



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

EFFECTO DE LA TEMPERATURA, INTENSIDAD DE CORRIENTE Y pH SOBRE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE SELENIO A PARTIR DE SOLUCIONES OBTENIDAS EN EL PROCESAMIENTO DE LODOS ANÓDICOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

JESUS RUBEN QUINTANA ANGUAMEA

DIRECTOR: VICTOR MANUEL SANCHEZ CORRALES

Hermosillo, Sonora

Octubre, 2018

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

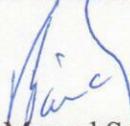
Jesús Rubén Quintana Anguamea

Nombre del Tesista

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

08/06/2018

Fecha

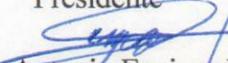

Dr. Victor Manuel Sanchez Corrales.

(Nombre del sinodal)

Presidente

08/06/2018

Fecha

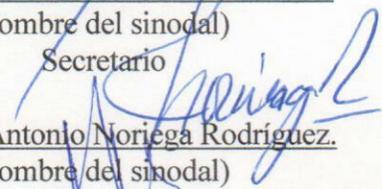

Dr. Martín Antonio Encinas Romero.

(Nombre del sinodal)

Secretario

08/06/2018

Fecha

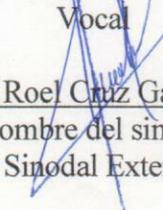

Dr. Juan Antonio Noriega Rodríguez.

(Nombre del sinodal)

Vocal

08/06/2018

Fecha


Dr. Roel Cruz Gaona.

(Nombre del sinodal)

Sinodal Externo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química

AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

14 de junio de 2018

Por la presente se hace constar que el estudiante: **JESUS RUBEN QUINTANA ANGUAMEA**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.

DR. ABRAHAM ROGELIO MARTIN GARCIA
COORDINADOR



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

POSGRADO EN
CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA:
INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó mediante un diseño de experimentos el efecto de la temperatura, intensidad de corriente y pH sobre la Electrodeposición del Selenio a partir de Soluciones Obtenidas de la Fundición de Lodos Anódicos de la planta Mexicana de Cobre S. A. de C. V.

Para el proceso de electrodeposición se utilizó una celda experimental a nivel laboratorio de policarbonato, constituida por un cátodo y dos ánodos, de acero inoxidable. Se aplicó un diseño factorial 3^3 , variando la temperatura en valores de 65°C, 70°C y 75°C, el efecto del pH también se evaluó en tres niveles, 3, 4 y 5.13, este fue ajustado utilizando ácido sulfúrico concentrado, y las intensidades de corriente utilizadas fueron, 64, 80, y 100 mA.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que se puede obtener selenio a través del proceso de electrodeposición, esto a través del control principalmente del pH y la intensidad de corriente.

ABSTRACT

The effect of pH, current intensity and temperature on the amount of metal deposited and the current efficiency was evaluated to determine the ideal conditions in the recovery of Selenium by electrorefining using a sample obtained from the precious metal recovery process of the company Mexicana de Cobre S. A. de C. V.

An experimental cell of polycarbonate, at laboratory level, constituted by a cathode and two stainless steel anodes were used. A 3³ factorial design was applied it varying the temperature (60, 70 and 75) °C, the pH effect was also evaluated at three levels (3, 4 and 5.13), adjusted with concentrated sulfuric acid, and currents intensities used were 64, 80, and 100 mA.

The results obtained in this work indicate that, by using an adequate control of pH and current intensity, electrodeposition is a suitable technique for Selenium recovery.

DEDICATORIA

“Dedico este trabajo especialmente a mi esposa quien me ha dado la dicha y la oportunidad de criar juntos a una preciosa damita a la que amo con todo mi corazón y a mis padres por todos sus consejos, comprensión y amor”.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	V
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	X
AGRADECIMIENTOS	XI
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivo General	2
1.3 Objetivos Específicos	2
CAPÍTULO 2.....	3
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Generalidades.....	3
2.1.1 Características del selenio	3
2.1.2 Electrodeposición de metales	4
2.2 Sistema Selenio-Agua	5
CAPITULO 3.....	9
MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1 Materiales.....	9
3.1.1 Soluciones	9
3.1.2 Equipos	15
3.2. Análisis Químicos	15
3.3. Procedimiento experimental	16
3.4. Diseño de Experimentos	19
3.4.1 Modelo matemático	20
3.4.2 Estimación de los parámetros del modelo	21
3.4.3 Descomposición de la variabilidad.	22

3.4.2 Análisis estadísticos.....	25
CAPITULO 4.....	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
4.1 Análisis químico de la solución.	26
4.2. Efecto del pH, intensidad de corriente y temperatura sobre la cantidad de metal depositado .	29
4.3. Efecto del pH, intensidad y temperatura sobre la eficiencia de uso de corriente	34
CAPÍTULO 5.....	41
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo del dispositivo para la electrodeposición de metales. Elaboración propia	4
Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema Se-H ₂ O a 25°C [Se]= 10 – 10mol/l. Pourbaix (1974).	5
Figura 3. Diagrama de flujo general del proceso de producción de metales preciosos, Mexicana de Cobre, S. A. de C. V.	11
Figura 4. Diagrama que muestra el sistema de manejo de gases y recuperación de selenio ...	13
Figura 5. Diagrama que muestra la etapa de lixiviación de selenio	14
Figura 6. Diagrama de Flujo. Elaboración propia.....	18
Figura 7. Efectos del pH, densidad de corriente y la temperatura, sobre el peso depositado...	30
Figura 8. Superficie de respuesta del efecto del pH y la temperatura, sobre la cantidad de metal depositado.....	31
Figura 9. Superficie de respuesta del efecto de la intensidad de corriente y la temperatura, sobre la cantidad de metal depositado	32
Figura 10. Superficie de respuesta de los efectos del pH, intensidad de corriente, sobre la cantidad de metal depositado.....	33
Figura 11. Grafica comparativa entre el peso real obtenido por experimentación y el peso que predice el modelo estadístico	34
Figura 12. Prueba de efectos sobre la eficiencia de corriente.....	36
Figura 13. Grafica del modelo de regresión ajustado a los valores experimentales	37
Figura 14. Superficie de respuesta del efecto pH e intensidad de corriente sobre la eficiencia de uso de corriente.	38
Figura 15. Superficie de respuesta del efecto de pH y temperatura sobre la eficiencia de uso de corriente.	39
Figura 16. Superficie de respuesta del efecto de la intensidad de corriente y temperatura sobre la eficiencia de uso de corriente.	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros a estimar en el modelo matemático. Fuente: Lara (2000)	21
Tabla 2. ANOVA: Modelo factorial con tres factores (sin replicación). Lara (2000).	25
Tabla 3. Análisis químico de la solución de lixiviación. (Rodríguez, 2003)	26
Tabla 4. Resultados Experimentales	27
Tabla 5. Anova para el peso de metal depositado	29
Tabla 6. Análisis estadístico correspondiente a eficiencia de corriente	35

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente al Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales y al Dr. Juan Antonio Noriega Rodríguez por toda su paciencia, apoyo y colaboración que me brindaron en todo el tiempo que me llevo finalizar este trabajo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El selenio se puede obtener como subproducto del proceso de recuperación de metales preciosos, a partir de los lodos para la refinación electrolítica de cobre. El selenio se utiliza en diferentes procesos dentro de los cuales está la manufacturación de componentes fotoeléctricos además de vidrio, como producto químico y pigmento. Otros usos del selenio incluyen el agregado a la aleación del acero, a los lubricantes (aumentando la manipulación del acero inoxidable), a la goma (aumentando la resistencia al calor), a las medicinas, cosméticos y a los suelos o en aerosoles para el follaje en la agricultura (Acosta, 2007).

La recuperación de selenio inicia a partir de los lodos anódicos que se acumulan en las celdas electrolíticas durante la refinación del cobre (U.S. Geological, 2018). Estos lodos anódicos normalmente contienen oro, plata, cobre, níquel, selenio y telurio (Swinbourne, Barbante y Sheeran, 1998). Los lodos se someten a operaciones pirometalúrgicas tales como fundición, conversión y refinación para recuperar los metales. En la etapa de refinación, que corresponde a la purificación del doré, el selenio es oxidado y volatilizado como dióxido de selenio (SeO_2). Este último se captura como ácido selenioso (H_2SeO_3) en un lavador de gases (Robles, Sánchez y Castillón, 2012).

1.1 Justificación

Debido a la importancia de la pureza del selenio que se requiere en las diferentes ramas de la industria, y dado que el proceso actual para su obtención llevado a cabo en la planta Mexicana de Cobre S.A. de C.V. requiere el uso de SO_2 como gas reductor, mismo que presenta altos costos y poca selectividad, se han estado evaluando métodos electroquímicos como una forma alternativa para la obtención de selenio elemental. En este trabajo se establecen los parámetros a considerar para la obtención de Selenio por electrodeposición a partir de soluciones obtenidas en el proceso de fundición de lodos anódicos utilizando el diseño de experimentos para evaluar el efecto de la temperatura, intensidad de corriente y pH como variables de interés.

1.2 Objetivo General

Evaluar mediante un diseño de experimentos el Efecto de la temperatura, intensidad de Corriente y pH sobre la Electrodeposición de Selenio a partir de Soluciones Obtenidas en el proceso de Fundición de Lodos Anódicos, con el fin de establecer los parámetros adecuados que permitan de manera optimizada y eficiente la recuperación de selenio.

1.3 Objetivos Específicos

- Establecer un diseño de experimentos apropiado para el estudio de electrodeposición de selenio a nivel laboratorio utilizando una solución obtenida a partir del proceso de fundición de lodos anódicos de la planta Mexicana de Cobre S.A. de C.V.
- Evaluar el efecto de la temperatura, intensidad de corriente y pH , así como sus interacciones, sobre la eficiencia de corriente y peso de metal depositado.
- Obtener un modelo de regresión para estimar las respuestas en función de las variables estudiadas.
- Obtener las condiciones más apropiadas para la electrodeposición de selenio.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades

2.1.1 Características del selenio

El selenio es un elemento químico representado por el símbolo Se, cuyo número atómico es el 34 y su respectiva masa atómica es de 78.96, dicho elemento fue descubierto en 1817 por Jöns Jakob Berzelius quien lo encontró como un subproducto de la producción de ácido sulfúrico (New medical, 2014). Según Acosta (2007) el selenio (Se) ocupa el sexagésimo noveno lugar en el orden de abundancia de los elementos, por lo tanto, es un elemento bastante escaso ya que su contenido en la corteza terrestre es de apenas 0.09 ppm.

El selenio se puede obtener como un producto secundario de los procesos electrolíticos de las refineries de cobre. Asimismo, el selenio es un metaloide que esta químicamente relacionado con el azufre y el telurio, (News medical, 2014); puede formar con el hidrógeno y el oxígeno los mismos compuestos que el azufre (H_2SeO_4), (H_2SeO_3) (H_2Se , SeO_2) (Acosta, 2007). Su producción mundial en los últimos dos años se ha calculado entre 3300 toneladas de las cuales casi en su totalidad son provenientes del procesamiento de los lodos anódicos de la refinación electrolítica del cobre (U.S. Geological, 2018).

Los principales usos del selenio son en la industria del vidrio como decolorante 25%, en la electrónica en células fotoeléctricas 10%, semiconductores y rectificadores, en productos químicos y pigmentos como aditivo, en plásticos y cerámicos 10%, en la agricultura 10%, en la metalurgia 40% en aleaciones, otros usos 5% (U.S. Geological, 2018).

