



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

“Recuperación de Ag en un reactor electroquímico tipo prensa (ER01-FP) proveniente de los desechos sólidos de la industria Fotográfica y Radiográfica”

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

I.C.M. PEDRO ALBERTO RAMÍREZ ORTEGA

**DIRECTOR DE TESIS
Dr. VICTOR ESTEBAN REYES CRUZ**

PRODUCTOS GENERADOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

1. V. E. Reyes, Pedro A Ramírez O., and M. A. Veloz “Ag covering of A304 stainless steel from photographic and radiographic residues”, capter 11 of book “Theoretical and experimental advances in electrodeposition”, Edit Research Signpost, Kerala, India (2008), 179-192, ISBN 978-81-308-0224-4
2. Pedro Alberto Ramírez Ortega, Víctor E. Reyes Cruz, María Aurora Veloz Rodríguez “Recubrimiento del acero inoxidable A304 con Ag proveniente de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica”, (2007) ISBN: 978-970-991-02-2
3. Ramírez Ortega Pedro Alberto, Reyes-Cruz Victor E., Veloz Rodríguez María Aurora “Recuperación de plata proveniente de placas radiográficas utilizando un reactor electroquímico tipo prensa”, (2008) ISBN en trámite.
4. Pedro Alberto Ramírez Ortega, Víctor Esteban Reyes Cruz, María Aurora Veloz Rodríguez. “Uso de un reactor electroquímico tipo prensa para recuperar plata contenida en placas radiográficas”, (2008) ISBN: 970-769-133-6
5. Pedro Alberto Ramírez Ortega, Víctor E. Reyes Cruz, Ma. Aurora Veloz Rodríguez “Recuperación de plata de desechos radiológicos en un reactor electroquímico tipo prensa sobre un electrodo de acero inoxidable A304 variando la velocidad de flujo”, (2009) ISBN 978-970-764-739-8
6. Pedro Alberto Ramírez Ortega, Víctor Esteban Reyes Cruz, Ma. Aurora Veloz Rodríguez “Recuperación de Ag^+ contenida en placas radiográficas sobre Ti en un reactor electroquímico tipo prensa”, (2009) ISBN 978-607-182-054-6

7. Pedro Alberto Ramírez Ortega, Víctor Esteban Reyes Cruz, Ma. Aurora Veloz Rodríguez “Recuperación de Ag sobre Acero Inoxidable en un Reactor electroquímico Tipo Prensa”, (2009) ISBN 970-779-035-7
8. . P. A. Ramírez Ortega, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez “Electrorecuperación de Ag⁺ sobre Ti en un reactor electroquímico filtro prensa (ER01-FP)”, XXV congreso de la SMEQ y 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (2010) ISBN en trámite.
9. Pedro A Ramírez O., V. E. Reyes and M. A. Veloz “Electrochemical recovery of silver from radiographic films, using an electrochemical reactor”, J. of Hazardous Materials (2010). En revision.
10. Pedro A Ramírez O., V. E. Reyes and M. A. Veloz “Evaluation of the silver recovery from radiographic films in a filter press electrochemical reactor”,(2010). Enviado.

Agradecimientos



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales



Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

*Por la beca otorgada para la realización de mis estudios de
Doctorado.*

Número de Registro: 203914

Fomix Hidalgo No. 97597

Implementos SIN 1 No. 90821

Al jurado

Dr. Norberto Casillas Santana

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

Dra. Marissa Vargas Ramírez

Dr. Félix Sánchez de Jesús

Por el tiempo invertido y por cada una de sus aportaciones a beneficio del enriquecimiento de este trabajo de investigación.

Al que cree todo le es posible Marcos 9:23

Al que me sorprende y me maravilla con su perfección

Al que me bendice y me cuida

Al que me enseña y me corrige

Al oído atento a mis suplicas

Al que me da más de lo que pido

Al incondicional

A ti mi Señor y Padre Nuestro

Jesucristo

Ya que nada se mueve sin tú voluntad.

Gracias por poner en mi camino a personas tan especiales y valiosas, las cuales han afectado de manera positiva mi vida.

No tengo con que pagar todo lo que has hecho por mi

Jehová se manifestó a mí hace ya mucho tiempo, diciendo:

Con amor eterno te he amado; por tanto te prolongué mi misericordia

Jeremías 31:3

De que sirven los logros si no tienes con quien compartirlos.

Este trabajo se lo quiero dedicar a la mayor bendición de mi vida, a una persona maravillosa, a la que admiro por su valentía, paciencia y amor.

A mi Mamá

Magdalena Ortega Gutiérrez

No tengo con que pagarte todo lo que has hecho por nosotros, eres única y especial....Te admiro y te respeto

Te amo mucho

También, esto es para ustedes dos, mis hermanitas Nancy y Sandy las quiero muchísimo. Gracias a las dos por su invaluable apoyo y amor. No se que seria de mi vida sin ninguna de ustedes, son mis tesoros. Las amo mucho....

Recuerden que cada logro obtenido, nos pertenece a los Cuatro.

Dr. Víctor E. Reyes Cruz

No tengo palabras con que agradecerle todo lo que ha hecho por mi a lo largo de estos años. Gracias por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, pero sobre todo, gracias por su apoyo y su confianza....

Gracias por el conocimiento compartido y por los logros que se alcanzaron durante este tiempo. Fue un gusto trabajar con usted.

Doctor mi más grande admiración y respeto.

Este trabajo se lo debo a usted

Mil gracias

Dra. María Aurora Veloz R., muchas gracias por todo su apoyo brindado a lo largo de mis estudios de doctorado. Gracias por el tiempo y la disponibilidad que siempre mostro durante la revisión de los trabajos. Sus aportaciones siempre resultaron ser muy enriquecedoras.

Ing. Dieuvins Valentin. Gracias amigo por tu apoyo y tu lealtad, por ser un buen confidente y por estar siempre disponible cuando te he necesitado...Sabes que cuentas conmigo para lo que necesites.

Ing. Famary. Muchas gracias Fama por todo tu apoyo, ha sido muy grato conocerte y haber logrado una gran amistad, gracias por que a pesar de la distancia, siempre te has preocupado por lo que me sucede. Siempre podrás contar conmigo cuando lo requieras.

Q. Laura. Muchas gracias por todo tu apoyo y sobre todo por tu amistad, la cual ha crecido día a día. Gracias por tu confianza y por los consejos que me has dado, recuerda que cuentas conmigo en todo.

Ing. Diana. Gracias por brindarme tu amistad y tu alegría durante este tiempo, gracias por todo el apoyo. Ten presente que ahora cuentas con un nuevo amigo...Cuídate mucho.

No me queda más que agradecer a esas personas con las que compartir gran parte de mi tiempo. Gracias por brindarme su amistad y por compartir conmigo momentos tan especiales.

Quiero decirles que fue un placer conocerlos y que espero que la amistad lograda se mantenga por mucho tiempo, a pesar de la distancia. Cada uno de ustedes apporto algo nuevo a mi vida, enriqueciéndola aún mas.....

Infinitas gracias.

Ing., Ing. Famary, Q. Laura, Ing. Diana, Ing. Julio, Ing. Javier, Lic. Josimar, Ernesto, Ing. Israel N., Ing. Liliana P., Mtro. Iván B., Ing. Pedro V., Claudia, Mtro. Luis, Q. Vero, Dr. Juan H., Mtro. Julio T., Ing. Víctor F., Ing. Guillermo.

Cada cuento tiene un final, pero en la vida cada final es un nuevo comienzo.

Resumen

En este trabajo de investigación, se estudió la recuperación de Ag^+ de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica (DSFR), en un reactor electroquímico tipo filtro prensa (ER01-FP), en electrodos planos de acero inoxidable A304, titanio y plata, a través de estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis, para conocer las condiciones energéticas donde se lleva a cabo la recuperación de plata. También se realizó la evaluación de los coeficientes de transporte de masa K_m , el tipo de régimen de flujo y los parámetros de eficiencia de corriente, rendimiento espacio - tiempo y consumo de energía, con la finalidad de conocer el comportamiento del reactor ER01-FP en la recuperación de Ag^+ . Los estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis indicaron que la recuperación de Ag^+ de la solución DSFR se lleva a cabo en los intervalos de corriente de -40 mA a -125 mA para los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio; y de -20 mA a -200 mA para el electrodo de plata. Además, mostraron que, al incrementar la velocidad de flujo, se aumenta la recuperación de Ag^+ . Los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X, revelaron que la naturaleza de los depósitos obtenidos sobre la superficie de los tres electrodos estudiados, es plata.

