

II.- ANTECEDENTES

II.- Antecedentes

2.1.- Generalidades

El telurio, Te, número atómico 52, peso atómico 127.60, se encuentra en el grupo VI del sistema periódico, debajo del selenio, entre el antimonio y el yodo. El selenio y el telurio se conocen relativamente desde hace mucho tiempo. El químico húngaro Müller von Reichenstein estudió las "menas de oro blanco", un mineral de Zalatna, Transilvania en 1782. Llegó a la conclusión de que había encontrado un nuevo elemento. Este descubrimiento se confirmó en 1798, por Klaproth, quien nombró al nuevo elemento "telurio", del Griego "tellus" = tierra (Kirk 1966, Songina 1970).

La configuración electrónica del átomo de telurio es 2-8-18-18-6; los 6 electrones más externos son $5s^25p^4$. Los isótopos estables del telurio tienen por número de masa 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128 y 130. El telurio, es más metálico que el oxígeno, el azufre o el selenio, pero se parece bastante a ellos en sus propiedades químicas (Kirk 1966).

La cantidad de telurio presente en la corteza terrestre se ha estimado en 0.002 partes por millón, es así, bastante más escaso que el selenio (Mason 1952).

El telurio, junto al azufre y al selenio, es un componente primario de las rocas magmáticas, de gases volcánicos, y por lo tanto, de los depósitos volcánicos de azufre. Se encuentra asociado a sulfuros y selenuros, formando los telururos correspondientes frecuentemente isomorfos con aquellos; por

ejemplo: hierro, cobre, plomo, bismuto y plata. En minerales oxidados, suele encontrarse el telurio como telurito, TeO_2 . También es bien conocido el telurio nativo (Lenher 1923).

El telurio en estado natural se presenta siempre en forma de telururo combinado por lo general con los metales nobles: calaverita, AuTe_2 ; krennerita, $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$; silvanita, telururo de plata; nagiagita, mineral complejo que contiene Pb, Au, Sb, S y Te; coloradoita, HgTe ; hessita, Ag_2Te ; estutzita Ag_4Te y a menudo en pequeñas cantidades en la galena y en minerales de cobre. La emmonsita de Cripple Creek, Colorado, es un telururo férrico con 70.71% de TeO_2 y 22.76% de Fe_2O_3 .

El telurio es uno de los pocos elementos que se encuentra combinado con el oro. El telurio, la plata y el oro se encuentran asociados en muchos depósitos de oro. Cuando se presenta en cantidades excesivas, el telurio interfiere en la amalgamación, cloración y cianuración, disminuyendo de este modo la recuperación de estos metales preciosos. En los minerales de oro, ricos en telurio, debe eliminarse antes de que sean procesados. Es muy importante la eliminación total del telurio en la producción de oro, puesto que si está presente en concentraciones superiores a 0.01%, el oro resulta demasiado frágil e imposible de laminar. El recocido del oro al rojo oscuro, solo consigue hacerlo más frágil (Rose, 1937).

2.2.-Propiedades del telurio

2.2.1.-Propiedades físicas

El telurio elemental no exhibe formas alotrópicas como el azufre y el selenio. Sólo se ha descrito una forma cristalina, hexagonal, isomorfa con el selenio hexagonal (gris), y una variedad amorfa, de propiedades inciertas (Kirk 1966). Sin embargo, un análisis estructural de rayos X reveló que el telurio "amorfo" consiste de finos cristales de telurio hexagonal, (Nzzarenko 1969).

Bajo condiciones ordinarias, el telurio existe en dos formas: como un cristal de color blanco plateado y como un polvo casi negro. Sin embargo, el polvo no es amorfo, pero representa una estructura hexagonal (forma β), como el telurio cristalino (forma α) (Songina 1970).

Algunas propiedades físicas del telurio se muestran en la Tabla I (Nzzarenko 1969, Songina 1970).

2.2.2.- Propiedades químicas

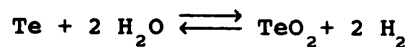
Las propiedades químicas del telurio y el selenio son en general similares a las del azufre. Estos reaccionan vigorosamente con el fluor y el cloro entre los no metales, con un calentamiento preliminar. Durante esta reacción, el telurio forma TeO_2 . El telurio no reacciona con gases hidrogenados bajo ninguna condición (Nzzarenko 1969).

Tabla I.- Principales propiedades físicas del telurio.

Propiedad	Telurio
Número atómico	52.0
Masa atómica	127.60
Densidad	"polvo" 5.85 - 6.15 cristal 6.24
Punto de fusión °C	452.0
Punto de ebullición °C	990.1
Dureza, Kg/mm ²	27.0
Calor latente de fusión Joule/g	133.9
Calor de vaporización Joule/g	447.98

Los compuestos más estables del telurio son los dióxidos y los correspondientes ácidos y sales, por ejemplo los compuestos tetravalentes.

El telurio cristalino resiste la oxidación a temperatura ambiente. Cuando se calienta en hornos forma el TeO₂. En aire húmedo y cuando está en forma de polvo, el telurio se oxida a temperatura ambiente. El telurio metálico reacciona con agua entre 100 a 160°C, la reacción es la siguiente:



El telurio reacciona con halógenos a temperatura ambiente; los haluros formados son más estables que sus análogos con selenio y azufre.

Cuando el telurio se calienta con los metales, forma los telururos correspondientes, tales como K_2Te , Ag_2Te , $MgTe$ y Al_2Te_3 (Kudryavtsey 1972).

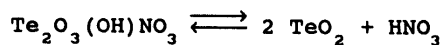
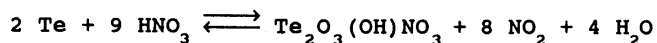
También el telurio reacciona con ácido sulfúrico concentrado para formar $TeSO_3$ (Nzzarenko 1969).