2.1.2 Electrodeposición de metales

De acuerdo con lo expuesto por Julve (2008) la electrodeposición de metales se basa de manera general en la descarga de un metal sobre un electrodo llamado cátodo, en contacto con una disolución-electrolito conteniendo iones de ese metal, por el paso de la corriente eléctrica continua, al mismo tiempo que en otro electrodo denominado ánodo se produce la parcial disolución del metal.

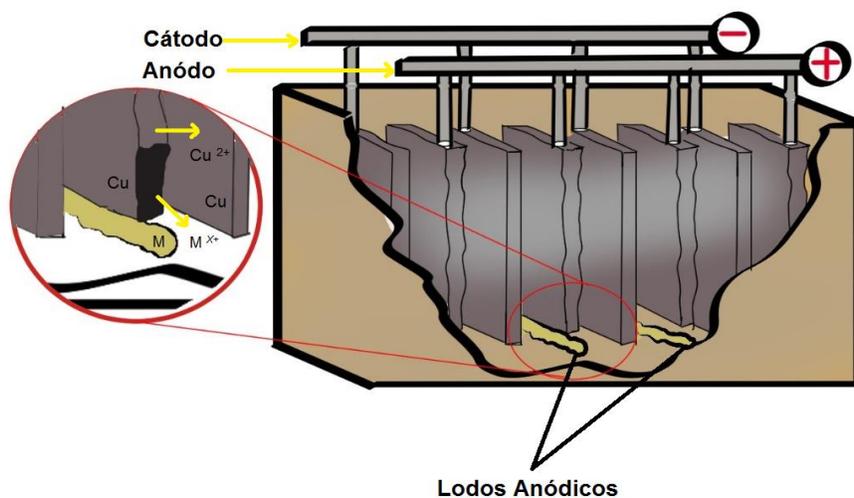


Figura 1. Esquema ilustrativo del dispositivo para la electrodeposición de metales. Elaboración propia

La electrodeposición de metales y aleaciones implica el conocimiento de una serie de disciplinas complejas, como la electroquímica, la mecánica, la metalurgia y la ingeniería (Julve, 2009). Posiblemente porque es uno de los procesos más complejos conocidos, debido a que intervienen un gran número de fenómenos y variables en el proceso (Díaz del castillo, 2008); entre las cuales se destacan la intensidad de corriente, la temperatura, el pH, la composición del electrolito (iones metálicos, electrolito soporte, disolvente...), la

presencia de aditivos, la agitación del electrolito, la disposición y estado superficial de los electrodos y otros parámetros adicionales (Dini, 1993).

2.2 Sistema Selenio-Agua

En la figura 2 se presenta un diagrama Eh-pH para el sistema Se-H₂O a 25°C (Pourbaix, 1974). En este diagrama de Pourbaix se presentan las diferentes zonas de estabilidad de las distintas especies del Selenio bajo condiciones de potencial y pH distintos. Dicha información muestra las zonas de estabilidad termodinámicamente hablando, pero no ofrecen datos de la cinética de la formación de las especies.

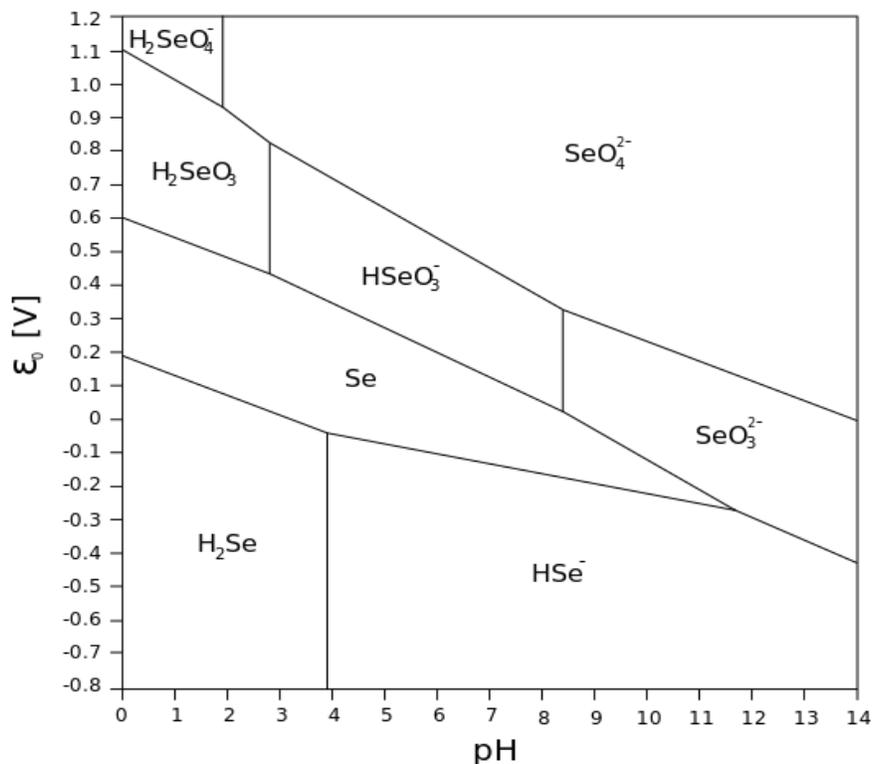


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema Se-H₂O a 25°C [Se]= 10⁻¹⁰ mol/l. Pourbaix (1974).

La electroquímica del selenio está bajo una profunda investigación y los documentos relacionados con este tema cada vez más están apareciendo en literatura por la utilidad que tiene en muchas ramas de la industria.

Los métodos electroquímicos son comúnmente utilizados en la industria para depositar el metal y sus aleaciones, pero este proceso no es muy utilizado en la deposición de delgadas películas semiconductoras, esto debido a los mecanismos complicados de los procesos de deposición ya que los diferentes estados de oxidación del selenio lo hacen altamente reactivo lo cual dificulta su interacción con los sustratos durante el proceso de deposición.

Kowalik (2014) realizó un estudio comparativo para la electrodeposición del selenio utilizando electrodos de diferentes materiales: Oro, Plata y Cobre en una solución de Ácido Sulfúrico. Con este estudio pudo notar un comportamiento característico que se registra con el electrodo de cobre, donde la deposición de selenio por diferentes mecanismos continúa durante el escaneado en la dirección positiva. El proceso de deposición se produce intensivamente, opuesto a los electrodos de plata y oro. Probablemente está relacionado con la alta reactividad de electrodo de cobre en comparación con oro y plata, y una posible difusión de selenio en el sustrato y la formación de sulfuros de cobre.

Solaliendres, et al. (2008) investigaron en detalle la disolución y electrodeposición de Selenio, especialmente la formación de la especie H_2Se utilizando un electrodo de Oro (Au) en un medio de $HClO_4$. Haciendo uso de RRDE pudieron demostrar la formación de H_2Se durante la electrodeposición de Selenio en el disco a altos potenciales catódicos (De -0,30 a -0,55 V vs Ag / AgCl). El Se (II-) fue colectado en el anillo como Se (0), de acuerdo con la reacción de la ecuación $H_2Se \rightarrow Se(0) + 2H^+ + 2e^-$.

Lister y Stickney (1996) realizaron varios estudios para proporcionar una comprensión de las estructuras y composiciones a nivel atómico que se forman bajo diversas condiciones electroquímicas en la electrodeposición del Selenio en Oro (Au (111) y Au (110)) lo cual les permitió clasificar las diferentes estructuras de Selenio. Los resultados obtenidos serían utilizados para el estudio y entendimiento del desarrollo de los semiconductores.

Hisamoto y Sadoway (1993) estudiaron el mecanismo de electrodeposición del Selenio elemental en un sustrato de Oro en Ácido Clorhídrico (HCl) líquido a temperaturas entre -85°C y -105°C , con lo cual presentaron evidencia para la primera observación reportada de control de morfología mediada térmicamente en el contexto de deposición electroquímica. En otras palabras, pudieron controlar la morfología del depósito sin colocar aditivos químicos al electrolito, solo controlando la temperatura.

Kowalik y Fitzner (2009) realizaron un análisis del mecanismo de electrodeposición del Selenio, Zinc y la fase de Seleniuro de Zinc (ZnSe) fue estudiada con técnicas electroquímicas con las cuales encontraron que la deposición depende fuertemente del potencial aplicado. La deposición de Selenio puro a 0V y la eficiencia de electrodeposición, utilizando un Electrodo de calomel saturado (SCE), decrecen debido a la formación de H_2Se e hidrógeno cuando se alcanza potencial negativo.

Cattarin, Furlanetto y Musiani (1996), realizaron un estudio sobre la electrodeposición catódica de Selenio en Electrodo de Titanio del cual pudieron encontrar que dicha electrodeposición ocurre a través de dos rutas de reacción diferentes en dos regiones de potencial diferentes como en otros sustratos, pero además exhibe algunas características no observadas con diferentes materiales de cátodo.

La deposición a potenciales menos negativos (Presumiblemente ocurre vía reducción de cuatro electrones) conduce a una limitación de espesor que varía entre 25 nm y algunos micrómetros, dependiendo de las variables experimentales, concluyen que los resultados no son suficientes para aclarar porque los cátodos de Titanio conducen un comportamiento electroquímico peculiar no observado en cátodos de otros materiales, pero confirma los informes anteriores de una fuerte sensibilidad de las propiedades de las capas de Selenio electro depositado en los cátodos de otros materiales utilizados en esta investigación.

Aal, et al. (2012) realizaron un estudio sobre la electrodeposición de Selenio de 1-etil-3-metil-imidazolio trifluorometilsulfonato a partir de H_2SeO_3 a temperatura ambiente y temperaturas elevadas en sustratos de oro y cobre. En los resultados que obtuvieron pudieron observar la deposición de una película rojiza de Se con fases amorfas, monoclinicas, rombohedrales y hexagonales en oro a temperatura ambiente, mientras que las fases rombohedrales y hexagonales crecieron a temperaturas de 90-110°C.

En este estudio también se pudo observar la reactividad de los electrodos de Cobre los cuales causan la formación de películas de CuSe a temperatura ambiente y películas de CuSe₂ a temperaturas de 70°C durante la deposición del Selenio. También pudieron observar que los resultados difieren de estudios realizados previamente, con lo cual concluyen que el catión (1-etil-3-metil-imidazolio trifluorometilsulfonato) puede tener cierta influencia en la deposición del Selenio.

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

3.1.1 Soluciones

La empresa Mexicana de Cobre S.A. de C.V. cuenta con un proceso de Electrorefinación para producir cobre de alta pureza, partiendo de ánodos de cobre impuro. En el proceso, una porción de algunas de las impurezas presentes en el ánodo se disuelven durante la electrorefinación y se concentran en el electrolito, el cual es purgado periódicamente.

Por otra parte, cuando el cobre de los ánodos se disuelve, los elementos que son insolubles durante la electrorefinación se acumulan como lodos anódicos en la superficie corroída de los ánodos y en el fondo de las celdas electrolíticas; Estos lodos anódicos son la materia prima en el proceso de producción de metales preciosos.

Los lodos anódicos generalmente están constituidos en su mayor parte por:

- Seleniuros de cobre y plata
- Sulfato de plomo
- Sulfato de cobre
- Cobre metálico

- Arseniato de antimonio
- Arseniato de bismuto
- Óxidos complejos de de plomo, arsénico, antimonio, bismuto y níquel.
- Arseniato de cobre
- Arseniato de estaño
- Silica
- Barita
- Oro
- Otros.

La figura 3 muestra el diagrama de flujo general del proceso de producción de metales preciosos, Mexicana de Cobre, S. A. de C. V. El diagrama también muestra los pasos que siguen los gases que se liberan durante el proceso de fundición, los cuales son recuperados y lixiviados hasta obtener el Selenio que posteriormente será comercializado.