Los cálculos de los coeficientes de transporte de masa K_m , indicaron que el reactor ER01-FP se comporta como un reactor tipo Batch. Por su parte, las ecuaciones empíricas y adimensionales mostraron que el reactor ER01-FP opera bajo un régimen de flujo turbulento totalmente desarrollado, a velocidades de flujo altas (arriba de 10 Lmin^{-1}). La evaluación de la eficiencia de corriente ϕ^e , reveló que se tiene acoplado un proceso de electroless al proceso electroquímico en los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio, ya que se obtuvieron valores de ϕ^e superiores al 100%. Los estudios de macroelectrólisis indicaron que el electrodo de titanio presenta una mejor respuesta en la recuperación de plata, ya que se logró una recuperación del 99.8%, con un consumo de energía E_s de 0.387 KWh/kg , una eficiencia de corriente ϕ^e de 99% y un rendimiento espacio tiempo ρ_{ST} de 6.625×10^{-5} . Los altos valores de ϕ^e y ρ_{ST} y los bajos consumos energía E_s (del orden de 10^{-2}) obtenidos, indicaron la viabilidad de utilizar el reactor ER01-FP en la recuperación de Ag^+ ; ya que son acordes a los parámetros que evalúan el buen funcionamiento de un reactor electroquímico.

Abstract

This work presents microelectrolysis and macroelectrolysis studies for the silver recovery from solutions of the solid residues of the photographic and radiographic industry (denominated DSFR) in a filter press type electrochemical reactor (denominated ER01-FP) on A304 stainless steel, titanium and silver electrodes, in order to determine the energetic conditions where the deposit of silver is carried out. Similarly, determinate the mass transport coefficients K_m , type of flow regime and evaluation of current efficiency ϕ^e , space-time yield ρ_{ST} and energy consumption E_s parameters, in order to understand the behavior of reactor ER01-FP in the silver recovery. Microelectrolysis and macroelectrolysis studies of DSFR solution in the electrochemical reactor (ER01-FP) showed that the silver recovery takes place in the current range of -40 mA to -125 mA for A304 stainless steel and titanium electrodes and -20 mA to -200 mA for silver electrode. These studies also indicated that with increasing flow velocity, the recovery of silver was higher. Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy studies revealed that the nature of the deposits obtained on the surface of the three electrodes studied, is silver.

Through mass transport coefficient K_m values, indicated that the reactor ER01-FP behaves as a Batch type reactor. On the other hand, empirical and dimensionless equations showed that the reactor ER01-FP operates under a fully developed turbulent flow at high flow rates (up to 10 Lmin⁻¹). The current efficiency values indicated that the electrochemical process is coupled to an electroless process, for A304 stainless steel and titanium electrodes, because the current efficiency values were above 100%. Macroelectrolysis studies showed that the titanium electrode present a better response to the silver recovery, due to a current of -150 mA, 99.8% of Ag recovery was achieved, with low energy consumption E_s of 0.387 KWh/kg, high current efficiency ϕ^e of 99%, and high space-time yield ρ_{ST} of 6.625×10^{-5} kg/sm³. The low energy consumption E_s and the high values of ϕ^e and ρ_{ST} obtained, indicate that the filter press type electrochemical reactor (ER01-FP) is an excellent option for the silver recovery from DSFR solutions, due to comply with operational parameters of an electrochemical reactor



INDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES	4
1.1. Procesos de separación para la recuperación de plata.	7
1.2. Fundamentos de los reactores electroquímicos.	8
1.2.1. Fenómenos de transporte en los procesos electrolíticos.	11
1.2.2. Transporte de masa.	11
a) Difusión-convección.	13
1.2.3. Recuperación de iones metálicos.	15
1.3. Clasificación de los reactores electroquímicos.	18
1.3.1. Reactor electroquímico tipo Batch.	19
1.3.2. Reactor electroquímico tipo cilindro rotatorio.	20
1.3.3. Reactor electroquímico tipo filtro prensa.	20
a) Reactor FM01-LC.	21
b) Transporte de masa en el reactor FM01-LC.	23
c) Tasa de conversión.	26
d) Evaluación de parámetros en el reactor electroquímico.	27
1.4 Estudios de recuperación de Ag mediante procesos electroquímicos.	29
1.5. Objetivos.	36
Objetivo General.	36
Objetivos Específicos.	36
CAPÍTULO 2	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
2.1. Estrategia.	37
2.2. Dispositivo experimental.	39



CAPÍTULO 3	
ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS Y MACROELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DE Ag EN EL REACTOR ER01-FP	42
3.1. Estudio de microelectrólisis mediante voltamperometría cíclica.	42
3.1.1. Estudio voltamperométrico sobre el electrodo de acero inoxidable A304.	43
3.1.2. Estudio voltamperométrico sobre el electrodo de titanio.	44
3.1.3. Estudio voltamperométrico sobre el electrodo de plata.	45
3.1.4. Parámetros electrocinéticos para el depósito de Ag utilizando técnicas voltamperométricas.	47
3.2. Estudio de macroelectrólisis.	48
3.2.1 Macroelectrólisis a potencial controlado.	49
3.2.2 Macroelectrólisis a corriente controlada.	50
3.2.2.1 Electrodo de acero inoxidable A304.	51
a) Variación de la concentración Ag^+ a corriente controlada.	52
b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de acero inoxidable A304.	54
3.2.2.2 Electrodo de titanio.	57
a) Variación de la concentración Ag^+ a corriente controlada.	58
b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de titanio.	59
3.2.2.3 Electrodo de plata.	62
a) Variación de la concentración Ag^+ a corriente controlada.	63
b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de titanio.	64
CAPÍTULO 4.	
EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR ER01-FP EN LA RECUPERACIÓN DE Ag	69
4.1. Macroelectrólisis a diferentes velocidades de flujo.	70
4.1.1. Electrodo de acero inoxidable A304.	70
a) Variación de la concentración Ag^+ a diferentes velocidades de flujo.	71
b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el acero inoxidable A304 a diferentes velocidades de flujo.	72
4.1.2. Electrodo de titanio.	75
a) Variación de la concentración Ag^+ a diferentes velocidades de flujo.	76
b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el titanio a diferentes velocidades de flujo.	77
4.1.3. Electrodo de plata.	79
a) Variación de la concentración Ag^+ a diferentes velocidades de flujo.	80
b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre la plata a diferentes velocidades de flujo.	81
4.2. Caracterización del reactor electroquímico ER01-FP en la recuperación de Ag.	84



4.2.1. Determinación de las correlaciones experimentales con números Sh-Sc-Re para el proceso de recuperación de Ag, en el reactor ER01-FP.	91
4.2.2. Evaluación de los parámetros: eficiencia de la corriente (ϕ^e), rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}) y consumo de energía (E_s) asociados al reactor ER01-FP.	96
a) Eficiencia de corriente ϕ^e .	96
b) Consumo de energía (E_s) y rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}).	100
CONCLUSIONES GENERALES	108
ANEXO “A”. Transporte de masa.	112
ANEXO “B”. Voltamperometría cíclica.	120
ANEXO “C”. Cronoamperometría.	122
ANEXO “D”. Cronopotenciometría.	125
ANEXO “E”. Factores de evaluación.	127
BIBLIOGRAFÍA	139



LISTA DE FIGURAS

Figura		Pág.
1.	Etapas que involucran un proceso catódico.	12
2	Curva de polarización típica en el depósito catódico de un metal [7]	16
3	Reactor electroquímico FM01-LC [38]	22
4	Diferentes tipos de promotores de turbulencia, que son utilizados para incrementar el transporte de masa en un reactor FM01-LC [39].	23
5	Sistema hidráulico: recipientes, bombas y puertos de muestreo, utilizados en la realización de los estudios de macroelectrólisis.	39
6	Desecho sólido de la industria fotográfica (placa radiográfica).	40
7	Voltamperograma obtenido sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (Área de 64.3cm^2) de la solución DSFR, a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} y $\text{pH}=3$.	43
8	Voltamperograma obtenido sobre el electrodo de titanio (Área de 64.3cm^2) de la solución DSFR, a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Velocidad de barrido de 25 mVseg^{-1} y $\text{pH}=3$.	45
9	Voltamperograma obtenido sobre el electrodo de plata (Área de 64.3cm^2) de la solución DSFR, a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} y $\text{pH}=3$.	46
10	Depósito obtenido sobre el electrodo de acero inoxidable A304 después de realizar la macroelectrólisis de la solución DSFR a un potencial controlado de 250 mV .	50