El telurio posee gran actividad química. Forma cerca de ciento cuarenta compuestos sólidos, un compuesto líquido y dos compuestos gaseosos. Alrededor del 60% son con los elementos del grupo de transición, 15% con los metales alcalinos y alcalinotérreos, 7% con los elementos del grupo del cobre, 2% con los elementos del zinc y 15% con los metaloides (Chizikov et al, 1970).

Los estados de oxidación del telurio en su forma elemental y combinada se muestran en la Tabla II (Kudryavtsey 1972).

Cuando se oxida con HNO_3 , se obtiene dióxido de telurio o nitrato de telurio básico ($4TeO_2 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$), dependiendo de las condiciones.

Las siguientes reacciones ocurren en ácido nítrico concentrado:



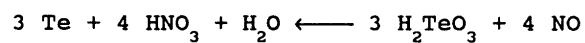
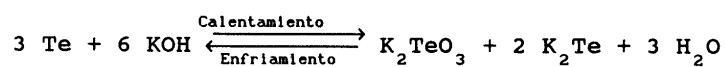


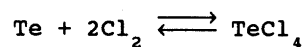
Tabla II.- Estados de oxidación del telurio

Estado de oxidación	Compuesto
0	Te
I	Na ₂ Te
II	Na ₂ Te, TeO
IV	TeO ₂
VI	TeO ₃

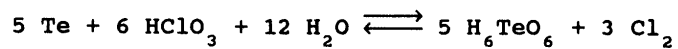
El telurio se disocia en concentrados alcalinos



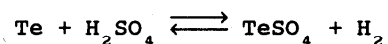
El cloro y el bromo oxidan al telurio:



El ácido clórico oxida al telurio a su estado hexavalente (Nzzarenko, 1969):

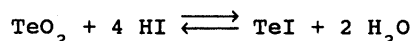


El telurio en ácido sulfúrico concentrado fuerte forma una solución roja:



La dilución con agua hace reversible la reacción (Kudryavstsey, 1972).

El óxido de telurio es poco soluble en agua. Cuando se disuelve en soluciones alcalinas se forman teluritos y sales de ácido telurioso. El ácido telurioso no puede ser obtenido como tal, ya que cuando éste se precipita en solución acuosa, es parcialmente separado con la formación de $x \text{TeO}_2$ y H_2O . El agua puede separarse del hidrato, mediante un ligero calentamiento. Cuando el TeO_2 se disuelve en ácidos concentrados, se forman sales:



Además de los haluros, se forman sulfatos y nitratos básicos de telurio (Nzzarenko, 1969).

La Figura 1 muestra el efecto del pH en la solubilidad del óxido de telurio (Pourbaix, 1974).

A diferencia del óxido de selenio, el óxido de telurio no es completamente destilado; la presión de vapor de éste a 704°C es $6.32 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$ y funde a 736°C . El dióxido de telurio es muy poco soluble en agua (0.00067%), pero fácilmente se disuelve en ácidos y álcalis:

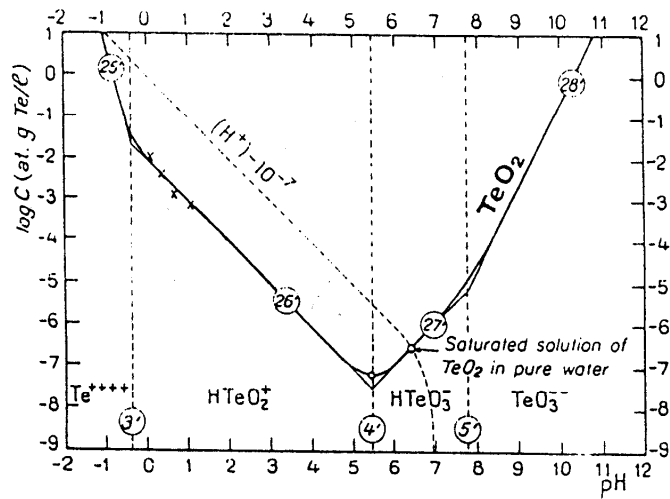
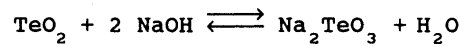
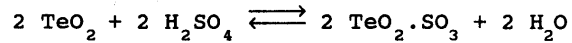
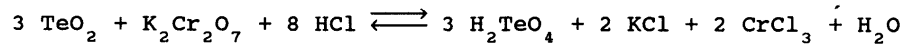


Figura 1.- Influencia del pH en la solubilidad del óxido de telurio a 25°C.



Agentes oxidantes fuertes, tales como el dicromato de potasio, permanganato de potasio, cloro, peróxido de hidrógeno o dióxido de plomo reaccionan con el óxido de telurio o ácido telurioso, obteniéndose ácido telúrico (Songina, 1970):



2.3.- Fuentes industriales del telurio.

Las principales fuentes industriales del telurio, son los desechos de las plantas electrolíticas de cobre, plantas de ácido sulfúrico, pulpas y molinos de papel. El telurio también puede extraerse de los polvos de los productos en la industria del plomo entre otros.

Los desechos de las plantas electrolíticas de cobre (desechos anódicos), son formados durante la refinación electrolítica del cobre crudo. Durante la disolución anódica del cobre crudo, un polvo fino se deposita en la parte inferior del baño electrolítico, las cantidades varían alrededor del 1% en peso. La composición aproximada de los desechos de diferentes plantas de refinación electrolítica de cobre se muestran en la Tabla III (Songina, 1970, Hoffmann, 1989).

Tabla III.- Composición aproximada de los desechos de diferentes plantas electrolíticas de cobre.

Cu	Se	Te	Au	Ag	S
%	%	%	g/t	g/t	%
11-40	3-28	1-4	380-16358	9412-153990	3.5-9.8
As	Sb	Bi	Pb	Ni	
%	%	%	%	%	
0.3-4.0	0.04-8.34	0.001-0.8	0.9-23.7	0.05-45.2	

Cerca del 70% de estos desechos, están constituidos por metales libres tales como cobre, oro y plata, mientras que el resto lo constituyen óxidos, sulfuros, selenuros, telururos, etc.