Fusión de lodos anódicos. - La fusión se realiza en un horno Kaldo tipo convertidor rotatorio de soplado superior, el cual se rota durante el proceso. El material se carga en pequeñas cantidades y se calienta hasta fundirse a 1150 °C. Los productos obtenidos son una aleación de plata y una escoria que se recicla a la fundición de cobre, a fin de mantener el nivel de plata en la escoria por debajo de 0.4%; esta escoria se reduce mediante la adición de coque.

Lixiviación de lodos de Venturi y purificación de la solución: Cuando la operación del horno Kaldo finaliza, la solución de recirculación contiene de 40 a 50 g/L de lodo, y de 20 a 40 g/L de Selenio en el rango de $0 < \text{pH} < 1$. Esta solución se drena a un tanque de lixiviación y se agita por 20 minutos para que sea lixiviado el remanente de selenio soluble en agua; posteriormente se le agrega NaOH para que se incremente el pH en la solución de 5 a 6 unidades, ya que a este pH las impurezas se precipitan con mayor eficiencia, como hidróxidos. La pulpa del tanque de lixiviación se filtra y el residuo sólido es enviado al proceso de fusión de lodos debido a la cantidad de plata tan importante que contiene. (Rodriguez, 2003).

La solución filtrada en esta etapa, que contiene el selenio, es la materia prima para este trabajo.

La figura 4 que a continuación se presenta, muestra el sistema de manejo de gases para la recuperación de selenio que como se mencionó anteriormente forma parte del proceso de obtención de metales preciosos.

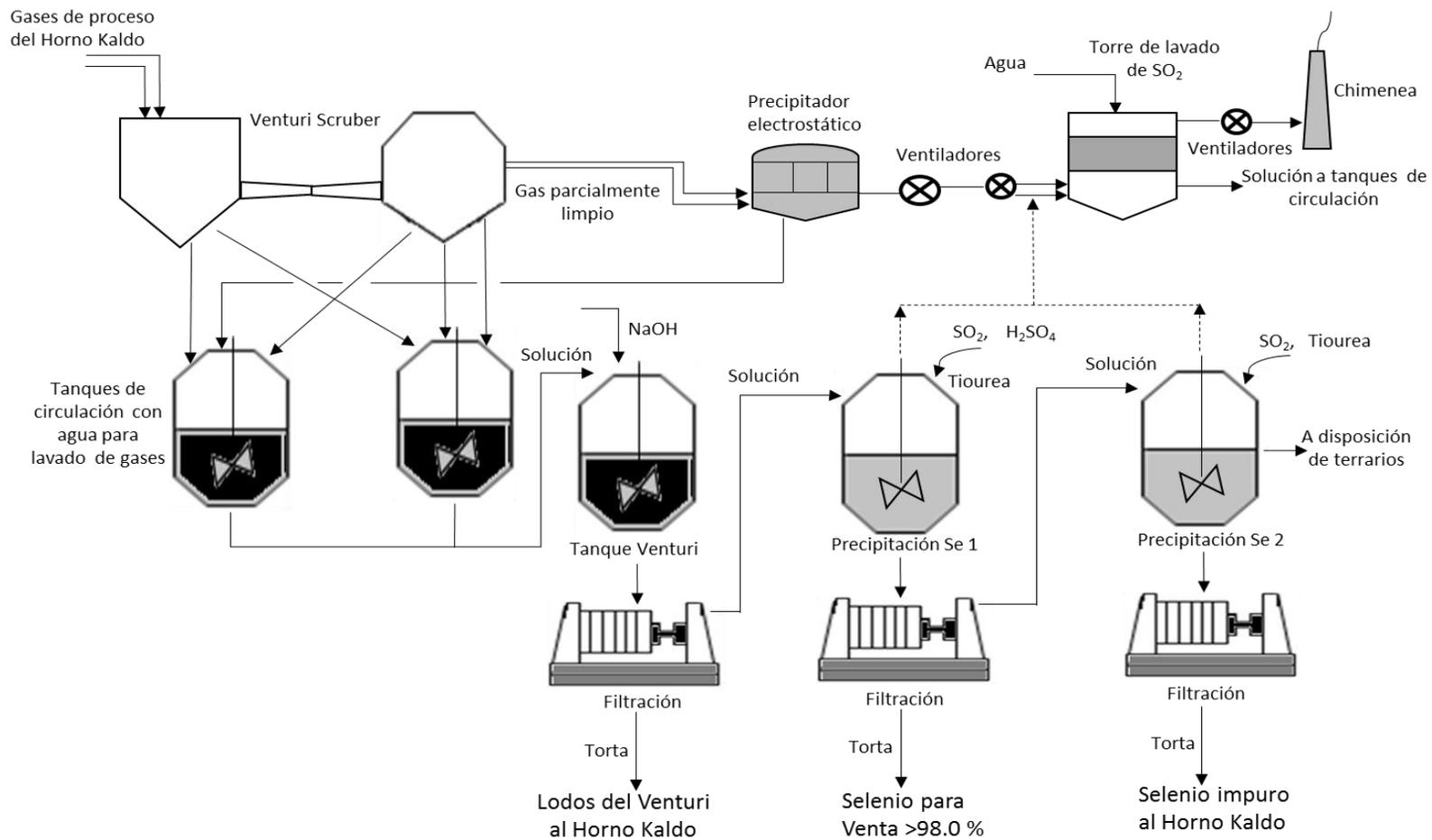


Figura 4. Diagrama que muestra el sistema de manejo de gases y recuperación de selenio

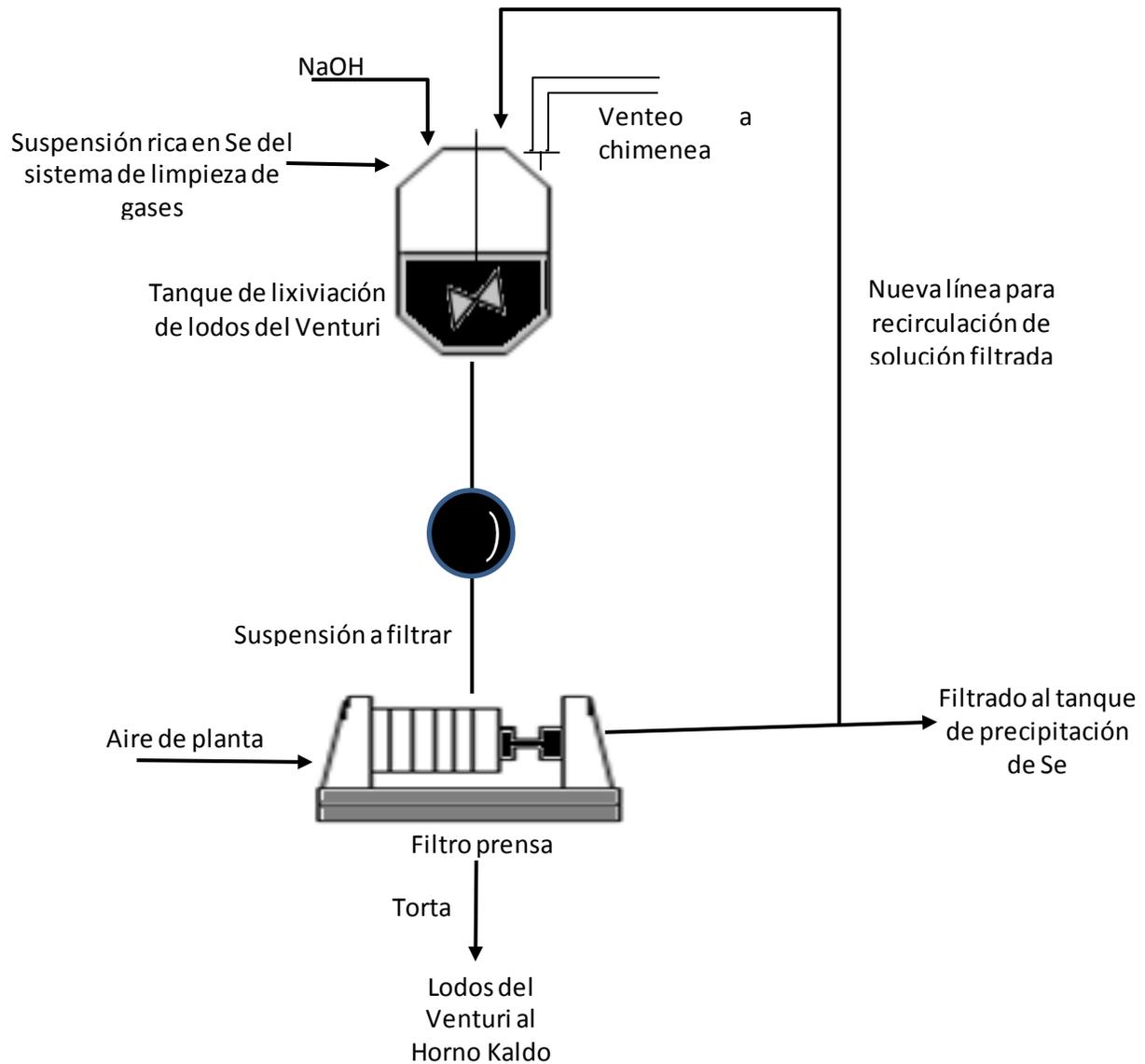


Figura 5. Diagrama que muestra la etapa de lixiviación de selenio

Este último diagrama (Figura 5) muestra de manera aislada, la etapa de lixiviación de Selenio de donde se obtiene la solución que forma parte del objeto de esta investigación.

3.1.2 Equipos

El proceso de electrodeposición utilizó una celda de policarbonato de 347ml, constituida por un cátodo y dos ánodos, de acero inoxidable, un baño de recirculación PolyScience con controlador integrado de siete litros con capacidad para alcanzar Temperaturas de trabajo de -20° a $+100^{\circ}\text{C}$ a una estabilidad de temperatura hasta $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$. Una fuente de poder Agilent E3632A 120W Power Supply con doble salida protegida contra sobretensión y sobrecorriente, controlada y ajustada desde el panel frontal y la interfaz remota. Un vaso de precipitado de doble pared de 1 Lt. Una bomba peristáltica de dos cabezales con controlador de velocidad variable y reversible de la marca Cole-Parmer Instrument modelo 7553-70 de 75 Watts, motor de 1/10 hp con rango de 0.36 a 3400 ml/min.

3.2. Análisis Químicos

Los análisis químicos de la solución lixiviada fueron realizados por Espectroscopia de Absorción Atómica, con un equipo marca Varian, modelo 220 FS (Rodriguez 2003). Este método instrumental de la química analítica permite medir las concentraciones específicas de un material en una mezcla y determinar una gran variedad de elementos. Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de un elemento particular en una muestra y puede determinar más de 70 elementos diferentes en solución o directamente en muestras sólidas.

3.3. Procedimiento experimental

La solución lixiviada fue depositada en un vaso de precipitado de doble pared conectado al Baño de Recirculación PolyScience, utilizado para calentar la solución recirculando agua caliente, a una temperatura aproximadamente 13°C arriba de la temperatura de la solución medida en la celda electrolítica, establecida para cada experimento, esto debido a la pérdida de calor ocasionada por la transferencia de calor. La recirculación de la solución hacia la celda electrolítica se realizó utilizando una bomba peristáltica Cole-Parmer Instrument modelo 7553-70 manejando una velocidad de flujo de 180ml/min, cada experimento fue llevado a cabo por un tiempo establecido de 60 min. Utilizando un voltaje constante de 2.3V generado por una fuente de poder Agilent E3632A 120W Power Supply. Una vez transcurrido este tiempo se retiró el cátodo de la celda electrolítica dejándolo secar para posteriormente proceder con el pesaje del metal recuperado, esto por diferencia de pesos, el área depositada también fue calculada a partir del cátodo, esta última utilizada para el cálculo de la densidad de corriente para cada experimento, la cual se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad de Corriente} = \frac{\text{AMP}}{\text{mt}^2}$$

El peso teórico es determinando a partir de la siguiente formula:

$$W_{\text{teórico}} = \frac{ItM}{EaF}$$

Donde:

I = Corriente Eléctrica en Amperios

t = Tiempo en segundos

M = Masa Molar (gmol)

Ea = Numero de Valencia (+2,-2, 4,6).