11	Cronopotenciograma de la reducción del Ag^+ de la solución DSFR sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corriente de -40 a -125 mA , manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .	52
12	Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -40 a -125 mA , sobre un electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .	53
13	Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corrientes de -40 a -125 mA , manteniendo una velocidad de flujo de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	54
14	Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente en el intervalo de -40 a -125 mA . Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30kV .	56
15	Cronopotenciograma de la reducción del Ag^+ de la solución DSFR sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corriente de -40 a -125 mA , manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .	57
16	Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -40 a -125 mA , sobre un electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) a una velocidad de 10 Lmin^{-1} .	58
17	Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corrientes de -40 a -125 mA , manteniendo una velocidad de flujo de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	59



18	Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de titanio, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente en el intervalo de -40 a -125 mA. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30kV.	61
19	Cronopotenciograma de la reducción del Ag^+ de la solución DSFR sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corriente de -20 a -200 mA, manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .	62
20	Variación de la concentración normalizada de la especies iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -20 a -200 mA, sobre un electrodo de plata (área 64.3 cm^2) a una velocidad de 10 Lmin^{-1} .	63
21	Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corrientes de -20 a -200 mA, manteniendo una velocidad de flujo de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	64
22	Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de plata, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente en el intervalo de -20 a -200 mA. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30kV.	66
23	Cronopotenciogramas de la reducción del Ag^+ presente en la solución DSFR sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) cuando se impone una corriente constante de -40 mA y se varia la velocidad de flujo en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .	70
24	Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -40 mA sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) y se varia la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .	72



25	Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm ²) a una corriente constante de -40 mA en el intervalo de velocidades de flujo 5 a 15 Lmin ⁻¹ .	73
26	Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente constante de -40 mA, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 Lmin ⁻¹ . Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV.	74
27	Cronopotenciogramas de la reducción del Ag ⁺ presente en la solución DSFR sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm ²) cuando se impone una corriente constante de -65 mA y se varia la velocidad de flujo en el intervalo de 7.5 a 15 Lmin ⁻¹ .	75
28	Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag ⁺ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -65 mA sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm ²) y se varia la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 7.5 a 15 Lmin ⁻¹ .	76
29	Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm ²) a una corriente constante de -65 mA en el intervalo de velocidades de flujo 7.5 a 15 Lmin ⁻¹ .	77
30	Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de titanio, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente constante de -65 mA, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 7.5 a 15 Lmin ⁻¹ . Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV.	78
31	Cronopotenciogramas de la reducción del Ag ⁺ presente en la solución DSFR sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm ²) cuando se impone una corriente constante de -80 mA y se varia	79



	la velocidad de flujo en el intervalo de 5 a 15 Lmin ⁻¹ .	
32	Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag ⁺ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -80 mA sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm ²) y se varia la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 5 a 15 Lmin ⁻¹ .	81
33	Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm ²) a una corriente constante de -80 mA en el intervalo de velocidades de flujo 5 a 15 Lmin ⁻¹ .	82
34	Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de plata, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente constante de -80 mA, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15Lmin ⁻¹ . Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV.	83
35	Logaritmo del decaimiento de la concentración normalizada de Ag ⁺ presente en la solución DSFR, en función del tiempo de electrólisis para los electrodos de: (a) A304 (área de 64.3 cm ²) a una corriente constante de -40 mA en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 Lmin ⁻¹ , (b) titanio (área de 64.3 cm ²) a una corriente constante de -65 mA en el intervalo de velocidades de flujo de 7.5 a 15 Lmin ⁻¹ y (c) plata (área de 64.3 cm ²) a una corriente constante de -80 mA en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 Lmin ⁻¹ .	85
36	Variación logarítmica de Km para la plata como una función del logaritmo de la velocidad lineal de flujo v, cuando se impone una corriente de: -40 mA sobre el electrodo de A304 (a), -65 mA sobre el electrodo de Ti (b) y -80 mA sobre el electrodo de plata (c); durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	89
37	Variación logarítmica del producto ShSc ^{-0.33} y Re para la recuperación de plata de la solución DSFR en un reactor ER01-FP, cuando se impone una corriente de: -40 mA sobre un	93



	electrodo de A304 (curva a); -65 mA sobre un electrodo de Ti (curva b); y -80 mA sobre un electrodo de plata (curva c). Durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	
38	Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -150 mA sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2), a una velocidad de flujo constante 15 Lmin^{-1} durante un tiempo de electrólisis de 210 minutos.	105
39	Depósitos obtenidos sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) después de realizar el estudio cronopotenciométricos a una corriente constante de -150 mA y una velocidad de flujo de 15 Lmin^{-1} . Tiempo de electrólisis de 210 minutos.	106
A1	Esquema de un proceso de depósito.	112
A2	Curvas idealizadas. a) Perfil de la capa de difusión de Nernst. b) Perfil de concentración para diferentes valores de corriente. c) Curva corriente potencial para una reacción reversible (controlada por el transporte de masa).	115
A3	Representación lineal a) y semilogarítmica b) de la densidad de corriente como una función del sobrepotencial para una reacción catódica mostrando las diferentes regiones de control de velocidad.	116
B1	(a) Perturbación típica del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría, cíclica.	121
C1	(a) Representación esquemática del pulso en potencial aplicado a la interfase metal solución durante un cierto tiempo t . (b) Respuesta obtenida en el cambio de corriente con respecto al tiempo en un estudio cronoamperométrico.	123
C2	Representación esquemática del cambio de los perfiles de concentración de la especie O. Co (E1) representa la concentración de O fijada mediante el establecimiento del potencial E1. Co^b es la concentración de O en el seno de la solución.	123



- D1 (a) Representación esquemática del pulso en corriente aplicado a la interfase metal solución durante un cierto tiempo t . (b) Respuesta obtenida en el cambio de potencial con respecto al tiempo en un estudio cronopotenciométrico. 125



LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Producción del 2009 de los diez principales productores de plata en el mundo [4].	4
2	Tecnologías comparativas de la recuperación y tratamiento de plata.	8
3	Sobre potencial, corriente de reducción de Ag^+ y corriente máxima del pico de oxidación de plata, obtenidos mediante voltamperometría cíclica en estado de difusión estacionaria de la solución DSFR; sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.	47
4	Plata recuperada de la solución DSFR en peso, a las diferentes corrientes de reducción impuestas sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata (área 64.3 cm^2) a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	67
5	Coefficientes de transporte de masa asociado al área del electrodo de acero inoxidable A304, titanio y plata (área de 64.3 cm^2) de la especie electroactiva de Ag^+ provenientes de la solución DSFR. El K_m es evaluado utilizando una área de 37.4016 cm^2 .	87
6	Correlación experimental del K_m con respecto a la velocidad lineal de flujo v para la plata de una solución DSFR, en un reactor electroquímico ER01-FP ($A_{\text{canal}} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$) con electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata ($A=64.3 \text{ cm}^2$).	90
7	Propiedades físicas de la solución DSFR, utilizadas para evaluar los números adimensionales.	93
8	Correlación experimental $Sh=aRe^bSc^{0.33}$ de la plata para una solución DSFR para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, $A_{\text{canal}} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A=64.3 \text{ cm}^2$ en un reactor electroquímico ER01-FP.	95



9	Eficiencias de corriente con respecto al peso a diferentes corrientes para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.	98
10	Eficiencias de corriente con respecto al peso a diferentes velocidades de flujo para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.	99
11	Consumo de energía E_s y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} para la plata, obtenidos en el reactor ER01-FP cuando se impone una corriente en los intervalos de: -40 a -125 mA sobre el acero inoxidable A304 y titanio; y de -20 a -200 mA sobre la plata, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	101
12	Consumo de energía E_s y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} para la plata obtenidos en el reactor ER01-FP cuando se varia la velocidad de flujo de 0.219 a 0.657 ms^{-1} sobre el acero inoxidable A304 y plata; y de 0.328 a 0.657 ms^{-1} sobre el titanio, para un tiempo de electrólisis de 120 minutos.	102
13	Valores de E_s , y ρ_{ST} , ϕ^e y % recuperación de Ag^+ obtenidos para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, al imponer una corriente de -100 mA durante un tiempo de electrólisis de cuatro horas, a una velocidad de flujo constante de 0.657 ms^{-1} .	104



LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción	Unidades
A	Área del electrodo	cm ²
B	Ancho del canal	cm
C	Concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución	mol m ⁻³
C ₍₀₎	Concentración inicial	mol m ⁻³
C _(t)	Concentración al tiempo t	mol m ⁻³
D	Coefficiente de difusión	cm ² s ⁻¹
d _e	Longitud característica de la celda	cm
E	Potencial de electrodo vs electrodo de referencia	V
E _{cel}	Potencial de celda, es decir E _C -E _A	V
E _e	Potencial de electrodo de equilibrio	V
E _s	Consumo de energía	kWh Kg ⁻¹
F	Constante de Faraday	96485 C mol ⁻¹
I	Corriente	A
i _L	Corriente límite	A
J	Densidad de corriente	A cm ⁻²
K _m	Coefficiente de transporte de masa	m s ⁻²
M	Masa atómica	g mol ⁻¹



$m(0)$	Masa del reactivo al inicio del proceso	g
$m(t)$	Masa del reactivo después de haber transcurrido un tiempo t	g
n	Número de electrones implicados en la reacción electroquímica (adimensional)	Adimensional
Q	Carga necesaria para el cambio químico de interés	C
Q_{TOTAL}	Carga eléctrica total	C
R	Constante de los gases	8.314 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
R_{tot}	Suma de todas las resistencias dentro de la celda	ohm
S	Espesor del canal	cm
T	Tiempo	s
T	Temperatura	K
V_R	Volumen del electrolito en el reactor	cm^3
V_T	Volumen total	cm^3
X_A	Grado de conversión del reactivo	Adimensional
W_{cel}	Consumo de potencial electroquímica	W
W_j	Peso del metal j depositado	g
W_{TOTAL}	Peso del metal j que debería ser obtenido al imponer una corriente i durante un tiempo t	g
η	Sobrepotencial, $E-E_e$	V
ν	Velocidad lineal de flujo	cm s^{-1}
ν	Viscosidad cinemática	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
ρ_{ST}	Rendimiento espacio-tiempo	$\text{Kg s}^{-1} \text{m}^3$



ϕ^e Eficiencia de corriente Adimensional

Grupos adimensionales

Sc Número de Schmidt = ν / D

Sh Número de Sherwood = $K_m d_e / D$

Re Número de Reynolds = $\nu d_e / \nu$



INTRODUCCIÓN

En el mundo, la plata es considerada como uno de los metales preciosos de mayor importancia, debido a las propiedades físicas que posee y al valor económico que representa. Un informe dado a conocer por la Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía, acerca de la producción mundial de plata en el año 2009 coloca a México como el tercer productor de plata en el mundo, por debajo de Perú y China [1-3]; siendo años atrás México el que encabezaba esta lista. Este retroceso se debió al colapso que sufrió la economía mundial en la segunda mitad del 2008 que afectó al 2009, aunado al incremento del costo de energía, al retraso en proyectos de exploración y a que los yacimientos con los que cuenta el país encuentran en un latente agotamiento [4]. Ante este hecho, es fundamental que el país opte por nuevas fuentes y formas de obtención de este metal, y así mantenerse competitivo en el mercado internacional de la plata. En los últimos años, países como EE.UU., Japón, India y Alemania se han involucrado en la recuperación de plata contenida en productos posconsumidos, tan solo en el 2006, el 60% de la plata recuperada en el mundo provino de estos cuatro países, siendo su principal fuente de obtención de plata los desechos fotográficos [1-3]. Debido a esto, es conveniente que México vea en los productos posconsumidos una opción viable y alterna en la obtención de este metal, lo cual le permitirá involucrarse en el tratamiento de los desechos industriales. Un ejemplo de estos productos son las placas radiográficas, las cuales una vez cumplida su función son desechadas por completo, lo cual representa cerca del 46% de la plata destinada al sector fotográfico [5].

De hecho, la industria ha manejado este tipo de desechos, desafortunadamente las tecnologías con la que se cuentan actualmente no satisfacen los requerimientos de máxima recuperación de plata, ni los niveles ambientales requeridos de menos de 5 ppm en efluentes [6-8]. Además, la creación de un sistema eficiente de tratamiento de productos posconsumidos no puede darse de forma espontánea, es necesario que se



tomen en cuenta tres aspectos importantes, estos son: 1) la planificación de las etapas del proceso, 2) el estudio de la viabilidad económica, protección ambiental y recursos naturales y 3) la innovación tecnológica.

Debido a lo anterior, resulta esencial que el país se enfoque en el desarrollo tecnologías propias que den respuesta a la necesidad de recuperar plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica. Permitiendo, llevar a cabo la reutilización de la plata ya sea en la misma industria del revelado o en otras, donde sus propiedades conductoras y/o estabilidad en ambientes corrosivos propicien el desarrollo de nuevos procesos industriales.

Actualmente, los procesos electroquímicos son utilizados para recuperar plata contenida en desechos generados por el sector fotográfico, mediante el uso de unidades de procesos (reactores), dado el bajo costo de recuperación [9]. Lo cual, abre la posibilidad de recuperar Ag presente en los desechos sólidos generados por la industria fotográfica y radiográfica, y así utilizarla como materia prima para recubrir metales, lo cual propicia nuevas áreas de aplicación.

En la actualidad, se cuenta con un gran número de reactores electroquímicos para diversos procesos, entre los que se encuentran: Electrocell AB, FM01-LC y FM21, utilizados para estudios a nivel laboratorio, nivel planta piloto y escala industrial respectivamente, los cuales han mostrado su versatilidad en la recuperación de metales [10-15]. Es importante señalar, que el uso de un reactor electroquímico como una alternativa en la recuperación de metales, será competitivo con los métodos tradicionales, siempre y cuando pueda ofrecer una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. Dependiendo principalmente del diseño del reactor.



En esta investigación, se pretende trasladar las condiciones encontradas en un trabajo previo a un reactor electroquímico tipo filtro prensa (denominado ER01-FP), ya que en este tipo de reactor el transporte de masa puede ser mejorado a través del uso de deflectores y promotores de turbulencia [16, 17]. La finalidad de este estudio, es verificar las condiciones operacionales donde se lleva a cabo el depósito de plata, sobre electrodos planos de acero inoxidable A304, titanio y plata. Estableciendo la metodología necesaria para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica (DSFR). Esto permitirá plantear la utilización del reactor ER01-FP como una alternativa viable en el proceso de recuperación masiva de plata.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

La plata es uno de los metales más conocidos desde la antigüedad, y que al igual que otros metales se empleo en un inicio para la elaboración de armas de guerra, después se utilizó para la fabricación de utensilios y ornamentos; extendiéndose posteriormente al comercio, al acuñarse las primeras monedas de plata. Actualmente, la plata es un metal comercializado a nivel mundial. Sus propiedades como metal dúctil y maleable han permitido que pueda ser utilizado en diversos usos como son la numismática, fotografía, automotriz, electrónica, joyería, etc., [18].

Durante el 2009, la producción minera mundial de plata fue de 21,400 T (688 millones de onzas) [4,19, 20]. Siendo sus principales productores Perú con 18% de la producción mundial, China con 14%, México con 11.7%, Chile con 9.3% y Australia con 8.4% y (tabla 1). Los países que entre otros incrementaron su producción fueron: Chile con 42%, Bolivia con 22.5% y Polonia con 1%; en contraste Australia registro una disminución del 6.7% [20, 21].

Tabla 1. Producción del 2009 de los diez principales productores de plata en el mundo [4].

Los 10 principales países productores de plata en el 2009		
		(toneladas)
1	Perú	3,900
2	China	3,000
3	México	2,500
4	Chile	2,000
5	Australia	1,800
6	Bolivia	1,360
7	Rusia	1,300
8	Estados Unidos	1,230
9	Polonia	1,200
10	Canadá	700



En México, la producción durante el 2009 fue de 2,500 T, teniendo una disminución del 22.8% con respecto al 2008. Lo cual hace que México pase del segundo al tercer productor de plata en el mundo, después de Perú (3,900 T) y China (3,000 T) [3, 20].