El telurio está presente dentro de los desechos, como telururo de cobre, oro, plata, plomo, níquel y otros metales.

Los desechos de ácido sulfúrico, molino de pulpas y producción de papel, son obtenidos durante la purificación húmeda de la mezcla de SO_2 usada en la manufactura del ácido sulfúrico o en el blanqueamiento de pulpas. El dióxido de azufre, se obtiene por la combustión del azufre y por la tostación de piritas de hierro, concentrado de sulfuros de zinc y otros productos sulfurados. El contenido de selenio en estos desechos, es mucho mayor que el correspondiente al telurio, como se muestra en la Tabla IV (Songina, 1970, Hoffmann, 1989).

Tabla IV.- Composición aproximada de los desechos de las industrias de ácido sulfúrico, pulpa y papel.

Grupo	Selenio	Teluro	Arsénico (%)	Azufre	Plomo
I	3-22	0-1	0-0.8	2-3	8-12
* II	6-52	3-18	5-42	1-22	1.4-6

*Nota.- Antes del procesamiento, los desechos del grupo II son purificados del arsénico mediante repetidos lavados con ácido clorhídrico.

Los polvos en la producción de plomo, se obtienen durante la aglomeración (tostación) de los concentrados de sulfuro de plomo, después de ésta, el aglomerado se funde. Los polvos contienen del 0.3 - 1.75 % o más de selenio, y una fracción del 1 % de teluro. El procesamiento de estos polvos permite obtener productos que contengan del 3.5 - 10% o más de selenio y teluro.

El teluro también se extrae de soluciones alcalinas y otros productos derivados de la refinación del plomo crudo (Songina, 1970, Hoffmann, 1989).

2.4.- Métodos de producción del teluro.

2.4.1.- Generalidades.

La materia prima utilizada en los procesos de recuperación del teluro, son los desechos de los ánodos de las refineries electrolíticas de cobre y níquel, desechos de las plantas de ácido sulfúrico, polvos de hornos de fundición de plomo, y otros productos intermedios en la recuperación de metales nobles y no ferrosos.

Una característica específica en la producción de teluro, es que depende grandemente de la escala y tecnología de producción de los metales base, el grado racional de utilización de los componentes de los materiales crudos, y de la eficiencia en la extracción y concentración del teluro en los productos intermedios de las industrias químicas y metalúrgicas.

La materia prima en la recuperación del teluro, es bastante compleja, y por lo general, es un subproducto de las industrias del cobre, níquel, polimetales y ácido sulfúrico. El grado del tratamiento primario en las menas, determina grandemente el grado de extracción del teluro.

El selenio es un elemento inseparable del teluro en las menas de cobre, cobre-níquel y plomo-zinc. Este aparece en la mayoría de las veces en concentraciones mayores que el teluro. Durante las principales operaciones del tratamiento metalúrgico, el selenio se acumula con algunos productos como el teluro. Estos productos, son entonces la materia prima para

la producción de estos dos elementos. La necesidad de una máxima extracción de ambos elementos es característica de todos los métodos de recuperación y refinación del telurio.

Los metales nobles, con los cuales está asociado el telurio, están siempre presentes en las menas de metales no ferrosos pesados. La extracción de los metales nobles y su refinación es acompañada por la extracción del telurio.

El continuo desarrollo de la producción de metales pesados no ferrosos y ácido sulfúrico, asegura la recuperación de cantidades sustanciales de telurio. La utilización racional de los materiales asociados al telurio, la gradual implementación de tecnología y el incremento en la extracción de telurio, aseguran su recuperación de los subproductos y materiales de desecho de las industrias químicas y metalúrgicas.

Los métodos de tratamiento de materiales asociados al telurio, depende de la química, composición, cantidades y propiedades de los elementos asociados.

Por el hecho de que la materia prima contiene numerosos metales y componentes, la presencia de metales nobles y no ferrosos es la que determina la selección del método de tratamiento.

Los métodos de extracción de telurio se basan en las propiedades del mismo elemento, ya sea que éste se encuentre como dióxido, ácidos o sales. Las propiedades físicas y químicas de los compuestos individuales del telurio afectan la selección del proceso tecnológico de recuperación. Entre las más importantes propiedades están la presión de vapor del dióxido, la baja

solubilidad de los compuestos hexavalentes en el agua, la elevada solubilidad de los compuestos tetravalentes y la fácil reducción con dióxido de azufre de los compuestos de oxígeno solubles en agua.

Cuando el telurio se presenta como dióxido, éste puede ser extraído por los siguientes métodos: (I), reducción directa del dióxido con carbono; (II), disolviendo el dióxido en ácido clorhídrico o sulfúrico seguido por una reducción con dióxido de azufre a elemento y (III), disolviendo el dióxido en sosa caústica seguido por deposición electrolítica del telurio. Los métodos (I) y (III) tienen que ser precedidos por purificación del dióxido, usualmente por redisolución y reprecipitación repetida. Mientras que la reducción carbotérmica es relativamente simple, ésta es poco utilizada por la toxicidad de los compuestos volátiles de telurio y la pérdida de metales pesados en los gases de desecho. Los métodos (II) y (III) son comúnmente más utilizados. En las soluciones producto, el telurio se presenta como ácido telurioso, H_2TeO_3 , ácido telúrico, H_2TeO_4 y sus sales.

Los tratamientos hidrometalúrgicos de los materiales asociados con telurio para transferirlo a un estado disuelto, se lleva a cabo por dos métodos: lixiviación directa de la materia prima con un solvente apropiado en la presencia de un oxidante y lixiviación acuosa del material, el cual ha sido tratado a elevada temperatura para convertir el telurio a estado tetravalente (soluble en agua) o hexavalente (pobremamente soluble). Dependiendo del solvente usado, los métodos son ácidos, alcalinos y clorados. A menudo, las etapas de separación de los diferentes métodos se combinan en un mismo diagrama de flujo.

La lixiviación de compuestos de telurio tetravalentes solubles en agua con sosa y productos sulfatados, es bastante completa, además, ésta se acelera con un calentamiento.