Nota: El número de valencia utilizado para el Selenio en este experimento fue 4.

F = Constante de Faraday.

El porcentaje de eficiencia del material depositado fue evaluado comparando el peso teórico y el peso real depositado.

$$\% \text{ Eficiencia} = \left(\frac{W_{Real}}{W_{teórico}} \right) \times 100$$

El método de electrodeposición masiva se caracteriza por las grandes relaciones de área del electrodo/volumen de solución y condiciones de transferencia de masa efectiva, hasta donde sean posibles. Además, se emplean magnitudes relativamente grandes de corriente y tiempo, del orden de minutos u horas. Los métodos de análisis que se utilizan para evaluar la eficiencia de la electrodeposición son electrogravimétricos y columbimétricos, los primeros implican la determinación del peso del depósito sobre el electrodo, mientras que los otros se determinan la cantidad total de corriente requerida para llevar a cabo una electrolisis exhaustiva. Estos métodos de análisis se correlacionan mediante la ley de Faraday de la electrolisis, la cantidad de material reaccionado y el número de electrones en la reacción.

Se realizaron 27 experimentos ajustados a un diseño factorial 3^3 , variando la temperatura en valores de 65°C, 70°C y 75°C, el efecto del pH también se evaluó en tres niveles, 3, 4 y 5.13, este fue ajustado utilizando ácido Sulfúrico concentrado, y las intensidades de corriente utilizadas fueron, 64, 80, y 100 mA. Los efectos por separado, así como su interacción entre ellos, están reportados en los resultados de este trabajo.

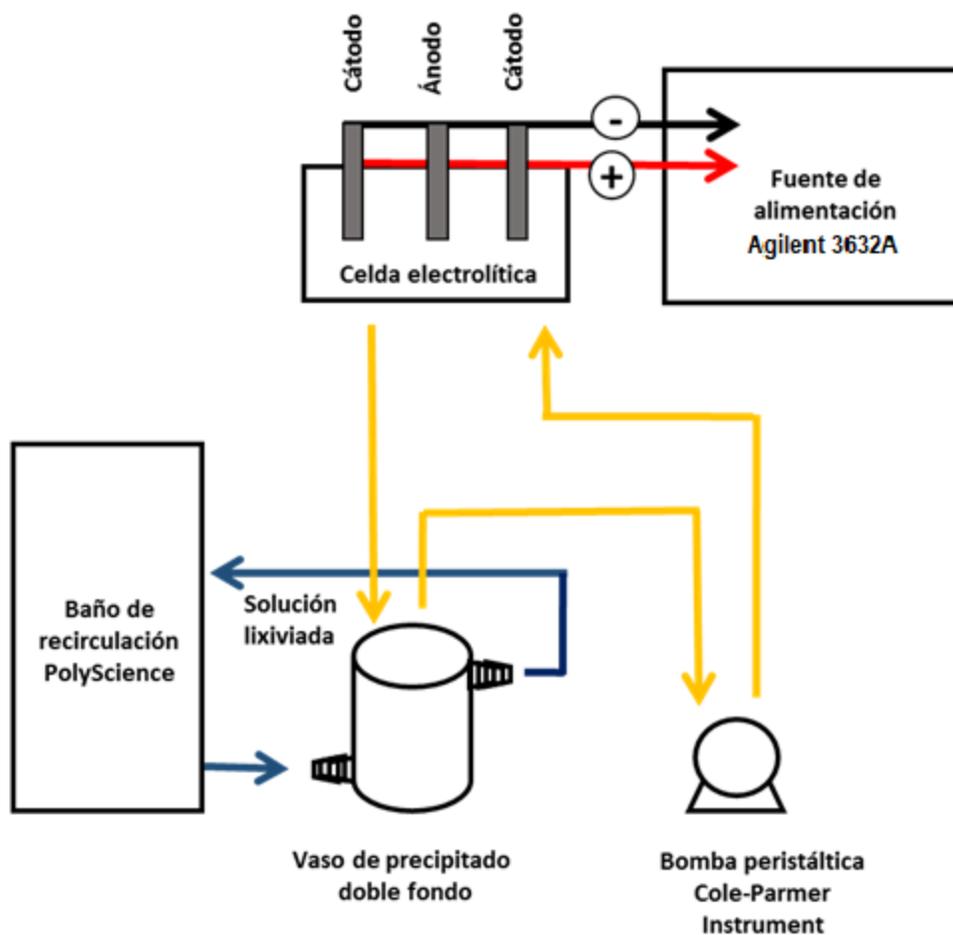


Figura 6. Diagrama de Flujo. Elaboración propia.

3.4. Diseño de Experimentos

Jaramillo y Restrepo (2010) definen al diseño de experimentos como una metodología estadística destinada a la planificación y análisis de un experimento. Imaz, et al. (2014) señalan que el diseño de experimentos estudia procesos en los que hay una serie de variables de entrada o factores que interactúan para producir un resultado, que son las variables de salida o de respuesta.

Las principales ventajas del diseño de experimentos son que permite estudiar el efecto individual de cada variable, así como su interacción con las demás, los resultados se analizan a partir de un modelo que permite predecir el resultado obtenido en un determinado experimento y es posible diferenciar el significado de los efectos observados, es decir, distinguir entre los efectos reales y las variaciones aleatorias (Yacuzzi, et al., 2004).

El diseño de experimentos utilizado para este trabajo fue un diseño factorial 3^3 , debido a la necesidad de estudiar conjuntamente los diferentes factores, (temperatura, pH, intensidad de corriente), esto obedece a la posibilidad de que el efecto de un factor cambie según los niveles de los otros factores, esto es que los factores interactúen, o exista interacción. Dicho diseño experimental se estableció debido a la necesidad de optimizar la variable dependiente (Eficiencia de recuperación, la cual se determina utilizando la Ley de Faraday), ya que se buscó la combinación de niveles de los factores que arrojaran un valor óptimo en la eficiencia de recuperación.

3.4.1 Modelo matemático

El modelo estadístico para este diseño es:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \mu_{ijk}$$

Con: $i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, c$ donde:

$\tau_i, \beta_j, \gamma_k$ = Son los efectos producidos por el nivel i -ésimo del factor A, ($\sum_i \tau_i = 0$) por el nivel j -ésimo del factor B, ($\sum_j \beta_j = 0$) y por el nivel k -ésimo del factor C, ($\sum_k \gamma_k = 0$) respectivamente (Lara, 2000).

$(\tau\beta)_{ij}, (\tau\gamma)_{ik}, (\beta\gamma)_{jk}$ y $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$: Son los efectos producidos por las interacciones entre A \times B, A \times C, B \times C y A \times B \times C, respectivamente

$$\begin{aligned} \sum_i (\tau\beta)_{ij} &= \sum_j (\tau\beta)_{ij} = \sum_i (\tau\gamma)_{ik} = \sum_k (\tau\gamma)_{ik} = \sum_j (\beta\gamma)_{jk} = \sum_k (\beta\gamma)_{jk} = \sum_i (\tau\beta\gamma)_{ijk} \\ &= \sum_j (\tau\beta\gamma)_{ijk} = \sum_k (\tau\beta\gamma)_{ijk} = 0 \end{aligned}$$

Supondremos que se toma una observación por cada combinación de factores, por tanto, hay un total de $n = abc$ observaciones.

Parámetros a estimar:

Tabla 1. Parámetros a estimar en el modelo matemático. Fuente: Lara (2000)

Parámetros	Número
μ	1
τ_i	$a - 1$
β_j	$b - 1$
γ_k	$c - 1$
$(\tau\beta)_{ij}$	$(a - 1)(b - 1)$
$(\tau\gamma)_{ik}$	$(a - 1)(c - 1)$
$(\beta\gamma)_{jk}$	$(b - 1)(c - 1)$
$(\tau\beta\gamma)_{ijk}$	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$
σ^2	1
Total	$abc + 1$

A pesar de las restricciones impuestas al modelo, el número de parámetros ($abc + 1$) supera al número de observaciones (abc). Por lo tanto, algún parámetro no será estimable (Lara, 2000).

3.4.2 Estimación de los parámetros del modelo

Los estimadores máximos verosímiles de los parámetros del modelo son

El E.M.V. de μ es $\hat{\mu} = \bar{y} \dots$

Los E.M.V. de los efectos principales son:

$$\hat{\tau}_i = \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{..} ; \hat{\beta}_j = \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{..} ; \hat{\gamma}_k = \bar{y}_{..k} - \bar{y}_{..}$$

Los E.M.V. de las interacciones de segundo orden son:

$$(\widehat{\tau\beta})_{ij} = \bar{y}_{ij} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...}$$

$$(\widehat{\tau\gamma})_{ik} = \bar{y}_{i.k} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...k} + \bar{y}_{...} ; (\widehat{\beta\gamma})_{jk} = \bar{y}_{.jk} - \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...k} + \bar{y}_{...}$$

El E.M.V. de la interacción de tercer orden

$$\begin{aligned} (\widehat{\tau\beta\gamma})_{ijk} &= y_{ijk} - \hat{\mu} - \hat{\tau}_i - \hat{\beta}_j - \hat{\gamma}_k - (\widehat{\tau\beta})_{ij} - (\widehat{\tau\gamma})_{ik} - (\widehat{\beta\gamma})_{jk} \\ &= y_{ijk} - \bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i.k} - \bar{y}_{.jk} + \bar{y}_{i..} + \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{.k.} - \bar{y}_{...} \end{aligned}$$

3.4.3 Descomposición de la variabilidad.

En este modelo la variabilidad total se descompone en:

$$SCT = SCA + SCB + SCC + SC(AB) + SC(AC) + SC(BC) + SC(ABC) + SCR$$

Estas sumas de cuadrados se pueden expresar como:

$$SCT = \sum_{i,j,k} Y_{i,j,k}^2 - (Y_{...}^2)/(abc); SCA = \left(\sum_i Y_{..i}^2 \right) / bc - (Y_{...}^2)/(abc)$$

$$SCB = \left(\sum_j Y_{.j.}^2 \right) / (ac) - (Y_{...}^2)/(abc); SCC = \left(\sum_k Y_{..k}^2 \right) / (ab) - (Y_{...}^2)/(abc)$$

$$SC(AB) = \left(\sum_{i,j} Y_{ij.}^2 \right) / c - (Y_{...}^2)/(abc) - SCA - SCB: S.C. de la interacción AXB$$

$$SC(AC) = \left(\sum_{i,k} Y_{i.k}^2 \right) / b - (Y_{...}^2)/(abc) - SCA - SCC: S.C. de la interacción AXC$$

$$SC(BC) = \left(\sum_{j,k} Y_{.jk}^2 \right) / a - (Y_{...}^2)/(abc) - SCB - CC: S.C. de la interacción BXC$$

$$SC(ABC) = \sum_{i,j,k} Y_{ijk}^2 - (Y_{...}^2)/(abc) - SCA - SCB - SCC - SC(AB) - SC(AC) - SC(BC): S.C. de la interacción AXBXC$$

Al tratarse de un modelo sin replicación, los contrastes sólo se pueden realizar si se supone que la interacción de tercer orden es cero. En esta hipótesis, $CM(ABC) = CMR$ y los contrastes de cada uno de los factores e interacciones comparan su cuadrado medio correspondiente con la varianza residual para construir el estadístico de contraste (Lara, 2000).