De la producción minera en México destacan la mina de Fresnillo en Zacatecas, la cual se mantiene como la mina más rica en plata en el mundo produciendo 33 millones de onzas de plata (1000 T) representando el 32.5% de la producción de este metal a nivel nacional. Por su parte, la unidad Tizapa produjo tres millones de onzas (96 T), mientras que la mina Naica produjo dos millones de onzas (64 T), ambas pertenecientes a la industria MET-MEX Peñoles. Por entidad federativa, cuatro estados de la república Mexicana aportaron el 82% de la producción nacional minera de plata, estos estados fueron: Zacatecas (46%), Chihuahua (14%), Durango (13%) y Sonora (9%) [22].

El precio promedio de la plata en el 2009 fue de \$14.66 Dls/Oz, lo que significó una disminución del 2.3% respecto al 2008 (\$15.02 Dls/Oz). La disminución en el precio de la plata obedece al colapso que sufrió la economía mundial a mitad del 2008 y que afectó al 2009 [4, 23]. El comportamiento del precio durante el año 2009 mostró una tendencia a la baja, hasta cerrar en \$11.29 Dls/Oz en diciembre del 2009 [23].

La plata que es producida en el mundo se destina para satisfacer las necesidades de cuatro sectores, estos son: el industrial, el joyero, el fotográfico y el de monedas. Dentro de estos sectores, el industrial es el que ha experimentado un mayor crecimiento debido a la demanda eléctrica y de electrónicos, para su uso en productos tecnológicos como celulares, reproductores de música, y los componentes electrónicos de los automóviles. Las características únicas que hacen de la plata un excelente conductor, reflector y con crecientes propiedades antibacteriales, ha originado que este sector tenga una demanda de plata del 39% durante el 2009 [3, 24].



Por lo general, la demanda de plata en el 2009 mostró un comportamiento similar al observado en el año anterior. La demanda para joyería y platería fue del 25% [19]. Por su parte el sector de monedas y medallas demandó el 9% de la plata producida [3, 20, 23]. La fotografía, anteriormente fue uno de los sectores más demandantes del metal por ser fuertemente dependiente del nitrato de plata, el cual permite la impregnación del color en los rollos de película. Sin embargo, debido al gran auge de la tecnología digital ha ocasionado que el sector fotográfico disminuya su consumo de plata, tan solo en el 2009 la demanda fue del 10% de las 21,400 T (688 millones de onzas) [3, 19].

Una vez que los productos fabricados por los distintos sectores, han cumplido su tiempo de vida útil, terminan siendo desechados. La gran mayoría de estos desechos, son tratados por procesos como la fundición, con el fin de recuperar la plata presente en sus componentes, lo cual es de interés económico. Sin embargo, en el caso específico de la plata utilizada en el sector fotográfico, sus desechos se encuentran presentes, ya sea en forma sólida como son las placas radiográficas; o en solución, como lo son los líquidos fijadores utilizados en los procesos de revelado.

A pesar de que en la actualidad se cuenta con tecnologías que atienden la problemática del tratamiento de los desechos generados por el sector fotográfico, estos no satisfacen los requerimientos de máxima recuperación, ni los niveles ambientales requeridos de menos de 5 ppm de Ag^+ en efluentes [6, 7]. Hoy en día, diversos países se han involucrado en la recuperación de la plata contenida en los desechos generados por los distintos sectores (chatarra o fuentes secundarias), siendo sus principales exponentes Estados Unidos, Japón, India y Alemania. Tan solo en el 2006, estos cuatro países recuperaron poco más de 3520 T métricas de plata, siendo su principal fuente de obtención los desechos fotográficos [1,2].



Debido a esto, resulta relevante que el país se involucre en el desarrollo de tecnologías propias mediante el diseño y uso de unidades de procesos (reactores) cada vez más eficientes y versátiles, que le permitan involucrarse en la recuperación de plata proveniente de los desechos industriales, como son los generados por el sector fotográfico. Lo anterior, además de beneficiar económicamente, dado que el precio actual de la plata oscila en los 18 dólares por onza (mayo 2010) [23], permitirá que el país permanezca activo en el mercado mundial de la plata, ya que años atrás, el país se mantenía como su principal productor. De esta forma, la plata recuperada puede ser reutilizada en la misma industria del revelado o en otras, donde las propiedades conductoras y/o la estabilidad de ésta en ambientes corrosivos propicien el desarrollo de nuevos procesos industriales.

1.1. Procesos de separación para la recuperación de plata.

Actualmente, se cuenta con algunos procesos para la recuperación de plata presente en los líquidos fijadores desechados por la industria fotográfica, como son los químicos y electroquímicos. Los dos métodos más comunes y universalmente validados para la recuperación de plata de los líquidos fijadores desechados son el intercambio iónico (ocurre en cartuchos de reemplazo metálico) y el laminado de plata en unidades electrolíticas [14]. Los cuales, ya se han descrito con mayor detalle en la literatura [9, 10, 25] y muestran la conveniencia de utilizar el proceso de recuperación electroquímica dado su bajo costo de recuperación, como se muestra en la tabla 2 [9].



Tabla 2. Tecnologías comparativas de la recuperación y tratamiento de plata.

	Concentración inicial de Ag (mg L ⁻¹)	Concentración final de Ag (mg L ⁻¹)	Tipos de Soluciones	Costos de capital (USD)	Costos de operación
Electrólisis Terminal	2000 a 12000	50 a 250	La mayoría de las soluciones ricas en plata	2,000 a 30,000 (depende del tamaño y sofisticación del equipo)	Bajo
Electrólisis en línea de la recirculación	500 a 7000	250 a 1000	Fijadores en ciertos procesos	1,500 a 8,000 (depende del tamaño y sofisticación del equipo)	Bajo
Reemplazo metálico	Variable	0.5 a 15	La mayoría de las soluciones ricas en plata	50 a 3,000 (necesita un tanque y sistema de bombeo)	Alto
Precipitación del sulfuro	Variable	0.1 a 1.0	La mayoría de las soluciones ricas en plata	2,000 a 10,000	Medio
Precipitación	> 250	0.3 a 1.5	La mayoría de las soluciones ricas en plata	3,000 a 75,000 (depende de la automatización)	Medio
Intercambio de ion (soluciones limpias)	< 30	0.1 a 1.0	Soluciones limpias y muy diluidas	10,000 a 100,000	Alto

1.2. Fundamentos de los reactores electroquímicos.

Desde hace más de treinta años, los reactores electroquímicos han formado parte del desarrollo tecnológico. La variedad de aplicaciones han dado como resultado muy diversas configuraciones, tamaños e incluso el empleo de diversos materiales para su construcción. El desarrollo de estas unidades de proceso se ha basado principalmente en [13]:



- La búsqueda de diseños simples que generen costos bajos de operación y de mantenimiento.
- La necesidad de velocidades de transporte de materia y superficie por unidad de volumen de reactor altas, para permitir el tratamiento de reactivos a una velocidad de producción razonablemente alta.
- La necesidad de diseñar una celda electroquímica (o modificar un diseño ya existente) para manipular el tipo de reactivo o producto, asegurando su pureza y acondicionando la frecuencia deseada de su entrada y salida del reactor.

Un gran número de factores deben de considerarse durante la selección de un reactor en específico, y para el desarrollo de uno nuevo.

De los principios fundamentales de la electroquímica dos establecen que:

1. Un proceso electródico, es una reacción heterogénea acompañada por una transferencia de carga en la superficie del electrodo en contacto con el electrolito.
2. La transferencia de masa, es proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través de la interface electrodo-electrolito, la cual está gobernada por la ley de Faraday [26].

Los factores que se toman en cuenta para el diseño y desarrollo de reactores electroquímicos son los termodinámicos, cinéticos, materiales, temperatura y presión y los fenómenos de transporte.

Termodinámicos: El uso de principios termodinámicos, términos y ecuaciones que incluyen: interfases cargadas, potencial de electrodo, leyes de Faraday y sobrepotencial. Estos últimos son utilizados para calcular el voltaje terminal en el reactor. El cálculo del



voltaje teórico es comparado con el valor medido con el fin de evaluar la eficiencia y la eficacia del diseño del reactor [27].