El telurio hexavalente, queda remanente en el residuo sólido y se requieren operaciones de reducción adicionales para transferirlo a la solución. Las soluciones resultantes de telurio tetravalente son filtradas del residuo sólido. En la acidificación directa y lixiviación salina y acuosa de los minerales asociados al telurio, no únicamente se disuelve el telurio sino que además pasan a solución otros compuestos metálicos asociados. Después de la separación de telurio, las soluciones son primeramente purificadas del selenio por precipitación con dióxido de azufre o por cementación. La diferencia en la solubilidad de los compuestos tetravalentes y hexavalentes del telurio y selenio puede utilizarse para esto.

Mediante un tratamiento preliminar de secado de los desechos por sinterización con sosa, o por sulfatación con ácido sulfúrico concentrado, el telurio se convierte completamente a su estado hexavalente insoluble, por ejemplo telurato. El residuo de la lixiviación contiene telurio en forma de telurato de sodio, trióxido de telurio y telururos de metales nobles. Si estos últimos están en una cantidad suficiente, la torta filtrada de minerales asociados de telurio es fundida a metal dore. El telurio, es entonces transferido a la escoria alcalina, de la cual puede recuperarse por un subsecuente tratamiento acuoso. Mientras que los sinterizados de sosa o sulfato contienen algunos compuestos de telurio solubles en agua. Esta porción del telurio se disuelve con el selenio durante la lixiviación.

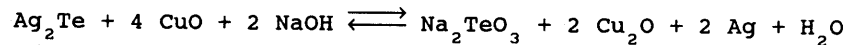
No importa como esté combinado en la materia prima, ni tampoco que método sea usado para su tratamiento, en la etapa final, el telurio debe transferirse dentro de la solución. Después de una purificación preliminar de la solución, el telurio puede reducirse a su forma elemental con dióxido de azufre, hidrógeno, sulfito de sodio y por electrólisis o cementación con un elemento más electronegativo. Entre otras maneras de separar al telurio de la solución se encuentran la precipitación con hidróxidos metálicos, adsorción en resinas de intercambio iónico y métodos de extracción por solventes (Chizikov et al, 1970).

2.4.2.- Tratamiento alcalino

La selección del método alcalino, depende de la composición de la fase de los materiales asociados con telurio. Materiales tales como los desechos de las plantas de ácido sulfúrico, molinos de pulpa y papel, contienen telurio en forma elemental, el cual, puede ser lixiviado directamente con sosa caústica. En muchos casos, los desechos contienen telururo metálicos y la lixiviación directa con sosa caústica no proporciona altas extracciones de telurio. En este caso, se requiere el uso de una autoclave, para la descomposición alcalina de los telururos.

Estudios realizados sobre la influencia de los grados de oxidación del telururo de plata con óxido cúprico en una concentración de 0.5 - 9.3 g/l, en solución alcalina de hidróxido de sodio a una concentración de 25 - 100 g/l, bajo presión y temperatura de 120 - 250°C, muestran que este telururo puede ser disuelto en presencia de un oxidante, como

lo muestra la siguiente reacción:



La tasa de reacción se incrementa con la concentración del hidróxido de sodio y del oxidante.

Experimentos de lixiviación desarrollados en autoclave, de los desechos en solución acuosa de hidróxido de sodio, o potasio, por 2 - 3 días a una temperatura de 150 - 400°C y una presión parcial del oxígeno de 14 atm, muestran que todo el selenio contenido en los desechos es disuelto, mientras que el telurio queda remanente en el residuo. Durante la oxidación, es necesario mantener constante la presión del oxígeno en la autoclave. Con la solución que contiene al selenio disuelto, se procede a su recuperación, mientras que el residuo de los materiales asociados al telurio es sinterizado con sosa o tratado por cualquier otro método conocido.

En la práctica, el sinterizado seco es muy eficiente. Bajo las correctas condiciones de operación, éste nos da productos que contienen al telurio en forma de oxicompuestos de sodio, los cuales son necesarios para el subsecuente tratamiento acuoso (Chizikov et al, 1970).

Para el tratamiento alcalino de los materiales asociados al telurio, existen dos métodos:

- Tostación de cenizas con sosa.
- Autoclave alcalina

Tostación de cenizas con sosa.

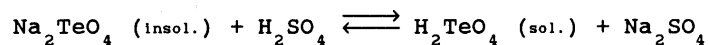
La tostación de cenizas con sosa, da como resultado la conversión del teluro a sus formas hexavalentes. Los desechos se mezclan perfectamente con carbonato de sodio y agua para formar una pasta. La pasta es extruida o peletizada, permitiendo su secado. Se debe tener el suficiente cuidado en la preparación de los extruidos o pelets, para asegurar que tengan la suficiente porosidad y así permitir el adecuado acceso de aire requerido para la oxidación.

La tostación ocurre a temperaturas entre 530 y 650°C. Durante ésta, no tiene lugar la volatización del teluro, pero la conversión a su forma hexavalente es completa.

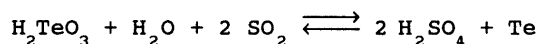
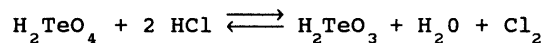
Los extruidos o pelets tostados, son lixiviados en agua. El selenio hexavalente, se disuelve como selenato de sodio. El telurato de sodio, es altamente insoluble en soluciones muy alcalinas y permanece en el residuo. La separación entre el selenio y el teluro es lenta lo cual permite la oxidación completa del teluro a su forma hexavalente.

La recuperación del teluro, se hace posterior a la del selenio. Esto se debe quizás, a que el contenido del teluro en los desechos es generalmente menor que el contenido de selenio.