El objetivo del análisis es realizar los contrastes de hipótesis nula que se muestran a continuación junto con el estadístico de contraste correspondiente:

$$H_{0A} \equiv \tau_1 = \dots = \tau_a = 0: F_A \frac{CMA}{CMR} \rightsquigarrow^{H_{0A}} F_{(a-1),(a-1)(b-1)(c-1)}$$

$$H_{0B} \equiv \beta_1 = \dots = \beta_b = 0: F_B \frac{CMB}{CMR} \rightsquigarrow^{H_{0B}} F_{(b-1),(a-1)(b-1)(c-1)}$$

$$H_{0C} \equiv \gamma_1 = \dots = \gamma_c = 0: F_C = \frac{CMC}{CMR} \rightsquigarrow^{H_{0C}} F_{(c-1),(a-1)(b-1)(c-1)}$$

$$H_{0(AB)} \equiv (\tau\beta)_{ij} = 0, \forall i, j: F_{(AB)} = \frac{CM(AB)}{CMR} \rightsquigarrow^{H_{0(AB)}} F_{(a-1)(b-1),(a-1)(b-1)(c-1)}$$

$$H_{0(AC)} \equiv (\tau\gamma)_{ik} = 0, \forall i, k: F_{(AC)} = \frac{CM(AC)}{CMR} \rightsquigarrow^{H_{0(AC)}} F_{(a-1)(c-1),(a-1)(b-1)(c-1)}$$

$$H_{0(BC)} \equiv (\beta\gamma)_{jk} = 0, \forall j, k: F_{(BC)} = \frac{CM(BC)}{CMR} \rightsquigarrow^{H_{0(BC)}} F_{(b-1)(c-1),(a-1)(b-1)(c-1)}$$

Fijado un nivel de significación α , se rechaza la H_0 correspondiente, si $F_{exp} > F_{teórica}$ (Lara, 2000).

3.4.2 Análisis estadísticos

Análisis Estadístico de Varianza y de Regresión, utilizando el paquete estadístico JMP 11.2.0 (SAS, Institute Inc., 2013), mismo que sirvió para obtener nuestro modelo de predicción.

Tabla 2. ANOVA: Modelo factorial con tres factores (sin replicación). Lara (2000).

F.V.	S.C.	G.L.	C.M.	F_{exp}
Factor A	SCA	a-1	CMA	CMA/CMR
Factor B	SCB	b-1	CMB	CMB/CMR
Factor C	SCC	c-1	CMC	CMC/CMR
AxB	SC(AB)	(a-1)(b-1)	CM(AB)	CM(AB)/CMR
AxC	SC(AC)	(a-1)(c-1)	CM(AC)	CM(AC)/CMR
BxC	SC(BC)	(b-1)(c-1)	CM(BC)	CM(BC)/CMR
AxBxC	SC(ABC)	(a-1)(b-1)(c-1)	CMR	CM(ABC)/CMR
TOTAL	SCT	abc-1	CMT	

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis químico de la solución.

El análisis químico de la solución de lixiviación se presenta en la Tabla 3, de donde se puede observar el alto contenido de Selenio en la solución, 24.88 g/L.

Tabla 3. Análisis químico de la solución de lixiviación. (Rodríguez, 2003)

Elemento	Solución de Lixiviación (g/L)
Te	0.0109
Se	24.88
Ag	0.0001
Cu	0.0049
Pb	0.0008
Bi	0.0002
Sb	0.0153
As	1.0653

La siguiente tabla de resultados (Tabla 4), describe los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio, considerando cada una de las variables establecidas previamente para este estudio (pH, Intensidad de Corriente y Temperatura), variando a cada una de ellas.

Tabla 4. Resultados Experimentales

pH	Corriente mA	Temperatura °C	Peso Teórico (g)	Peso Real (g)	% de Eficiencia	Área Depositada m ²	Densidad de Corriente A/m ²
3	64	65	0.04716	0.047	99.98	0.0022	28.52
3	64	70	0.04716	0.047	99.65	0.0019	32.25
3	64	75	0.04716	0.046	97.53	0.0019	32.25
3	80	65	0.05895	0.056	94.99	0.0019	41.62
3	80	70	0.0589	0.0576	97.71	0.0028	28.08
3	80	75	0.0589	0.0569	96.52	0.0021	37.87
3	100	65	0.0736	0.0703	95.40	0.0021	47.35
3	100	70	0.0737	0.068	92.28	0.0019	50.40
3	100	75	0.0736	0.0678	92.00	0.0020	48.83
4	64	65	0.0472	0.0444	94.14	0.0019	32.26
4	64	70	0.0472	0.0434	92.024	0.0020	31.25
4	64	75	0.0471	0.0421	89.27	0.0020	31.28
4	80	65	0.0589	0.0514	87.19	0.0021	37.88

4	80	70	0.0589	0.0543	92.10	0.0019	40.32
4	80	75	0.0589	0.0547	92.78	0.0019	40.32
4	100	65	0.0737	0.0637	86.44	0.0019	52.03
4	100	70	0.0737	0.0687	93.23	0.0020	48.87
4	100	75	0.0737	0.0646	87.66	0.0019	50.50
5.13	64	65	0.0471	0.0405	85.87	0.00186	34.41
5.13	64	70	0.0471	0.0439	93.08	0.0019	32.26
5.13	64	75	0.0471	0.0427	90.54	0.0021	30.36
5.13	80	65	0.0589	0.0531	90.07	0.0020	39.10
5.13	80	70	0.0589	0.0518	87.86	0.0021	37.77
5.13	80	75	0.0589	0.0518	87.86	0.0019	40.32
5.13	100	65	0.0736	0.0652	88.48	0.0020	47.64
5.13	100	70	0.0736	0.0593	80.47	0.0022	44.76
5.13	100	75	0.0736	0.0536	72.74	0.00207	48.31

4.2. Efecto del pH, intensidad de corriente y temperatura sobre la cantidad de metal depositado

La siguiente Tabla 5, muestra los resultados estadísticos obtenidos mediante del análisis de varianza (ANOVA) relacionados a la recuperación del material en peso del metal depositado. En esta tabla podemos observar que el pH, la intensidad de corriente, así como sus interacciones tienen un efecto significativo.

Tabla 5. Anova para el peso de metal depositado

Factor de variabilidad	Suma de cuadrados	F Ratio	Prob > F
pH	0.00016646	41.5255	<.0001*
I (Amp)	0.00187650	468.1277	<.0001*
T	0.00000742	1.8502	0.1897
pH*I (Amp)	0.00002071	5.1665	0.0348*
pH*T	0.00000573	1.4294	0.2466
I (Amp)*T	0.00001338	3.3373	0.0835
pH*I (Amp)*T	0.00002082	5.1931	0.0344*

Gráficamente (Figura 7) podemos observar de manera individual el efecto de cada una de las variables sobre la cantidad de metal depositado, donde el pH y la intensidad de corriente tienen un nivel de significancia importante, así como su interacción.

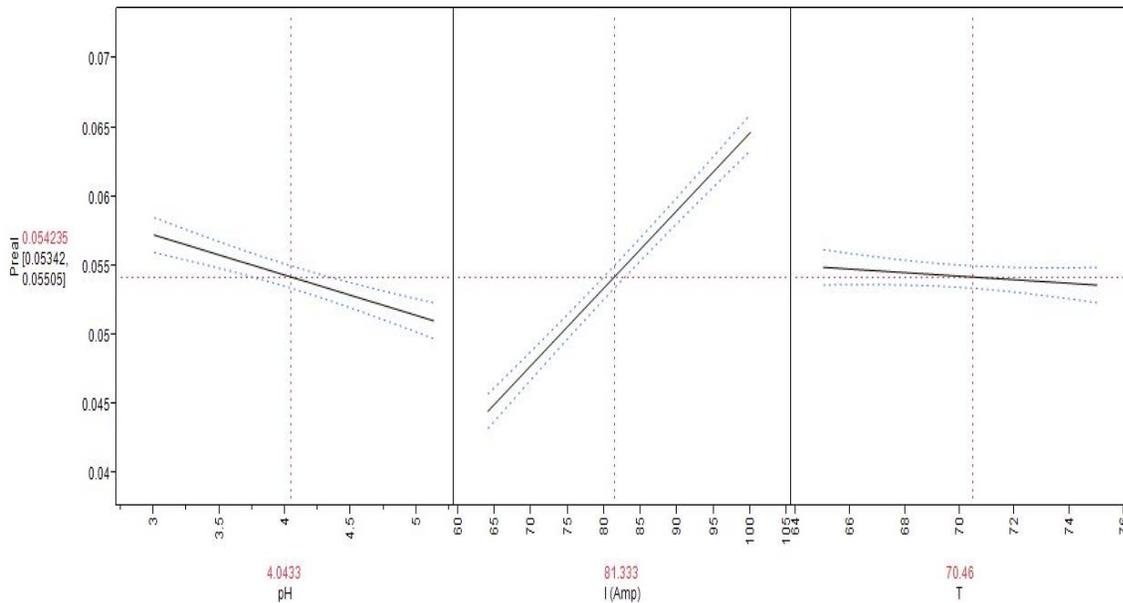


Figura 7. Efectos del pH, Intensidad de corriente y la temperatura, sobre el peso depositado

El modelo estadístico predice la recuperación del Se con una R^2 de 0.95, considerando la variación del pH, Intensidad de corriente, temperatura y sus efectos.

El modelo es el siguiente:

$$\text{Peso de metal depositado (g)} = 0.29045 - 0.085 \text{ pH} - 0.00312 \text{ I} - 0.00423 \text{ T} + 0.00112 \text{ pH I} + 0.00125 \text{ pH T} + 0.000057 \text{ T I} - 0.000017 \text{ pH I T}$$

Las superficies de respuesta de las interacciones de las variables, generadas con el modelo se describen a continuación.

En la figura 8 podemos observar el efecto significativo del pH sobre la cantidad de metal depositado comparado con la temperatura, donde los valores más altos se obtienen a valores de acides bajos.

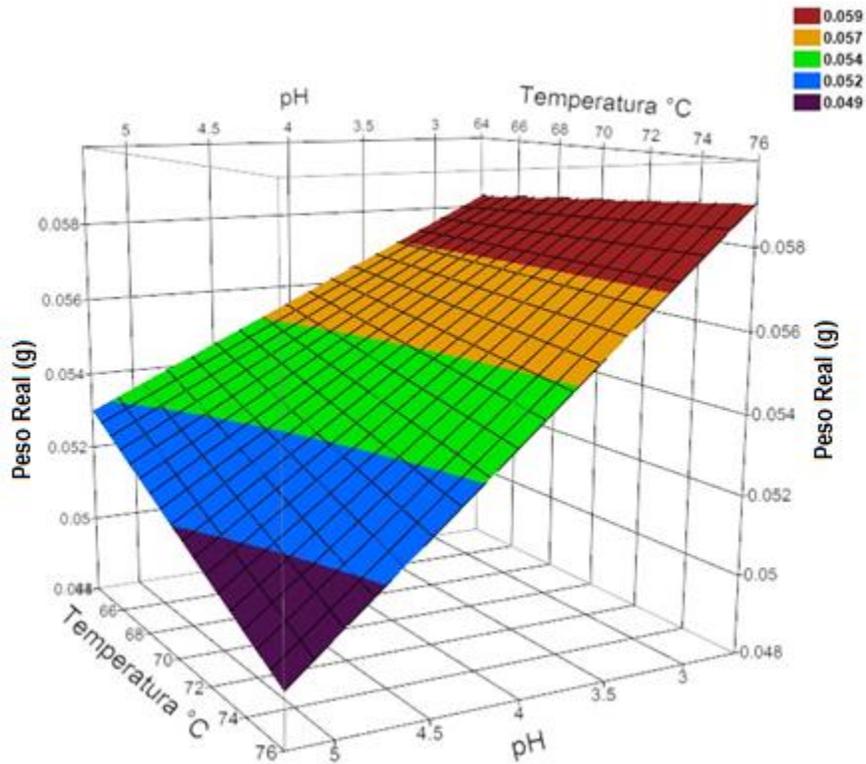


Figura 8. Superficie de respuesta del efecto del pH y la temperatura, sobre la cantidad de metal depositado

La figura 9 muestra el efecto entre la intensidad de corriente y la temperatura, siendo la intensidad de corriente la que presenta los valores más altos de significancia en relación a la cantidad de material depositado, los cuales podemos visualizar en el rango de 100 mA.

