selenitos de plata y básico de cobre. Antes de llegar a 600° C el peso de la muestra empieza a disminuir, lo cual debería atribuirse a la descomposición de los selenitos formados, si no fuera que éstos descomponen a mayor temperatura. A 650° C se observa un salto en la pérdida de peso, probablemente debido a la descomposición de los selenitos anteriormente formados.

- 
- Al superponer el diagrama de Ellingham de las reacciones entre el AgCuSe y el oxígeno y el termograma obtenido para el seleniuro de plata y cobre, no se observa claramente la correspondencia entre las predicciones de la Termodinámica y los resultados experimentales.
  - En el caso del seleniuro de cobre y plata, el estudio termogravimétrico permite asegurar que su tostación al aire tiene lugar mediante una primera descomposición en la que se produce seleniuro de plata y seleniuro de cobre (I), los cuales continúan su tostación independientemente el uno del otro, siguiendo los respectivos mecanismos anteriormente citados.

#### Interpretación cinética

- Tanto el dispositivo experimental como el método de interpretación de los datos obtenidos utilizados en el estudio termogravimétrico han sido calibrados con éxito mediante el estudio de las descomposiciones del carbonato de calcio y del carbonato de magnesio, dada la abundante bibliografía existente sobre ambos.
- En el análisis termogravimétrico se observa que existe una temperatura característica de cada sustancia a la que empieza a detectarse una variación de peso y, por tanto, una velocidad de reacción. Esta temperatura es siempre la misma independientemente de la velocidad de calentamiento de la muestra y de la atmósfera de trabajo.

- En la descomposición del carbonato de calcio, se detecta la existencia de una variación de peso a una temperatura tal que la presión de CO<sub>2</sub> es aproximadamente de 1 milésima de atmósfera (a unos 550° C). Esta temperatura coincide con la encontrada en la bibliografía.

- Cuando un proceso de descomposición tiene lugar mediante una sola reacción simple, la energía de activación del proceso es igual al calor de reacción. Este es el caso de la descomposición del carbonato cálcico y del selenito de plata. Si el proceso tiene lugar mediante varias etapas en las que se forman compuestos intermedios correspondientes a productos de semi-descomposición, la energía de activación será una energía aparente en la que participan las energías de activación de cada reacción involucrada y cuyo valor será muy distinto al del calor de reacción. Este es el caso del carbonato de magnesio.

- Las curvas termogravimétricas correspondientes al CaCO<sub>3</sub> pueden ajustarse en su tramo inicial al siguiente algoritmo:

$$\% w = - A T \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

donde la temperatura viene expresada en grados Kelvin.

- La energía de activación encontrada para el proceso de descomposición del CaCO<sub>3</sub> es de 39.7 kcal/mol, valor muy próximo al calor de reacción ( $\Delta H^\circ = 42.5$  kcal/mol).

- La energía de activación es independiente de la velocidad de calentamiento de la muestra.

- Las curvas termogravimétricas correspondientes al  $\text{MgCO}_3$  pueden ajustarse en su tramo inicial al siguiente algoritmo:

$$\% w = - A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

donde la temperatura viene expresada en grados Kelvin.

- La energía de activación encontrada para el proceso de descomposición del  $\text{MgCO}_3$  es de 8.9 kcal/mol, valor que no se corresponde con el calor de reacción ( $\Delta H^\circ = 28.1$  kcal/mol), lo cual indica que el proceso no transcurre mediante una reacción simple, sino que deben formarse unos compuestos intermedios del tipo carbonatos básicos.

- Las curvas termogravimétricas correspondientes al  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  pueden ajustarse en su tramo inicial al siguiente algoritmo:

$$\% w = - A T \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

donde la temperatura viene expresada en grados Kelvin.

- La energía de activación encontrada para el proceso de descomposición del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  es de 38.2 kcal/mol, valor bastante próximo al calor de reacción ( $\Delta H^\circ \approx 47.4$  kcal/mol) si tenemos en cuenta que los datos utilizados en los cálculos termodinámicos son aproximados.

ESTUDIO CINÉTICO DE MONOPARTÍCULAS

Ag<sub>2</sub>Se

- La energía de activación del proceso de tostación de una monopartícula de Ag<sub>2</sub>Se en atmósfera de aire (1.93 kcal/mol) es indicativa de un proceso controlado por la difusión.
- El aspecto redondeado de las partículas después de su tostación a temperaturas superiores a 700 °C puede explicarse por la formación de selenito de plata que funde a 537 °C, el cual descompone por encima de 600 °C. Así, el Ag<sub>2</sub>Se se oxida a Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, el cual licúa y descompone inmediatamente dando plata elemental.
- El modelo cinético que sigue el proceso es el de difusión.
- El espesor de la capa reaccionada varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo.
- La velocidad de reacción es proporcional a la inversa del cuadrado del radio inicial de la partícula, lo que confirma el modelo.