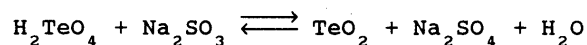
En el tratamiento para la recuperación del selenio del residuo de la lixiviación, con ácido sulfúrico diluido, da como resultado la conversión de telurato de sodio insoluble a ácido telúrico soluble, como lo muestra la siguiente reacción:



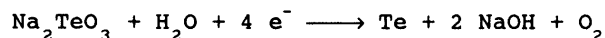
La reducción del ácido telúrico a telurio, se puede desarrollar por tratamiento con ácido clorhídrico y dióxido de azufre de manera análoga al selenio:



Pueden usarse reactivos menos agresivos y corrosivos para la conversión de la forma hexavalente a tetravalente. Bajo condiciones de acidez, el ácido telúrico se puede reducir al dióxido de telurio con sulfito de sodio.



La conversión a telurio metálico de la solución de telurito de sodio, se desarrolla mediante la disolución en hidróxido de sodio y electrólisis:

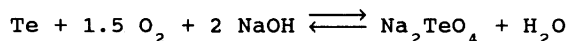


El álcali regenerado, se recicla a la etapa de disolución del dióxido de telurio (Hoffmann, 1989).

Autoclave alcalina.

Una gran variedad de métodos experimentales se han utilizado en la oxidación de los desechos, bajo presión, en soluciones alcalinas. Aunque se han estipulado diferentes condiciones para este proceso, generalmente se usa una temperatura

aproximada de 200°C para el hidróxido de sodio, en un rango de concentración del orden de 100 a 500 g/l, la presión parcial del oxígeno varía de 25 a 250 psig. El tiempo de reacción, es generalmente mayor de cuatro horas y en ocasiones puede extenderse hasta más de doce horas para obtener extracciones aceptables. La reacción se da de la siguiente manera:



La conversión del telurio a su forma hexavalente es completa. Esta total conversión, asegura su insolubilidad en el licor alcalino. Entre las ventajas más importantes del proceso de lixiviación alcalina a presión se encuentran: a) es un proceso desarrollado en un medio no corrosivo, b) no existen pérdidas por volatilidad de elementos como el selenio y c) se obtiene una aceptable recuperación del telurio.

Por otro lado, entre las principales desventajas se encuentran: a) un alto consumo de oxígeno, ya que éste no sólo se consume para la oxidación del telurio, sino que además en gran parte por el resto de elementos que constituyen los desechos, y b) el consumo de hidróxido de sodio es también muy elevado, ya que el sulfato de plomo en los desechos es convertido a plomo y la sílica presente en los lavados se convierte a silicato de sodio. Substancialmente, todos los sulfatos metálicos presentes en los desechos se convierten a sulfato de sodio y sus respectivos óxidos, hidróxidos o sales de sodio.

El método de autoclave alcalina además se utiliza en la tostación de cenizas con sosa, para asegurar la reducción de los compuestos hexavalentes del telurio (Hoffmann, 1989).

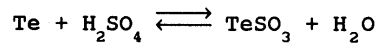
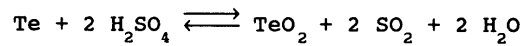
2.4.3.- Tratamiento ácido.

En el tratamiento ácido se cuenta con los siguientes métodos:

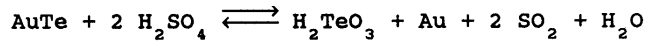
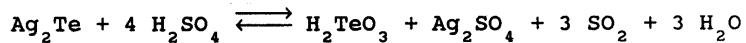
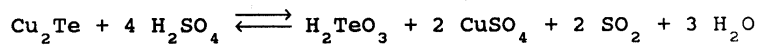
- Lixiviación directa con solventes ácidos
- Tostación oxidativa
- Tostación sulfatante

Lixiviación directa con solventes ácidos.

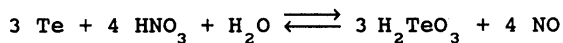
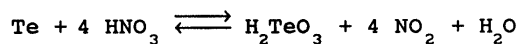
El método de acidificación directa de las materias primas, se lleva a cabo con un reactivo apropiado, generalmente una solución de ácido sulfúrico con o sin oxidante. Esto da como resultado que el telurio se oxide al ácido telurioso o telurico. Dependiendo de las condiciones de tratamiento, el telurio puede pasar a solución o quedar remanente en el residuo sólido. Entre los agentes oxidantes más usados están el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, clorato de potasio, cloruro o carbonato de calcio, dicromato de potasio, dióxido de manganeso, permanganato de potasio, ozono y cloro. El reactivo más común es la solución de ácido sulfúrico. Las reacciones del telurio elemental en ácido sulfúrico en ausencia de oxidante, son las siguientes:



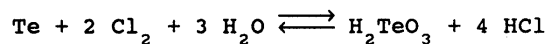
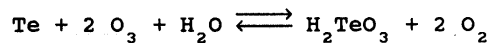
La acción del ácido sulfúrico, sobre los telurios de cobre, plata y oro se muestra a continuación:



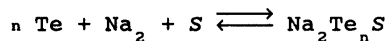
Las reacciones de oxidación con el ácido nítrico son:



Además, se usa el método de burbujeo de ozono o cloro a través de una suspensión acuosa de los materiales asociados al telurio. Las reacciones son las siguientes:



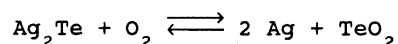
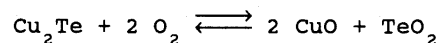
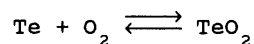
Soluciones salinas de sodio, pueden utilizarse como solventes del telurio elemental, de acuerdo con la siguiente reacción:



En la lixiviación ácida directa, la concentración de los reactivos debe ser lo suficientemente alta, para asegurar la más completa disolución del telurio.