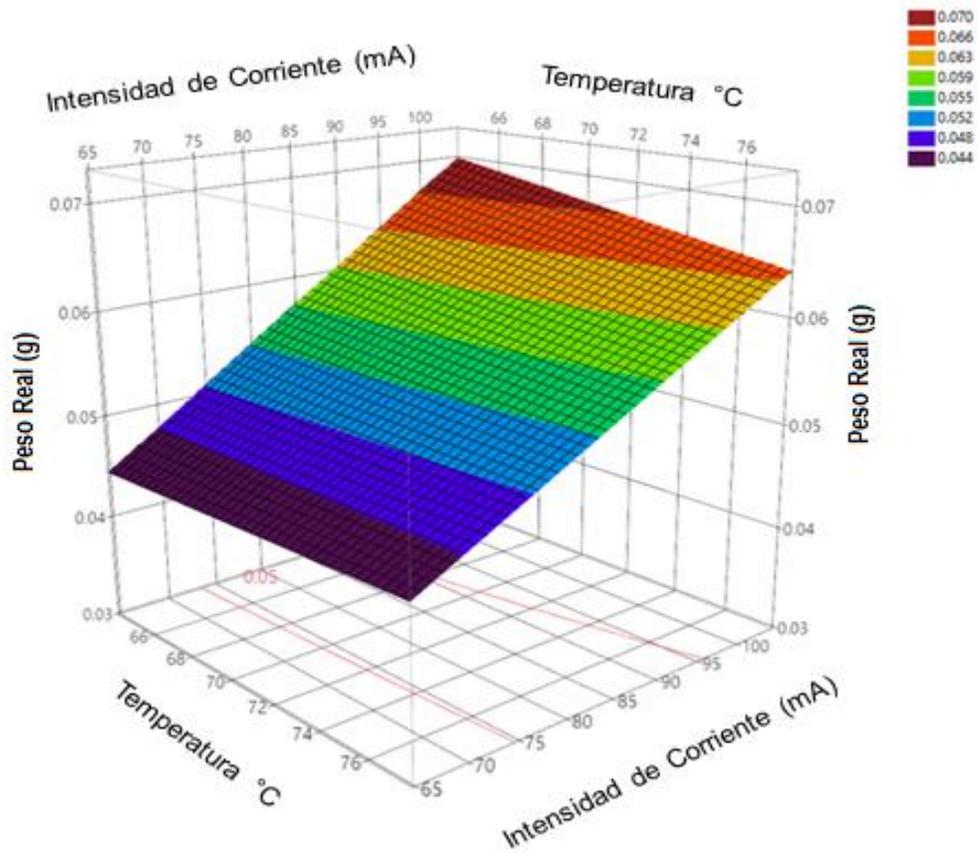


Figura 9. Superficie de respuesta del efecto de la intensidad de corriente y la temperatura, sobre la cantidad de metal depositado

La figura 10 muestra la interacción de las tres variables evaluadas, donde podemos observar rápidamente los efectos del pH y la intensidad de corriente. Aquí podemos observar que las condiciones ideales para la recuperación de metal oscilan en valores de pH de 3 a una intensidad de corriente de 100 mA.

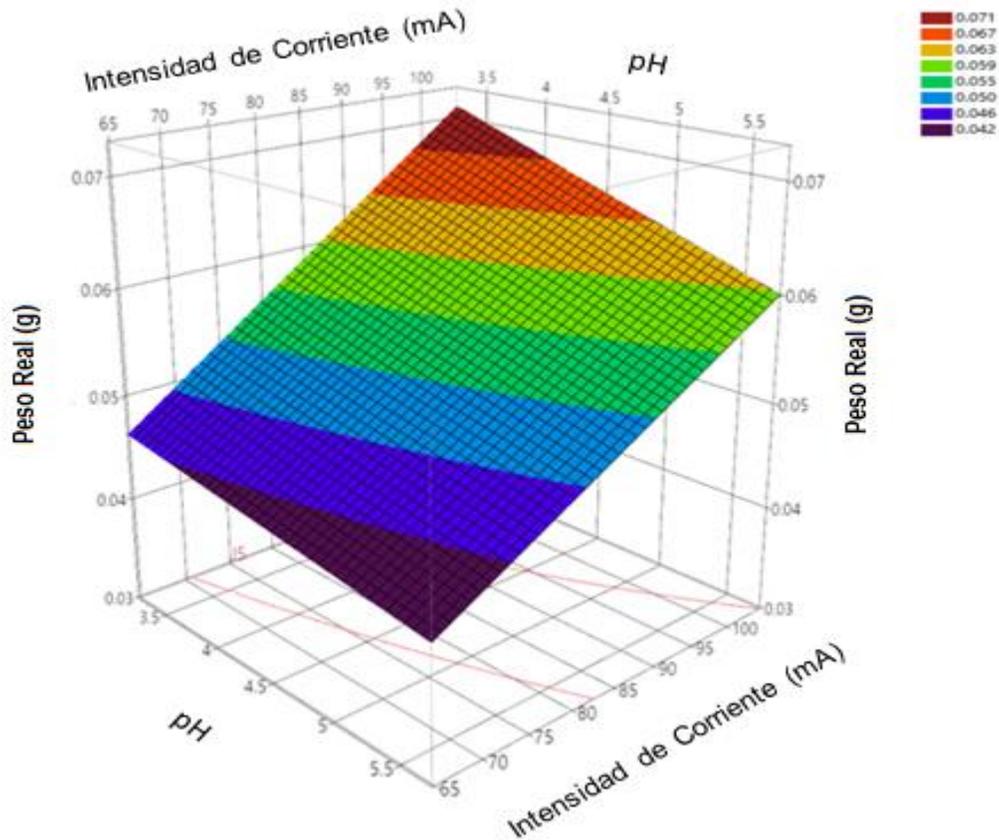


Figura 10. Superficie de respuesta de los efectos del pH, intensidad de corriente, sobre la cantidad de metal depositado

En la figura 11 podemos comparar gráficamente los resultados obtenidos por el modelo y los obtenidos experimentalmente, como se puede ver el modelo es muy exacto ya que presenta un nivel de variación en cuanto a resultados mínimo.

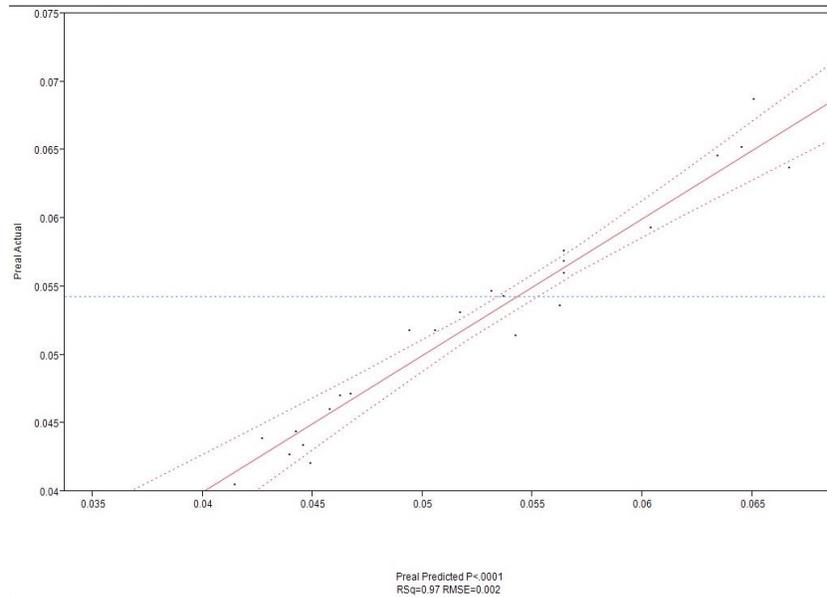


Figura 11. Grafica comparativa entre el peso real obtenido por experimentación y el peso que predice el modelo estadístico

4.3. Efecto del pH, intensidad y temperatura sobre la eficiencia de uso de corriente

La eficiencia de uso de corriente es un tema importante sobre todo cuando consideramos que la industria mantiene proyectos de reducción de costos, por esta razón es importante evaluar este punto para determinar los valores exactos de uso de corriente que generen los ahorros que la industria requiere.

En la tabla 6 se muestra el análisis de varianza correspondiente a la eficiencia de uso de corriente. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado, los valores en la prueba para el pH, la intensidad de corriente y la interacción entre estos indican un efecto significativo en la eficiencia de corriente.

Tabla 6. Análisis estadístico correspondiente a eficiencia de corriente

Factor de variabilidad	Suma de cuadrados	F Ratio	Prob > F
pH	437.66565	46.5984	<.0001*
I	162.95526	17.3499	0.0005*
T	13.61119	1.4492	0.2434
pH * I	11.19727	1.1922	0.2885
pH * T	7.36378	0.7840	0.3870
I * T	22.26760	2.3708	0.1401
pH * I * T	49.98278	5.3217	0.0325*

Gráficamente (Figura 12) podemos observar de manera individual el efecto de las variables sobre la eficiencia de corriente, donde el pH e intensidad de Corriente tienen un nivel de significancia importante, mientras que la temperatura muestra prácticamente un efecto nulo.