Cinéticos: Los métodos electroquímicos experimentales para la determinación de parámetros cinéticos, junto con velocidades de transporte, definen la producción por espacio-tiempo y frecuentemente determinan los límites de estabilidad prácticos de los materiales empleados en los reactores. La velocidad a la cual alguna reacción electroquímica se lleva a cabo, así como reacciones no deseadas, pueden ser calculadas o medidas [27].

Materiales: Implica la selección y análisis de éstos, bajo las condiciones de operación del reactor [27]. Los materiales de los electrodos, para la gran mayoría de los procesos, deben ser totalmente estables en el medio de electrólisis y permitir que la reacción deseada tenga una alta eficiencia de corriente a bajos sobrepotenciales [13, 28]. Este aspecto resulta fundamental en cuanto al costo-eficiencia.

Temperatura y presión: La electrólisis a una presión elevada o reducida debe ser evitada, ya que se generaría una complejidad en su escalamiento. Sin embargo, cuando se hace uso de solventes volátiles, se recomienda un incremento en la presión para minimizar las pérdidas de solvente. Por otro lado, la temperatura es un parámetro que debe de ser tomado en cuenta; por ejemplo, las temperaturas cercanas al ambiente son utilizadas debido a sus efectos benéficos sobre la cinética de todas las etapas en un proceso de electrodo [13].

Fenómenos de transporte: Transporte de momentum, masa, carga y calor, junto con factores cinéticos determinan el factor espacio-tiempo [27]. De estos fenómenos es necesario resaltar la relación directa que existe entre el transporte de masa y carga como



parte característica de un proceso electródico. A continuación, se analizará detalladamente la relación entre estos fenómenos de transporte.

1.2.1. Fenómenos de transporte en los procesos electrolíticos.

La reacción electroquímica para el depósito en la interfase (electrodo-electrolito) involucra dos fenómenos. El primero es la transferencia de masa donde las especies deben desplazarse del seno de la solución hacia la interfase. El segundo es la reacción de superficie llamada reacción electroquímica en el electrodo [7, 27]. Considerando la reacción:



Donde la especie O es soluble y R es la especie convertida debido a la transferencia de e^- (metal recuperado). Esta conversión de reactivos en productos se representa en la figura 1 [7]. De estas etapas, aquella cuya velocidad sea la menor (etapa más lenta), controlará la transformación electroquímica de O a R.

Se deben considerar dos posibles situaciones extremas: de control por transporte de carga (reacción electroquímica) y control por transferencia de masa [29].

1.2.2. Transporte de Masa.

El movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituye una parte esencial de los procesos electroquímicos. Generalmente, se busca que todo el proceso se encuentre controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta manera se alcanza una mayor conversión del reactivo en ciertas condiciones de hidrodinámica. Sin embargo,



éste no es siempre el caso ya que algunas veces el control de la reacción es mixto, es decir, parcialmente controlado por ambos, la transferencia de electrones y el transporte de masa. En la figura 1 se muestra los tres posibles pasos limitantes de un proceso electroquímico. Particularmente de este hecho, en la ingeniería electroquímica, el transporte de masa por convección toma un papel muy importante, dado que esta contribución ayuda a disminuir el espesor de la capa límite difusional. Así pues, los reactores electroquímicos están diseñados para tener un transporte de masa efectivo, el cual es alcanzado cuando el electrolito está en movimiento continuo hacia el electrodo o cuando el electrodo está en movimiento.

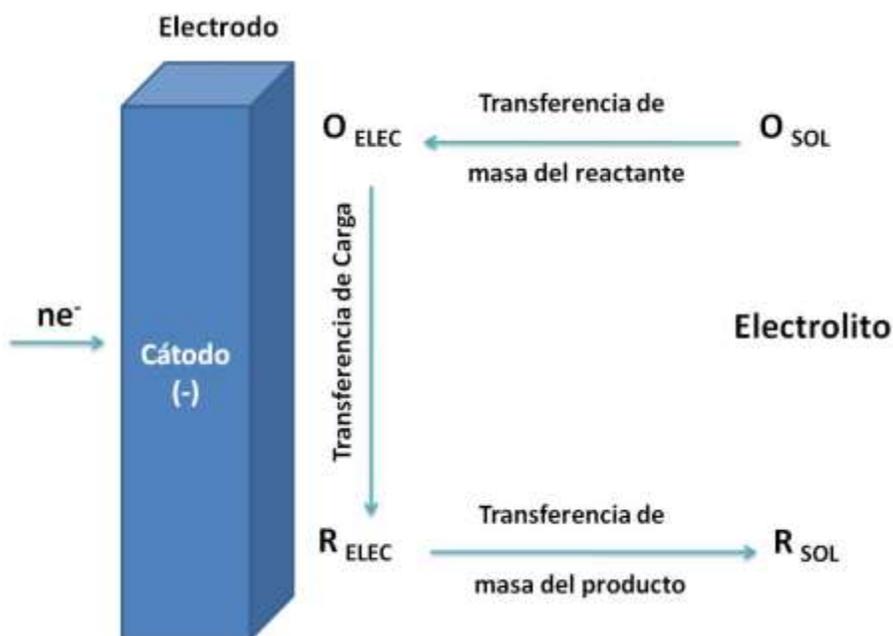


Figura 1. Etapas que involucran un proceso catódico.

Las diferentes formas de transporte de masa [30, 31] para un proceso electroquímico son:

a).- Migración, es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo.



b).- Convección, es el movimiento de las especies originado por un gradiente de velocidad, hay dos tipos de convección: la natural, que es causada por diferencias en la densidad, y la convección forzada en la cual se induce el movimiento del electrodo o del electrolito.

c).- Difusión, es el movimiento de las especies debido a diferencias de concentración.

En los experimentos electroquímicos convencionales se usa un exceso de electrolito soporte, electroquímicamente inerte, para asegurar que la migración de la especie electroactiva no limite al transporte de masa, de manera que el transporte de masa se lleve a cabo por difusión, convección o por la combinación de estas dos.

a) Difusión-convección

En los sistemas electroquímicos existe convección debido a que el electrolito puede ser bombeado a través de una celda electroquímica, agitado por aire o mecánicamente. El electrodo también puede moverse por rotación o vibración. La mezcla de transporte de masa debido a difusión y convección puede originar perfiles de concentración muy complicados y difíciles de modelar; sin embargo, el modelo de la capa de difusión de Nernst proporciona una buena aproximación a la realidad (ver anexo A).

En realidad, la demarcación entre el transporte de masa por difusión y por convección no existe; lo que ocurre es un cambio gradual en el modo de transporte, en donde la difusión es más importante a medida que nos acercamos al electrodo. Esto puede entenderse más fácilmente si se considera que la reacción está únicamente controlada por el transporte de masa y se impone una serie de valores de densidad de corriente desde $i = 0$ hasta $i = i_L$ (anexo A).



La convección, es la contribución predominante en la transferencia de masa en las celdas electroquímicas utilizadas para el tratamiento de efluentes, pero la difusión es importante en la superficie del electrodo.

La velocidad de flujo es un factor importante debido a que:

- a) Gobierna el grado de conversión incrementando el coeficiente de transferencia de masa.
- b) El incremento de pH cercano al cátodo ocasionado por la evolución de hidrógeno, puede resultar en una precipitación del hidróxido del metal durante el proceso de remoción del ion metálico, así el incremento del flujo puede remover el hidróxido formado sobre la superficie del electrodo.
- c) Remueve aire u otros gases presentes en la matriz, los cuales afectan directamente a la conductividad de la solución y por lo tanto a la distribución del potencial del electrodo.
- d) Puede proporcionar agitación al electrolito en el caso de los sistemas dinámicos.
- e) En celdas de recuperación de metales de lecho fluidizado, la fluidización de las partículas provee agitación y mejora la transferencia de masa del sistema.
- f) Gobierna el consumo de energía involucrado en el suministro del electrolito a través del reactor para vencer la resistencia a la fricción impuesta por la matriz porosa.