Tostación oxidativa

La tostación del telurio contenido en productos (como desechos anódicos, desechos de las industrias de ácido sulfúrico, pulpa y papel), se lleva a cabo de 600°C a 800°C ó de 400°C a 500°C. Esta se acompaña por la oxidación del telurio que contienen los desechos:



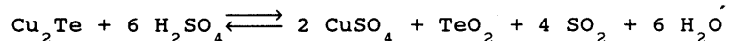
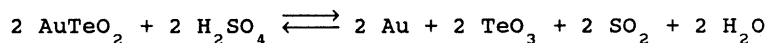
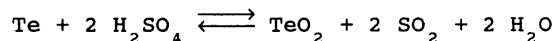
La oxidación de los telururos es más lenta que la de los selenuros, y los calcinados contienen mucho más telurio insoluble. El telurio se extrae de estos calcinados mediante un tratamiento con ácido, el cual generalmente es ácido clorhídrico.

La tostación oxidativa, se lleva a cabo con los desechos de las industrias de ácido sulfúrico, pulpa y papel; mientras que los desechos anódicos son la mayoría de las veces procesados por tostación sulfatante (Songina, 1970).

Tostación sulfatante.

La tostación sulfatante se emplea en el procesamiento de desechos anódicos y otros productos polimetálicos tales como los polvos de la industria de plomo, de los cuales elementos valiosos como el oro, plata, zinc, cadmio, talio, indio, etc, pueden ser totalmente extraídos de esta manera. Los desechos

anódicos son mezclados con la cantidad requerida de ácido sulfúrico y la mezcla se calienta de 150 a 300°C, cuando los metales se convierten a sulfatos, el telurio se oxida a TeO₂ y TeO₃:



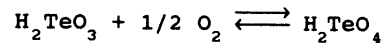
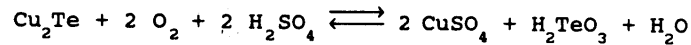
Una vez que se completa el proceso de sulfatación, el calcinado sulfatado se tuesta a una temperatura de entre 400°C y 500°C en la cual se forma TeO₂ como resultado de la descomposición del TeO₃, éste queda remanente en el producto sulfatado del cual el telurio se extrae posteriormente (Songina, 1970).

El telurio puede recuperarse del producto sulfatado mediante lixiviación con ácido clorhídrico, el cual disuelve tanto al telurio hexavalente como al tetravalente. Sin embargo, este proceso no se recomienda por dos razones: La primera se debe a que el resultado de la lixiviación con el ácido clorhídrico, convierte toda la plata a cloruro de plata altamente insoluble, lo cual hace más difícil la subsecuente recuperación de la plata. La segunda inconveniencia de este proceso, consiste en que el ácido clorhídrico puede oxidarse en presencia de cualquier especie de telurio hexavalente, con esto se produce cloro, el cual solubiliza al oro presente en los desechos. Esto da lugar a problemas substanciales en la separación del oro y telurio.

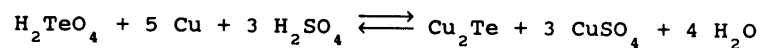
La lixiviación alcalina del producto sulfatado, proporciona buenos resultados en la solubilización del telurito de sodio. Sin embargo, esto da lugar a una extracción posterior del telurio únicamente del 60% - 80%, debido a la formación de una gran variedad de compuestos, los cuales están en solución. Hasta aquí, ninguna de las dos lixivitaciones, tanto ácida como alcalina, han dado resultados satisfactorios en la recuperación del telurio sin crear complicaciones posteriores. Por las razones antes mencionadas, se recomienda llevar a cabo la separación del telurio de los desechos de los procesos de sulfatación y cloración húmeda, antes de realizar la separación del selenio de los mismos, este proceso se conoce como de-telurización (Hoffmann, 1989).

El proceso de de-telurización se lleva a cabo de la siguiente manera. El objetivo en el tratamiento de los desechos para la recuperación de los metales raros y preciosos, es por lo general la separación del contenido de cobre. El cobre elemental en los desechos proviene de dos fuentes: fragmentos de ánodo, los cuales son desalojados durante el proceso de refinación y del óxido cuproso presente en el ánodo, el cual reacciona con ácido sulfúrico en la refinación electrolítica para producir sulfato cúprico y polvo de cobre finamente dividido, éste se presenta en una capa de los desechos. Entre 80 y 90% de este cobre puede removerse de los desechos por procesos de lixiviación, usando un tanque electrolítico caliente. Sin embargo, el uso de temperaturas y presiones de oxígeno alcanzadas en la autoclave, 120°C y 50 psig, permiten la extracción del 100% del cobre y además, de todo el telurio presente. Como el selenio y los selenuros intermetálicos presentan una mayor resistencia a la oxidación, éstos quedan remanentes en el residuo de la lixiviación. El telurio soluble se puede encontrar en ambas

formas, teravalente y hexavalente. La proporción del telurio hexavalente aumenta con el incremento de la presión del oxígeno, acidez y temperatura. Las principales reacciones se presentan a continuación:



El telurio, se recupera de la solución por cementación con cobre, a elevada temperatura (mayores de 90°C), como se muestra a continuación:



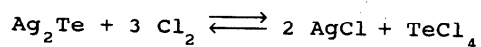
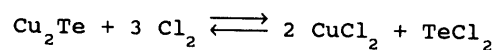
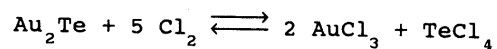
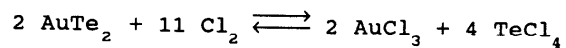
Sin embargo, una inspección de las ecuaciones arriba mostradas, nos indican que se ha regresado al lugar de donde se inició, en efecto, el telurio se ha extraído y separado en una forma comparativamente pura, la cual está disponible para su procesamiento a telurio elemental de pureza comercial, mediante lixiviación alcalina y electrodeposición (Hoffmann, 1989).

Procesos de cloración

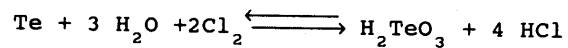
Se han desarrollado dos procesos de cloración para el tratamiento de los desechos: uno de ellos acuoso (húmedo) y el otro a elevada temperatura (seco). Los procesos de cloración seca, no se han desarrollado tanto como los procesos de cloración húmeda, debido a dificultades como control de temperatura, separación de los cloruros volátiles del telurio de los elementos como el oro y el platino y pérdidas de porosidad en

la cama de cloración, como consecuencia de la fusión del cloruro de plata. En particular, problemas asociados con la transferencia de calor por encima de la cama, debido a los bajos puntos de fusión, son el principal obstáculo para la industrialización de estos procesos (Hoffmann, 1989).