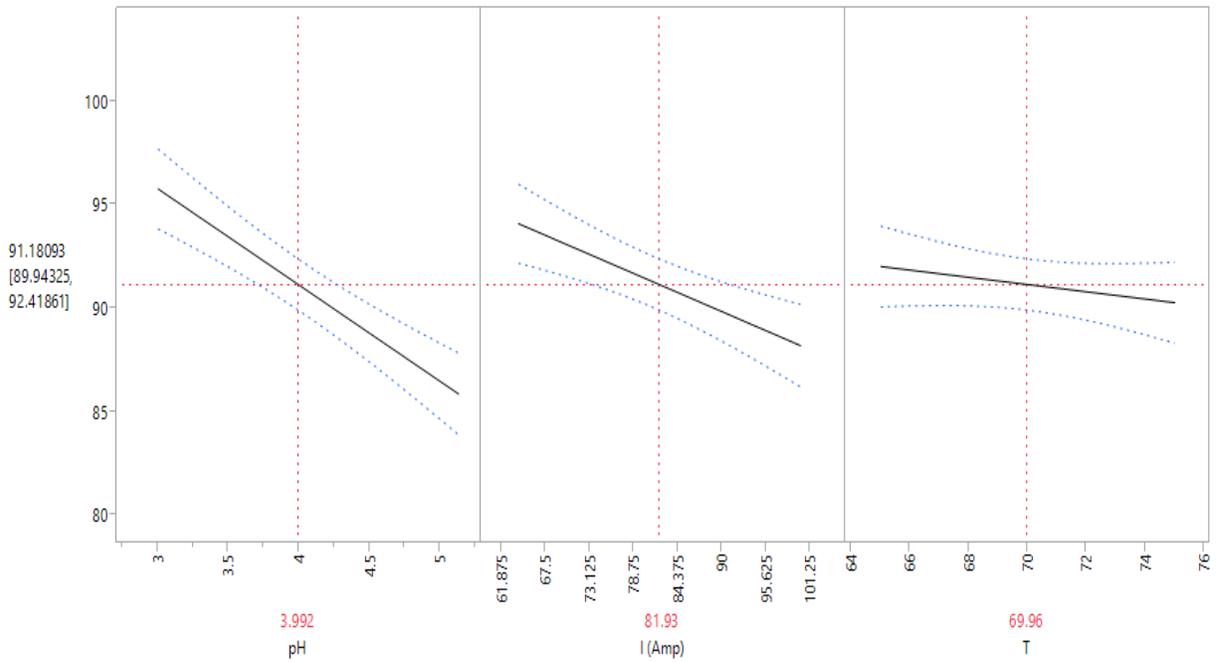


Figura 12. Prueba de efectos sobre la eficiencia de corriente

En este punto el modelo que predice la eficiencia de corriente y se ajusta a los datos experimentales con una R2 de 0.80 es el siguiente:

$$\text{Eficiencia de corriente (\%)} = - 183.89 - 138.44 \text{ pH} + 3.25 \text{ I} + 4.15 \text{ T} + 1.77 \text{ pH I} + 1.97 \text{ pH T} - 0.046 \text{ T I} - 0.026 \text{ pH I T}$$

El modelo de regresión lo podemos visualizar en la figura 13:

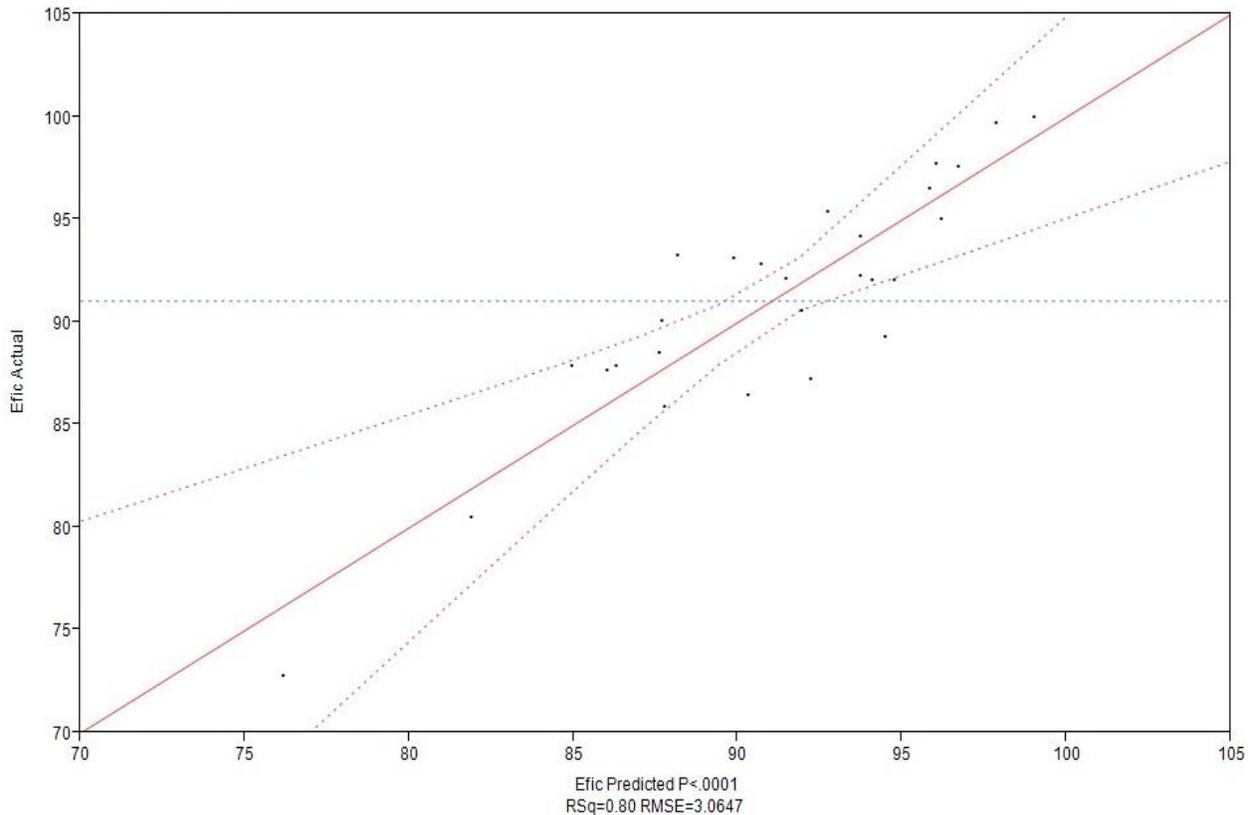


Figura 13. Grafica del modelo de regresión ajustado a los valores experimentales

El modelo predice con mucha asertividad los valores obtenidos en las pruebas experimentales con lo que podemos determinar valores precisos para la electrodeposición eficiente del Selenio.

En la figura 14 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo del pH e intensidad de corriente sobre la eficiencia de corriente, con un valor de 3 y 100 mA respectivamente se tiene mejor eficiencia de corriente.

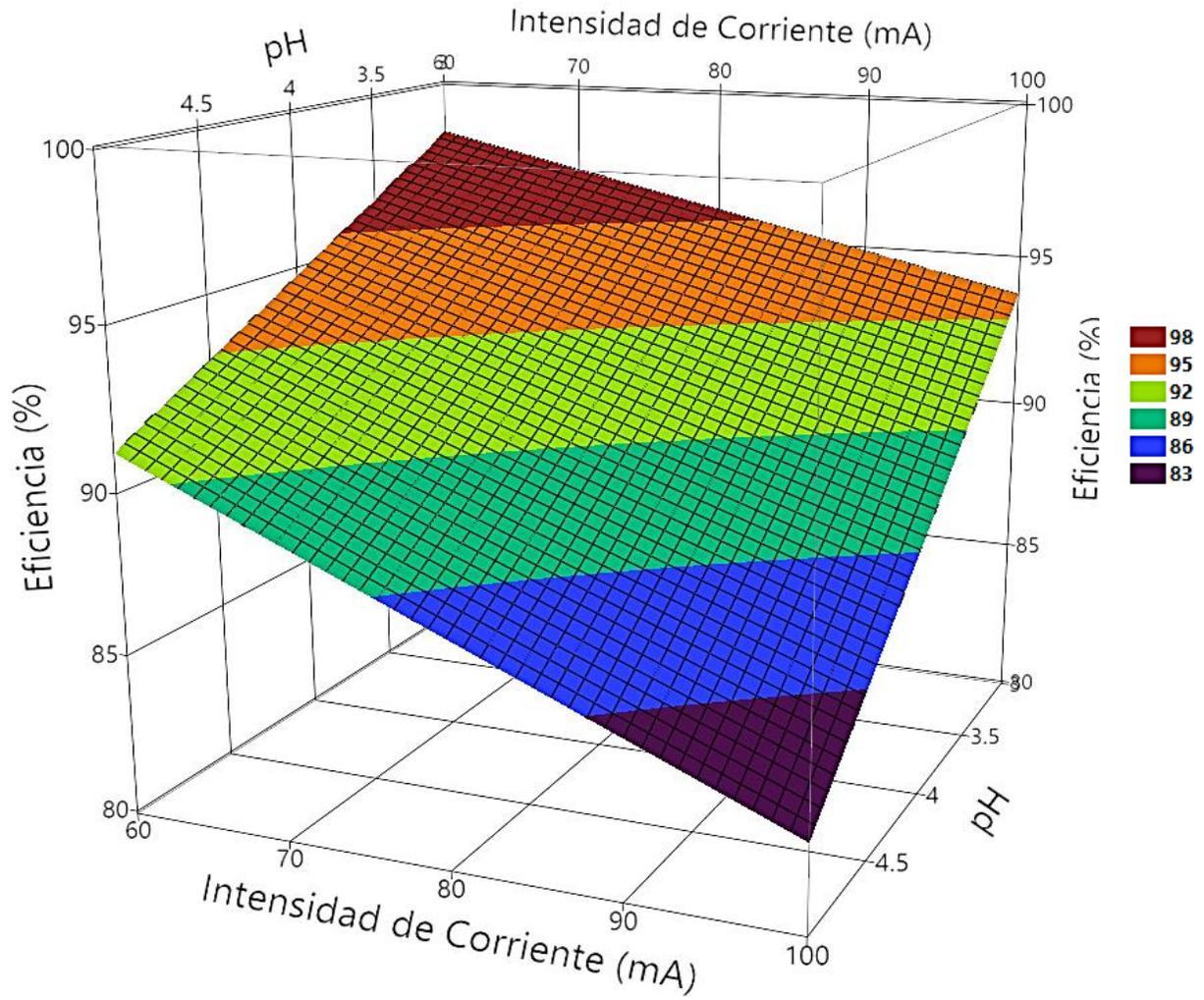


Figura 14. Superficie de respuesta del efecto pH e intensidad de corriente sobre la eficiencia de uso de corriente.

La superficie de respuesta generada por el modelo para el efecto de la temperatura y el pH se puede observar en la figura 15.