Cu<sub>2</sub>Se

- La energía de activación a temperaturas inferiores a 800 °C es aparentemente nula, pero a mayores temperaturas se observa que la energía de activación puede tener un

valor superior a cero. En realidad el proceso de tostación del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  transcurre mediante dos reacciones en serie, cada una de las cuales tiene su propia energía de activación, que tiene un valor considerable, lo que indicaría que el proceso global está controlado por la reacción química.

- Cuando la temperatura de tostación es alta ( $900^\circ\text{C}$ ) el proceso de descomposición es tan rápido que comporta la acumulación de  $\text{SeO}_2$  en el interior de la partícula, impidiendo la entrada de oxígeno. En estas condiciones reductoras, predomina la formación de óxido de cobre (I), con lo que la pérdida de peso inicial no se corresponde con la que tendría si la oxidación fuese completa. Cuando el  $\text{SeO}_2$  abandona el interior de la partícula y penetra el oxígeno exterior, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se oxida a  $\text{CuO}$ , con lo que se produce un aumento del peso de la muestra, hasta llegar a la pérdida de peso correspondiente a la oxidación completa.

- La primera reacción que tiene lugar durante el proceso, que es la de formación de selenito básico de cobre, provoca un aumento del peso de la muestra y de su volumen, mientras que la reacción siguiente, la descomposición del selenito formado, provoca el efecto contrario. Esto origina la formación de orificios en la parte interna de la partícula, que son mayores a bajas temperaturas, debido a que la descomposición del selenito es más lenta que su formación.

- El avance del frente de reacción se produce a velocidad constante.

- El modelo cinético que sigue el proceso es el de reacción química.

- La velocidad de reacción es proporcional a la inversa del radio inicial de la partícula, lo que confirma el modelo.

### AgCuSe

- La energía de activación encontrada (32.5 kcal/mol) es indicativa de un proceso controlado por la reacción química.

- La disposición de los productos en la partícula al final de la reacción depende de la temperatura de tostación. Así, a 750 °C los productos plata elemental y óxido de cobre se encuentran mezclados y distribuidos uniformemente por toda la partícula, mientras que a temperaturas superiores (a partir de 800 °C) su disposición está totalmente diferenciada, encontrándose una capa externa de plata elemental y una capa más interna formada únicamente por óxido de cobre. El hecho de encontrar la plata en la parte más exterior de la partícula es indicativo de se ha producido la formación de selenito de plata que funde y difunde a través de la capa porosa de CuO, descomponiendo inmediatamente al llegar al exterior.

- La velocidad de reacción es proporcional a la inversa del radio inicial de la partícula, lo que confirma el modelo de reacción química.

- El avance del frente de reacción se produce a velocidad constante.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 1.- J.E. Hoffmann, "Recovering Selenium and Tellurium from copper refinery slimes". *J.O.M.* July (1989) 33-38.
- 2.- J.D. Scott, "Electrometallurgy of copper refinery anode slimes". *Met. Trans. B* Vol. 21B, August (1990), 629-635.
- 3.- T.T. Chen, J.E. Dutrizac, "The behavior of gold and silver during copper electrorefining". Abstract on Precious Metals, 1989.
- 4.- N. Singh , S.B. Mathur, "Sulphatisation studies on copper anode slimes", *Trans. Indian Inst. Met.* Vol. 29(6) Dec. 1976, 407-412.
- 5.- W.A. Dutton, A.J. Van den Steen, N.J. Themelis, "Recovery of selenium from copper anode slimes", *Met. Trans.* 2(11) 3091-3097 (1971).
- 6.- F. Habashi, "Principles of Extractive Metallurgy", Vol. 2, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. (1970) p.139.