A una velocidad de flujo dada y bajo condiciones de corriente límite i_L , la reacción de transferencia electrónica es muy rápida y la velocidad de la reacción electroquímica dependerá de la velocidad de transferencia de masa. Por lo tanto, en los procesos donde el transporte de masa se lleva a cabo por difusión y convección, la corriente límite está dada por:



$$i_L = nFK_mAC$$

Donde i_L es la corriente límite (A), n es el número de electrones transferidos (eq mol^{-1}), K_m es el coeficiente de transporte de masa (cm s^{-1}), C es la concentración en el seno de la solución (mol cm^{-3}), F es la constante de Faraday (C eq^{-1}) y A es el área del electrodo (cm^2).

Cuando un proceso está controlado por transferencia de masa, se asume que:

- No hay reacciones secundarias.
- Hay una distribución uniforme de la corriente i y del potencial E .
- La disminución de la concentración del ion M^{n+} en un solo paso a través del electrodo no es significativa, por lo que la concentración del seno de la solución se considera constante.

1.2.3. Recuperación de iones metálicos.

La recuperación de iones metálicos M^{n+} se encuentra basada en el depósito electroquímico del metal.



El potencial de equilibrio termodinámico $E_{M^{n+}/M}$ de la reacción anterior contra el electrodo normal de hidrógeno se describe por la ecuación de Nernst:

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + (RT / nF) * \ln C_{M^{n+}}$$



Donde $E^0_{M^{n+}/M}$ es el potencial estándar a $a_{M^{n+}} = 1$. Si el potencial del electrodo es más bajo que el potencial de equilibrio, $E < E_{M^{n+}/M}$, el depósito del ion M^{n+} toma lugar a sobrepotenciales catódicos $\eta = (E - E_{M^{n+}/M}) < 0$, mientras que a potenciales $E > E_{M^{n+}/M}$, la fase del metal es termodinámicamente inestable y se disuelve a sobrepotenciales anódicos $\eta = (E - E_{M^{n+}/M}) > 0$. Consecuentemente, según la ecuación de Nernst, esto puede disminuir la concentración del metal en la solución a valores tan bajos como se mantenga el potencial del electrodo lo suficientemente negativo.

$$C_{M^{n+}} = C_M \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0_{M^{n+}/M}) \right]$$

Sin embargo, si la concentración llega a ser extremadamente baja, a menos de 0.05 ppm en una electrólisis, el transporte de masa por difusión disminuye fuertemente. En la práctica esto no resulta económico, debido a un incremento en el tiempo de electrólisis y un bajo rendimiento espacio-tiempo.

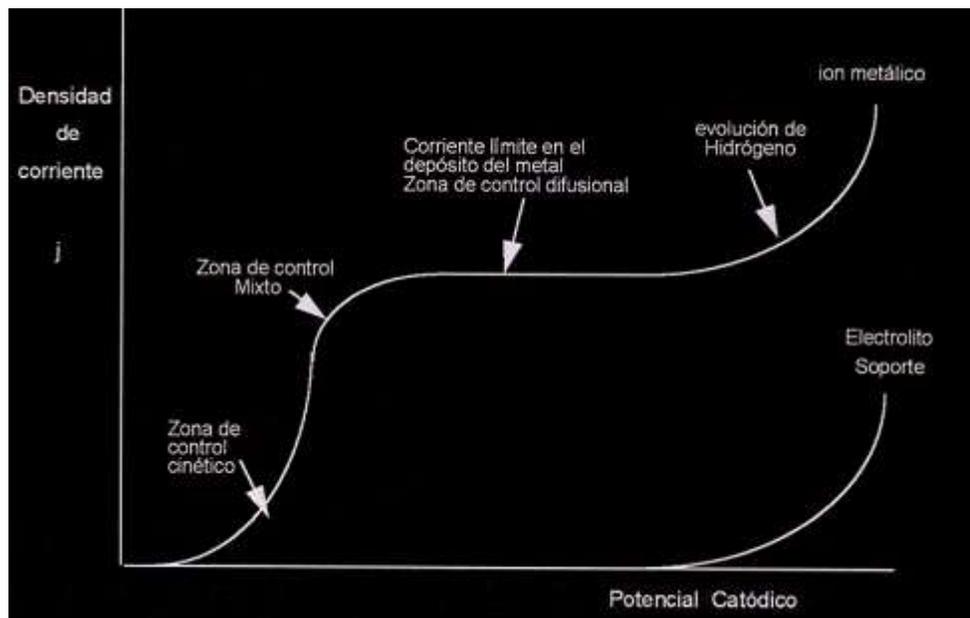


Figura 2. Curva de polarización típica en el depósito catódico de un metal [7].



Una curva de polarización típica que ilustra el comportamiento del depósito electroquímico de iones metálicos [7], se muestra en la figura 2. En ésta figura se presentan las tres zonas en el que la curva i vs E puede dividirse, cuando el potencial se lleva a valores más negativos.

1. Región controlada por la transferencia electrónica, entre los potenciales $E_e - E_1$, de alrededor de 50 mV. La reacción es controlada por la transferencia de electrones, y podría decirse que ésta es una zona de activación en la superficie del electrodo. Si el potencial se hace más negativo, la densidad de corriente aumentara exponencialmente de acuerdo con la expresión de Tafel. La región de Tafel puede definirse aproximadamente por:

$$j_0 < 0.01j_L$$

2. Región mixta. Si el potencial se hace más negativo ($E_1 - E_2$), la concentración en la superficie será mucho menor que en el resto de la solución y la influencia de la transferencia de masa en la reacción será mayor. La grafica j vs E no será lineal. La región mixta comienza aproximadamente cuando:

$$j = 0.05j_L$$

3. Región controlada por la transferencia de masa. Como el potencial en esta región es mucho más negativo ($E_2 - E_3$), la transferencia electrónica es muy rápida comparada con la transferencia de masa. La concentración del reactante es cero en la superficie del electrodo y la densidad de corriente es independiente del potencial, pero dependiente de las condiciones de flujo.



1.3. Clasificación de los reactores electroquímicos.

Clasificar a los reactores electroquímicos resulta ser un poco complejo, debido a la gran diversidad de diseños que existe. Sin embargo, es posible definir varias categorías de reactores electroquímicos, en base a los siguientes criterios [13]:

- Modo de operación con respecto al tipo de electrolito.
- La dirección de la conversión de la energía, es decir, las celdas galvánicas convierten la energía química en energía eléctrica, mientras que las celdas electrolíticas establecen lo contrario.
- Frecuencia de extracción del producto, que puede ser continuo o intermitente.
- División de la celda, donde se puede evitar un separador o introducirlo arbitrariamente.
- Geometría del electrodo, que puede suponer el uso de electrodos bidimensionales o tridimensionales.
- Movimiento del electrodo, con una subdivisión entre electrodos móviles o estáticos.

Centrando la atención sobre los procesos involucrados en la recuperación y remoción de metales, se pueden mencionar varios ejemplos. La degradación de residuos provenientes de sectores industriales, tales como la galvanoplastia, el fotográfico, la producción de circuitos impresos o la tecnología de baterías, requieren un tratamiento especial para la remoción de los iones metálicos o reciclado del material de valor. Es así, que la remoción de estos iones de las aguas de desechos y la recuperación de metales constituye actualmente uno de los principales usos de los reactores electroquímicos [32, 33].



Las concentraciones de los iones metálicos de estas descargas, pueden alcanzar valores superiores a 100 ppm [34]. Los métodos electroquímicos, son comúnmente usados para reducir el ión metálico a su estado elemental. Si la concentración de estos es del orden de 100 a 500 ppm, puede usarse una celda con electrodos bidimensionales [35, 36]. Otros ejemplos lo constituyen las celdas de refinación como son las de Cu, Ag, Au y Zn, principalmente. Entre los reactores más utilizados al respecto, se describe a continuación.

1.3.1. Reactor electroquímico tipo Batch.

El reactor electroquímico tipo Batch es uno de los más comúnmente utilizados, donde los electrodos (bidimensionales) son sumergidos dentro de un tanque metálico o de plástico. Por lo general, su diseño es una celda sin división con un par de electrodos. La incorporación de membranas y separadores es conveniente en el caso de que se necesiten, en particular para el control de contaminación y recuperación de metales [34, 36]. Generalmente, este tipo de reactor presenta una concentración uniforme en todo el volumen del reactor.