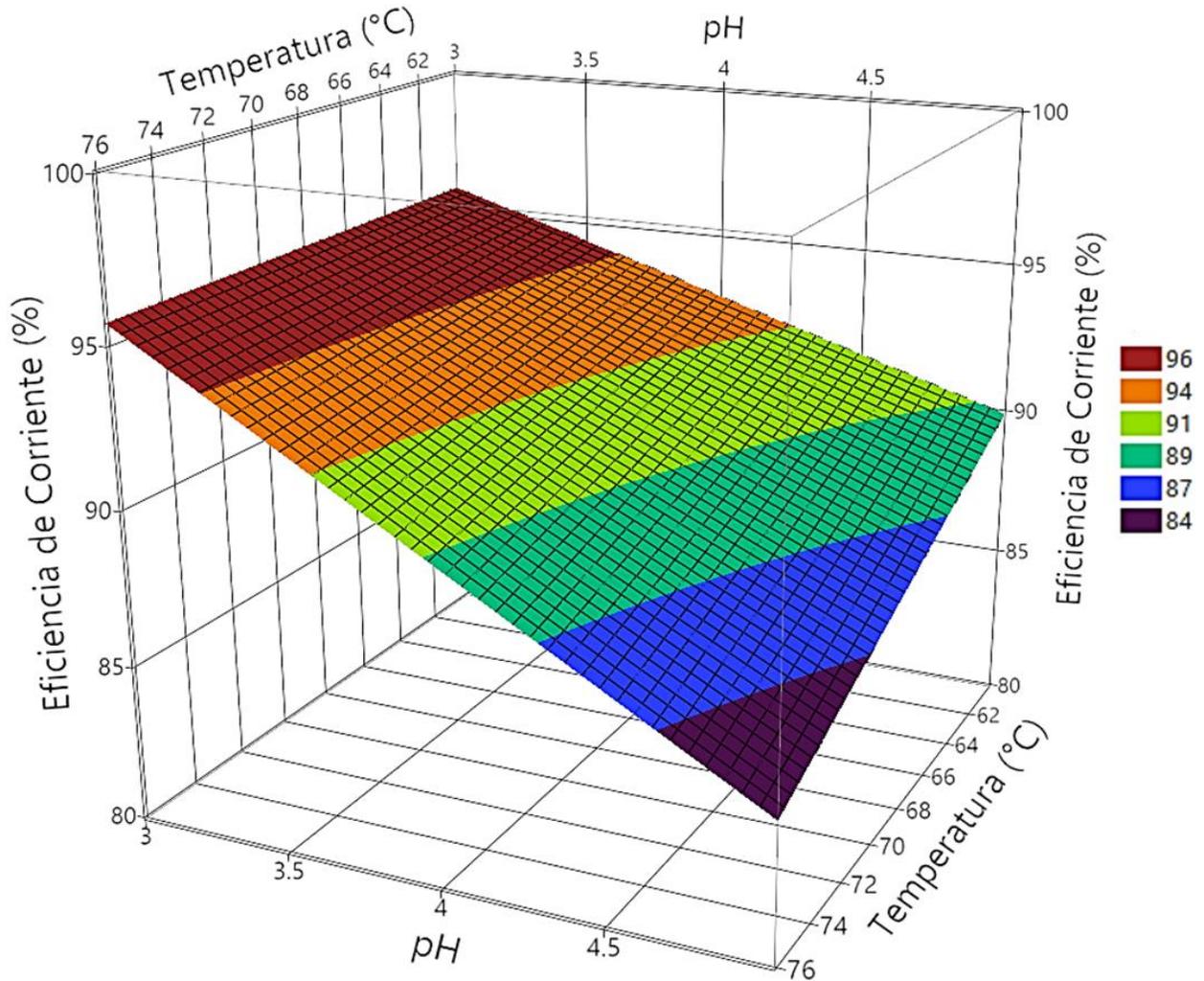


Figura 15. Superficie de respuesta del efecto de pH y temperatura sobre la eficiencia de uso de corriente.

El efecto del pH comparado con la temperatura tiene el efecto de mayor significancia sobre la eficiencia de corriente, ya que como se puede observar el efecto del aumento de la temperatura no muestra mucha variación en la eficiencia, solo hasta que el pH disminuye.

La superficie de respuesta generada por el modelo, para la intensidad de corriente y la temperatura se muestra en la figura 16, donde podemos observar que a valores bajos de temperatura e intensidad de corriente podemos obtener la mejor eficiencia en el uso de corriente.

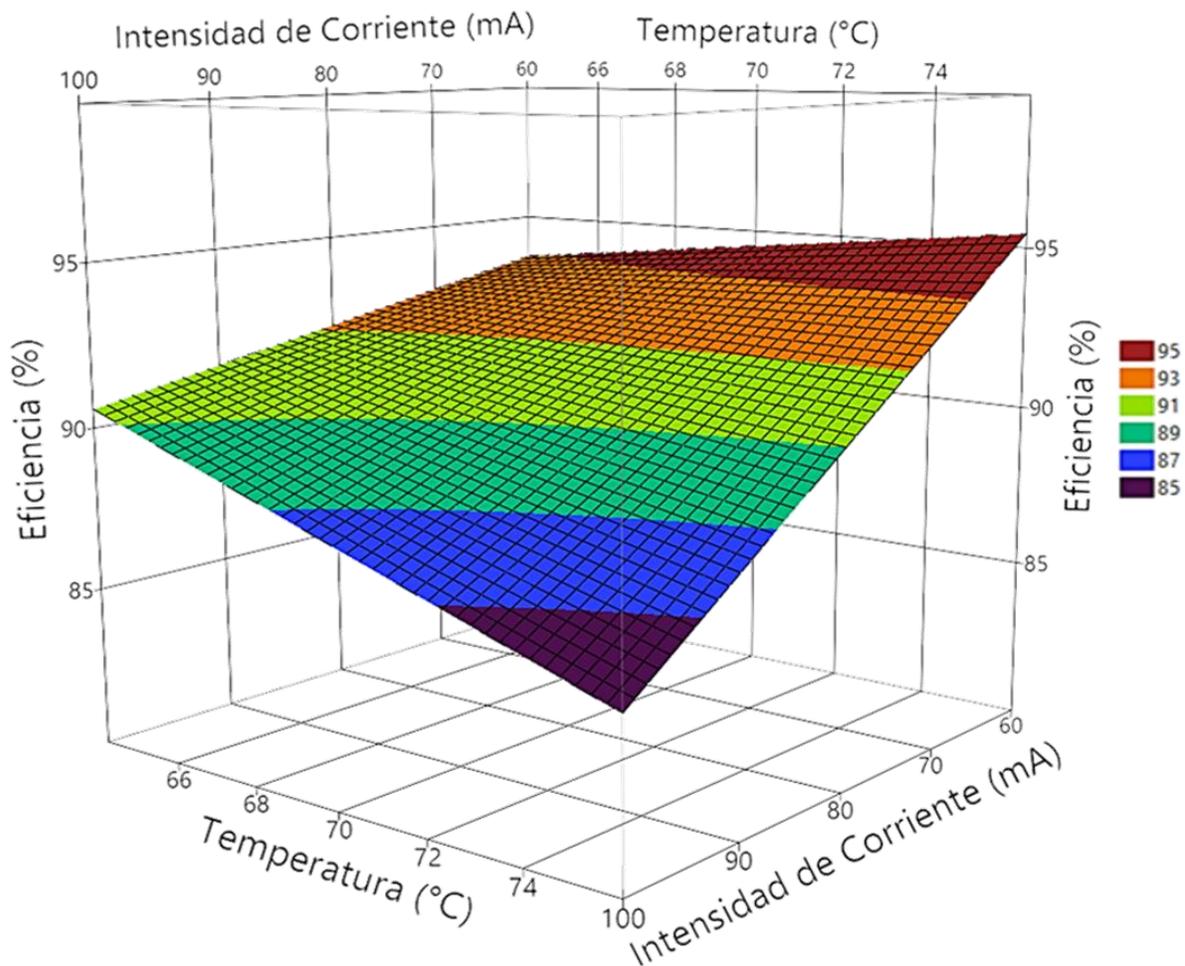


Figura 16. Superficie de respuesta del efecto de la intensidad de corriente y temperatura sobre la eficiencia de uso de corriente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES.

El pH y la intensidad de corriente tienen un efecto significativo sobre la cantidad de metal depositado y la eficiencia de uso de corriente.

Los valores máximos de metal depositado se obtuvieron utilizando un pH de 3 y una intensidad de corriente de 100mA.

La mayor eficiencia de uso de corriente se obtuvo al utilizar un pH de 3 y un valor de intensidad de corriente de 64mA.

La temperatura en el proceso de electrodeposición no tiene un efecto significativo de influencia sobre el depósito de metal. La eficiencia de uso de corriente tampoco se ve afectada con los cambios de temperatura.

Por lo tanto, las condiciones más adecuadas para la electrodeposición de selenio serían: pH 3, intensidad de corriente de 64mA y temperatura de 65°C.

BIBLIOGRAFÍA

. Aal A., Voigts F., Endres F. y Chakarov D., 2012. Electrodeposition of selenium from 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate. *Journal of Solid State Electrochemistry*.16, pp. 3027-3036.

Acosta, L., 2007. El selenio. [Pdf] Uruguay: Laboratorios Santa Elena. Disponible en:<http://www.produccion-animal.com.ar/suplementacion_mineral/95-selenio.pdf> [Consultado 05 de abril del 2015].

Cattarin, S., Furlanetto, F. y Musiani, M., 1996. Cathodic electrodeposition of Se on Ti electrodes. *Journal of electroanalytical chemistry*. 415, pp. 123-132

Díaz del Castillo, F., 2008. Principios de electrodeposición. Laboratorio de tecnología de materiales. Facultad de estudios superiores Cuautitlán.

Dini, J., 1993. Electrodeposition. The materials science of coatings and substrates. Noyes Publications, New Jersey (EE.UU).}

Imaz, M., García, L., Sarret, P. y Universitat de Barcelona., 2014. Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos. Barcelona: Universitat de Barcelona.

Hisamoto, J.y Sadoway, D., 1993, A Study of the Mechanism of Electrodeposition of Selenium from Liquid Hydrogen Chloride. Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technolgy, Cambridge, Massachusetts, pp. 02139-4307.

Jaramillo, A. y Restrepo, J., 2010. Diseño de experimentos aplicado al análisis de datos obtenidos en un laboratorio de metrología. *Scientia et Technica* Año XVI, 45.

Julve, Enrique., 2008. Las artísticas formas dendríticas producidas en la electrodeposición de metales. *Real Sociedad Española de Química*. ISSN 1575-3417, Nº. 1, 2008, pags. 64-68.

Julve, Enrique., 2009. Historia de la galvanotecnia y técnicas afines. Real Sociedad Española de Química, ISSN 1575-3417, Nº. 3, 2009, pags. 227-233.

Kowalik, R. y Fitzner, K., 2009. Analysis of the mechanism for electrodeposition of the ZnSe phase on Cu substrate. Journal of Electroanalytical Chemistry. 633, pp. 78-84.

Kowalik, R., 2014. Microgravimetric studies of selenium electrodeposition onto different substrates. Archives of Metallurgy and Materials. 59, 871-877.

Lara, A., 2000. Diseño estadístico de experimentos, análisis de varianzas y temas relacionados: tratamiento informático mediante SPSS. Granada, Proyecto Sur.

Lister, T. y Stickney, J., 1996. Atomic Level Studies of Se Electrodeposition on Au (111) and Au(110). Ft. Belvoir, Defense Technical Information Center.

New medical, 2014. El selenio Historia. [Online]. Disponible en: <<http://www.news-medical.net/health/Selenium-History-%28Spanish%29.aspx>> [Consultado 29 de Agosto del 2017].

New Medical, 2014. Selenium Production. [Online]. Disponible en: <<http://www.news-medical.net/health/Selenium-Production.aspx>> [Consultado 29 de Agosto de 2017].

New Medical, 2014. What is Selenium ?. [Online]. Disponible en: <<http://www.news-medical.net/health/What-is-Selenium.aspx>> [Consultado 29 de Agosto de 2017].

Pourbaix M., 1974. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Editorial

National Association of Corrosion Engineers.

Robles, A., Sanchez, V. y Castillon, F., (2009)., An improved hydrometallurgical route for tellurium production. Minerals and Metallurgical Processing. 26, 169-173.

Robles, A., Sánchez, V. y Castillón, F., (2012)., Estudio comparativo entre el proceso convencional y una Nueva Ruta de Producción de Telurio Desarrollada en Mexicana de Cobre,

Mexicana de Cobre S.A. de C.V. México. MEMORIAS del XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva “Innovación y Retos en la Metalurgia Extractiva”, Mexico, DF, pp. 413-418.

Solaliendres, M., Manzoli, A., Salazar, G., Eguiluz, K., Tanimoto, S. y Machado, S.,2008.The processes involved in the Se electrodeposition and dissolution on Au electrode: the H₂Se formation. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 12, pp. 679-686.

Swinbourne, D., Barbante, G. y Sheeran, A., 1998. Tellurium Distribution in Copper Anode Slimes Smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29B, pp.555-561.

U.S. Geological Survey, 2018. Mineral Commodity Summaries, January.

Wikimedia commons, 2015. File: Pourbaix diagram for Selenium.svg. [Online]: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_diagram_for_Selenium.svg> [Consultado 08 de abril del 2015].

Yacuzzi, F., Martín, H., Quiñones, M. y Popovsky., 2004. El diseño experimental y los métodos de Taguchi: conceptos y aplicaciones en la industria farmacéutica. Buenos Aires, Universidad del CEMA.