El método de cloración seca usa la acción de cloro sobre materiales calentados. Las reacciones son las siguientes:



En el método de cloración húmeda, el cloro se pasa en forma gaseosa a través de una suspensión en agua de partículas que contienen telurio y telururos. El telurio se disuelve como ácido teluroso, como lo representa la siguiente reacción:



El grado de extracción del telurio, depende del grado de alimentación de cloro, además del tiempo de cloración, el cual, al incrementarse, aumenta el nivel de extracción (Chizicov et al, 1970).

2.5.- Preparación y refinación de telururos.

El telurio con una pureza alrededor del 99.5% se ha utilizado comercialmente por muchos años. El creciente interés de compuestos de telurio, debido a sus aplicaciones termoeléctricas, ha originado la necesidad de un producto con un alto grado de pureza.

Los telururos pueden prepararse por diferentes métodos, los cuales están determinados por las propiedades físicas y químicas de los materiales iniciales asociados al telurio y de los productos sintetizados.

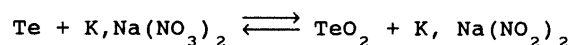
Las propiedades de mayor importancia para la refinación del telurio, son las siguientes:

- El punto de fusión es de 452°C.
- El punto de evaporación a 760 mm de Hg es 990.1°C.
- El telurio sólido es débil y quebradizo.
- El telurio fundido disuelve apreciables cantidades de oxígeno
- El telurio se encuentra entre los elementos menos reactivos, llegando a ser un poco más noble que el cobre.

La combinación de bajos puntos de fusión, solubilidad del oxígeno en el líquido y lo poco reactivo, permite que la refinación se desarrolle por una simple fusión en aire y separación de la escoria y óxidos sólidos de la superficie del fundido (Jennigs, 1966).

Los procesos de recuperación de telurio, generalmente producen un material el cual contienen pequeñas cantidades de selenio.

Generalmente la separación de selenio del telurio se lleva a cabo por destilación, debido a la gran diferencia de volatilidad del selenio comparado con el telurio. Las ventajas de la destilación son la simplicidad y la ausencia de problemas de emisión, si permanece bajo vacío debidamente secado y con material libre de ácido. Sin embargo, la separación completa de selenio del telurio no puede llevarse a cabo, ya que aparece un punto azeotrópico con alrededor de 1 a 2 % de selenio. Una purificación simple y muy efectiva, puede realizarse por un flujo de selenio fundido alrededor de 300°C con una mezcla eutéctica de nitrato de sodio y potasio. A 300°C, el selenio no reacciona significativamente con la mezcla de nitrato de potasio; sin embargo el telurio así como muchas otras impurezas metálicas, se oxidan y pasan a formar parte del fundido, de acuerdo con la siguiente reacción:

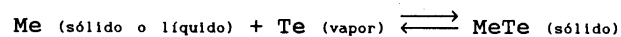


La purificación de telurio del selenio, se desarrolla mejor usando el óxido en vez del metal. La disolución del dióxido de telurio en ácido clorhídrico, para altas concentraciones de telurio, antecede a una gasificación lenta con dióxido de azufre, lo cual da lugar a una reducción y precipitación preferencial del selenio. Una pequeña cantidad de telurio, puede agregarse para co-precipitar con el selenio y asegurar así la completa separación de este último (Hoffmann, 1989).

En la práctica, los métodos de preparación incluyen fusión directa de los elementos, absorción del telurio de la fase vapor, recuperación a partir de soluciones salinas y metales fundidos y por electrólisis.

El método de fusión directa, se usa cuando los elementos tienen una baja presión de vapor. Este método es relativamente fácil, pero se debe tener cuidado en la selección del recipiente, en el que se llevará a cabo la fundición. Este no debe reaccionar con los materiales iniciales y productos finales, además, no debe humedecerse por los telururos resultantes. Las cantidades estequiométricas de los reactivos, se mezclan y se colocan en un bulbo de vidrio de borosilicato o cuarzo fundido, el cual se evacúa y posteriormente se llena con gas inerte. La síntesis de telururo con elementos de alto punto de ebullición, puede llevarse a cabo en vacío.

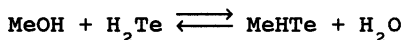
Los telururos pueden prepararse por reacción del vapor del telururo con un metal sólido o líquido:



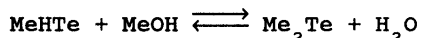
El aparato para la preparación de telururos por absorción está hecho de cuarzo fundido.

La síntesis de telururos en fase vapor, requiere de un cuidadoso control de la estabilización de la temperatura. Esta distribución de temperatura es conveniente para mantener la presión de vapor dentro del reactor y la composición de la alimentación.

Pueden usarse soluciones salinas acuosas para la preparación de telururos de los álcalis y metales pesados. Los telururos alcali-metálicos, se forman por el tratamiento de cualquier hidróxido metálico del grupo I con telururo de hidrógeno. La reacción ocurre en dos etapas. En la primera se forman hidrotelururos según la reacción siguiente:

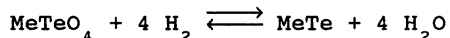


La segunda etapa consiste, en un tratamiento del hidrotelururo resultante con un álcali concentrado, para obtener un telururo de acuerdo con la reacción siguiente:



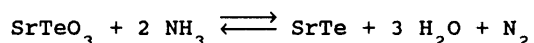
Los teluros alcalimetálicos, son higroscópicos. Se cristalizan rápidamente de la solución concentrada, y forman grandes cristales, los cuales contienen varias moléculas de agua de cristalización. Este método no puede usarse en la preparación de telururos de los metales alcalinotérreos, debido a la formación de sales ácidas, las cuales contienen una gran cantidad de agua de cristalización.