- 7.- V.G. Shkodin, S.A. Galimova, "Reaction of elementary selenium and silver selenide with sodium carbonate", *Tr. Khim.-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. SSR*, 1972, 19, 94-101.
- 8.- T.V. Kukleva, V.I. Dubrovin, A.V. Vishnykov, P.V. Kovtunencko, "Low-temperature oxidation of copper (I) selenide", *Zh. Neorg. Khim.* 1982, 27(9), 2191-3.
- 9.- G. Gospodinov, B. Bogdanov, "Thermal and Thermodynamic data concerning the selenites from group IB in the periodic Table", *Thermochim. Acta*, 1984, 75(3), 295-302.
- 10.- V. Angelova, P. Penev, M. Marchevska, I. Yanachkova, "Interaction of copper selenide and magnesium carbonate in oxidative atmosphere", *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, 1975, 28(7), 927-30.
- 11.- V. Angelova, P. Penev, M. Marchevska, "Interaction of copper selenide with calcium carbonate in an oxidative atmosphere", *God. Vissh. Khim.-Teknol. Inst.*, Sofia 1978 (Pub. 1981), 24(2), 275-82.
- 12.- V. Angelova, M. Marchevska, P. Penev, I. Yanachkova, "Study of the reaction of copper selenide with barium carbonate in an oxidative atmosphere", *God. Vissh. Khim. Teknol. Inst.*, Sofia 1977 (Pub. 1978), 23(1), 229-36.
- 13.- T.S. Shalaeva, M.Z. Ugorets, Deposited Doc. 1983, VINITI 697-84.

---

14.- P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minerale, III", Masson et Cie. Editeurs, Paris 1957, p.574.

15.- GMELINS Handbuch Der anorganischen Chemie, Silber, Tl. B3 (1973) p. 574, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergerstrasse.

16.- GMELINS Handbuch Der anorganischen Chemie, Kupfer, Tl. B1 (1958) p. 601, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergerstrasse.

17.- GMELINS Handbuch Der anorganischen Chemie, Silber, Tl. B4 (1974) pp. 474-76, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

18.- P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minerale, III", Masson et Cie. Editeurs, Paris 1957, p.575.

19.- GMELINS Handbuch Der anorganischen Chemie, Silber, Tl. B3 (1973) p. 188, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergerstrasse.

20.- GMELINS Handbuch Der anorganischen Chemie, Kupfer, Tl. B1 (1958) p. 613, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergerstrasse.

21.- O. Kubaschewski, C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" 5<sup>th</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford, 1979.

- 22.- S.S. Bakeeva, E.A. Buketov, A.S. Pashinka, "Thermodynamic properties of selenites", *Tr. Khim.-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. SSR*. 1967, 4, 3-13.
- 23.- S.S. Bakeeva, E.A. Buketov, A.S. Pashinkin, "Dissociation pressure of silver selenite", *Zh. Neorg. Khim.*, 13 (1), 32-5 (1968).
- 24.- S.S. Bakeeva, E.A. Buketov, A.S. Pashinkin, M.I. Bakeev, P.A. Muldagalieva, "Dissociation pressure of copper selenite", *Tr. Khim.-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. SSR*, 1972, 19, 136-42.
- 25.- F.M. Mustafaev, A.S. Abbasov, I.Ya. Aliev, "Thermodynamic study of copper selenide ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ )-silver selenide ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) system", *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR*, 1981, 37(7), 43-5.
- 26.- Handbook of Chemistry and Physics, 73<sup>rd</sup> Ed. (1992-1993). CRC Press, Inc. Florida, 1993.
- 27.- F. Burriel, S. Arribas, "Química Analítica Cualitativa", 11<sup>a</sup> ed., Ed. Paraninfo, Madrid, 1983.
- 28.- A.W. Coats, J.P. Redfern, "Thermogravimetric Analysis", *Analyst*, vol. 88, 906-24, (1963).

29.- W.E. Garner, "Chemistry of the Solid State", Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

30.- Cerntnerszwer et al., *Z. phys. Chem.*, 111 (1924) 79, 237; 115 (1925) 365; 119 (1926) 405; 123 (1926) 111, 127; 115 (1925) 29; Cohen Festband (1927) 187; *J. Chim. Phys.* 27 (1950) 9.

31.- Ch. Slonim, "Contribution to the thermodynamics and kinetics of the heterogeneous equilibria", *Z. Elektrochem.*, 36, 439-53 (1930).

32.- G.F. Hüttig, A.Meller, E.Lehman, "Active oxides. LIV. Rate of decomposition of zinc carbonate into zinc oxide and carbon dioxide", *Z. phys. Chem.*, B 19 (1932) 1-21.

33.- K. Fischbeck, K. Snaidt, "Temperature increment of the reaction velocity in heterogeneous reactions", *Z. Elektrochem.*, 38, 199-205 (1932).

34.- H.T.S. Britton, S.J. Gregg, G.W. Winsor, "Calcination of dolomite. I. Kinetics of the thermal decomposition of calcite and of magnesite", *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 63-9.

35.- J. Paulik, F. Paulik, L. Erdey, "Standardization of experimental conditions in thermal analysis", *Anal. Chim. Acta*, 34 (1966) 419-426.

36.- ASM Handbook, Vol. 3 "Alloy Phase Diagrams", ASM International, Ohio, 1992.