La preparación de telururos a partir de metales fundidos, se lleva a cabo por reducción de compuestos del telurio con hidrógeno o carbón. Por ejemplo, el telururo cuproso se obtiene por reducción del telurato con carbón. Los telururos de álcalis, alcalinotérreos y metales pesados, pueden prepararse por reducción de los teluratos en una corriente de hidrógeno, de acuerdo con la siguiente ecuación general:



La temperatura de reacción, depende del compuesto a reducir. Por ejemplo, la temperatura de reacción del telurato de sodio es de 400°C - 500°C , la del telurato de estroncio es de 600°C y la del telurato de bario de 500°C .

Los telururos y algunos elementos, pueden prepararse por reducción de los teluritos con amoníaco. Esta reacción requiere temperaturas más altas que la reducción con hidrógeno. La reducción con amoníaco puede representarse por la reacción siguiente:



El agente reductor es el mismo hidrógeno, ya que el amoníaco expuesto a altas temperaturas, se descompone en hidrógeno y nitrógeno (Chizicov et al, 1970).

Los métodos electroquímicos constituyen otra manera de preparación de los telururos, los cuales están basados en la electrólisis de sulfato de sodio. El cátodo es de telurio y el ánodo de otros metales, tales como cobre o níquel a partir de los cuales el telururo es preparado.

En la preparación del telururo de zinc y cadmio, el ánodo puede ser una hoja de zinc y el cátodo una aleación de telurio y platino, el electrolito puede ser ácido nítrico o sulfúrico. Por otra parte en la preparación del telururo de cadmio, el electrolito puede ser sulfato de sodio o nitrato de potasio (Chizicov et al, 1970).

Mientras que el proceso de electrodeposición para la recuperación del telurio ha estado en operación por varios años (Bridgstock et al, 1960), se han usado a la par procesos comparables de electrólisis ácida. Mathers y Turner (1928) utilizaron ánodos de telurio en varios medios ácidos, usando cátodos de platino o plomo (Jennigs, 1966).

El método de vacío se usa cuando el telurio se encuentra en la forma de politeluros con otros elementos. Aquí se tienen los elementos de tierras raras, desde el lantano hasta el gadoliteo, compuestos del tipo Me_2Te_3 o Me_3Te_4 . La disociación térmica de estos compuestos arriba de $1600^{\circ}C$, elimina algo de telurio con la formación de $MeTe$.

Con este método se obtienen productos no uniformes. Cuando la composición de tales productos del telurio no es estequiométrica, el tratamiento a vacío ayuda a su homogenización. Esto es mejor para la fundición de los telurios sintetizados.

Los métodos de refinación de telurios son los siguientes:

- Refinación por zona de cristalización
- Refinación por extracción con metal líquido

La refinación por zona de cristalización, presenta diferentes características cuando uno o ambos componentes son volátiles a una temperatura particular. Si los componentes volatizan a diferentes grados durante la zona de fundición, la composición del material inicial cambia inevitablemente y repercute en la estequiometría.

La purificación de telurios de un gran número de impurezas, las cuales pueden ser activadas eléctrica y ópticamente, se basa en la distribución de estas impurezas entre el telurio sólido y el componente líquido. Por ejemplo, telurio de zinc y zinc, telurio de cadmio y cadmio, telurio de mercurio y mercurio. Los cristales de los telurios son colocados en un recipiente de cuarzo, con un metal fundente y se calienta por

varios días a una temperatura de 2/3 de la temperatura de fusión. Bajo estas condiciones, algunas impurezas son transferidas desde el telurio sólido hacia el metal líquido extractante.

2.6.- Usos

Una gran cantidad de la producción del telurio, se usa en la industria de los semiconductores, manufactura de instrumentos, la industria química y metalúrgica.

El telurio pulverizado, se usa en la manufactura del caucho para acelerar la vulcanización e incrementar con esto su resistencia.

El telurio se usa en la manufactura de tuberías y protección para cables eléctricos. La adición del 1 % de telurio al cobre, le confiere mayor maquinabilidad, así como propiedades térmicas y eléctricas. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de telurio en los metales, aumenta la dureza y la resistencia a la corrosión.

El telurio mejora las propiedades del carbón, en aleaciones con acero. Cuando es añadido en pequeñas cantidades, éste incrementa el grado de enfriamiento en el acero. El telurio es un carburo estabilizador en el acero, ya que agregado en pequeñas cantidades, acelera la grafitación. La adición de 0.003 % de telurio agregado en el acero, incrementa el esfuerzo a la tensión de 22 a 26.3 kg/mm².

Los óxidos de telurio, teluritos y teluratos, se usan en la manufactura del vidrio. Los teluritos de sodio y potasio poseen propiedades vitreas. Mediante fusión de tetracloruros

de alcalimetales y del bario, dan lugar a vidrios incoloros y transparentes. Estos vidrios, tienen más altos coeficientes de refracción que el vidrio de silicato correspondiente. Por ejemplo, un vidrio con fórmula $BaO.5TeO_2$, tiene un coeficiente lineal de expansión térmica de 19×10^{-6} unidades y se deforma a una temperatura de $325^{\circ}C$, las cuales son diferentes a las constantes del vidrio ordinario, además, también se mejoran propiedades como permeabilidad eléctrica, índice de refracción, coeficiente de expansión, etc.

Los compuestos del telurio, además de usarse como aleaciones en los componentes de vidrio, son también usados como colorantes de los mismos, ya que le proporcionan un color café a estos vidrios o cristales.

Algunos isótopos del telurio, se usan en medicina y en el tratamiento de enfermedades de la glándula tiroides.

En resumen, una de las mayores fuentes de consumo de telurio, es la industria de los semiconductores y la electrónica. Varios telururos se usan en la manufactura de las células termoeléctricas fotoreceptivas de los semiconductores, unidades de datos, filtros y otros usos diversos en automatización, radioelectrónica y control remoto (Chizikov et al, 1970).