La electrorecuperación de metales, como Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Mg, Cd, Pb, Ag y Au puede llevarse a cabo dentro de estos reactores. Estos utilizan ánodos verticales y cátodos en forma de platos. El cátodo normalmente es una lámina de aluminio, acero inoxidable o titanio. Mientras que el ánodo es típicamente un material inerte productor de oxígeno, como el dióxido de plomo (Pb/PbO₂) o cualquier tipo de óxido de metal precioso. Las celdas pueden ser abiertas en la parte superior para facilitar la inspección, inserción de los electrodos y la extracción del cátodo. El material de construcción del tanque, puede ser de caucho o de plástico, los más recientes están contruidos a base de polipropileno.



Los reactores tipo Batch, con electrodos de 0.5 m^2 , han permitido tratar de manera económica soluciones con alta concentración de metales entre 200-500 ppm [34, 37].

1.3.2. Reactor electroquímico tipo cilindro rotatorio.

Los reactores de cilindro rotatorio con electrodos bidimensionales, son utilizados también para la remoción de iones metálicos. Este reactor opera con un electrodo de cilindro con un flujo turbulento, con velocidades que oscilan entre 200-1200 rpm. Una de las principales ventajas que ofrecen este tipo de reactores, es la posibilidad de ajustar la velocidad de rotación del cátodo y el desalajo del metal depositado sobre el electrodo, en forma de polvo [36].

El cilindro rotatorio, ha sido utilizado para la remoción de metales preciosos de los licores de refinación. El metal se recupera de forma discontinua a intervalos de un día, se levanta el electrodo de cilindro rotatorio y se talla manualmente el metal de la superficie del electrodo. Este tipo de reactor, trabaja con velocidades de rotación de 1-2 rpm para producir plata de alta pureza a partir de soluciones concentradas de nitrato. Un polímero micro poroso es utilizado con el fin de evitar la contaminación con partículas provenientes de los ánodos impuros [34].

1.3.3. Reactores electroquímicos tipo filtro prensa.

Los reactores tipo filtro prensa de placas paralelas son los más comúnmente utilizados en aplicaciones a nivel laboratorio e industrial. Las celdas tipo filtro prensa tienen aplicaciones en la síntesis orgánica e inorgánica, celdas de combustible, baterías redox y en los procesos de tratamiento de efluentes [11]. Un gran número de reactores están ahora disponibles para diversos procesos, los cuales han sido bien caracterizados en la literatura [12], dentro de los cuales se encuentran el reactor Electrocell AB, el reactor



FM01-LC y el reactor FM21, utilizados estudios a nivel laboratorio, nivel planta piloto y escala industrial (principalmente para la producción de cloro-sosa), respectivamente [14]. Los electrodos pueden estar colocados de forma horizontal o vertical. La geometría de platos paralelos es más popular y conveniente para muchos de los procesos electroquímicos, debido a que presentan las siguientes características:

- Simplicidad de construcción de las estructuras de la celda, conexiones de electrodo y sellado de membranas, así como gran variedad de materiales de electrodo y separadores.
- La distribución de potencial y corriente son razonablemente uniformes.
- El transporte de masa, puede ser ajustado y controlado usando una variedad de promotores de turbulencia y/o por control mecánico de la velocidad de flujo del electrolito.

La construcción detallada de los platos y estructura de celdas es muy variada. Los electrodos, secciones de electrolitos y platos aislantes (para separar a las celdas eléctricamente); y cuando es necesario separadores, son sellados en un contenedor, el cual puede albergar hasta 100 celdas individuales. Los componentes de la celda frecuentemente son montados en filtro prensa. Un amplio rango de flujos de electrolitos pueden ser manejados y la alimentación del electrolito puede ser conectada en serie o paralelo. En la mayoría de los reactores de placas paralelas, los electrodos son de gran longitud y de una sola pieza [34].

a) Reactor FM01-LC

El reactor FM01-LC es una versión más pequeña del reactor FM21-SP (2100 cm² de área de electrodo de trabajo) desarrollada por ICI TM, utilizado a nivel industrial [13].



Este reactor ha demostrado su versatilidad, ya que permite el uso de diferentes tipos de electrodos, ya sean bidimensionales o tridimensionales y si es necesario el empleo de una membrana de separación entre el cátodo y el ánodo (figura 3). Una de las características de los reactores FM01-LC, es que la transferencia de masa puede ser más eficiente con el uso de deflectores y promotores de turbulencia [16, 17].

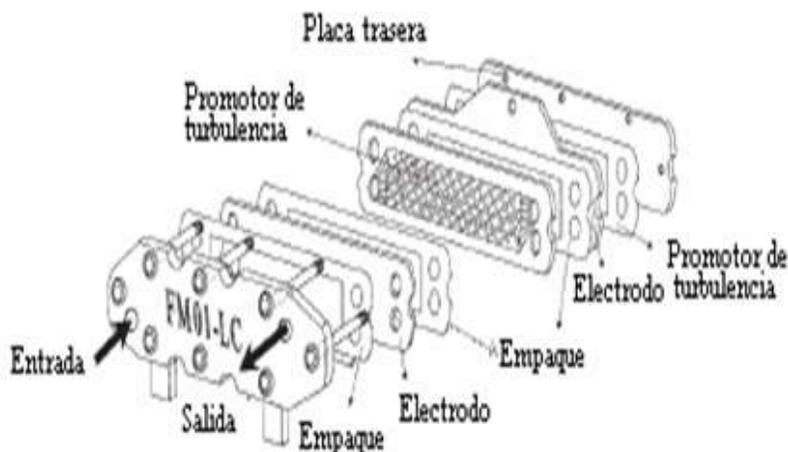


Figura 3. Reactor electroquímico FM01-LC [38].

Brown et. al., en 1992 [39] investigaron el efecto de diferentes tipos de promotores de turbulencia (Fig. 4), considerando factores tales como, la orientación, tamaño de la malla y velocidad del electrolito, utilizando el reactor FM01-LC. Estos promotores permiten incrementar el transporte de masa, proporcionando una mayor uniformidad en la distribución del fluido. Por otra parte, estos mismos autores reportan que la orientación, geometría y la fracción vacía, juegan un papel muy importante influyendo en la hidrodinámica y transferencia de masa. En los casos de los promotores de turbulencia A-D, la fracción vacía es mayor que la de los promotores E y F, por lo que presentan un mayor porcentaje de área abierta. En este mismo trabajo se indica que los promotores con una fracción vacía mayor a 0.80 (A-D), presentan una transferencia de masa más eficiente que los que tenían menores fracciones vacías (E y F).



Por otra parte, el transporte de masa puede ser caracterizado por medio de correlaciones adimensionales, que establecen que el coeficiente de transferencia de masa (k_m), es función de las dimensiones y forma del electrodo de trabajo, propiedades del electrolito, y la velocidad de flujo. A continuación, se describen a detalle estas correlaciones.

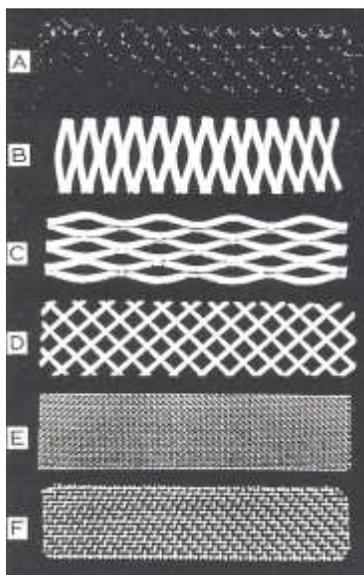


Figura 4. Diferentes tipos de promotores de turbulencia, que son utilizados para incrementar el transporte de masa en un reactor FM01-LC [39].

b) Transporte de masa en el reactor electroquímico tipo prensa.

Muchos procesos electroquímicos son llevados a cabo en la corriente límite o cerca de la corriente límite, con el propósito de maximizar el rendimiento espacio tiempo del electrolizador. Bajo condiciones de control por transporte de masa, la corriente límite está relacionada con el coeficiente global de transferencia de masa, definido como [40]:



$$K_m = \frac{i_L}{AnFC}$$

Donde, i_L es la corriente límite para la reacción electroquímica (Ampere), A es el área del electrodo (cm^2), n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (96500 C eq^{-1}), y C es la concentración de la especie electroactiva (mol cm^{-3}).

El transporte de masa en la práctica es usualmente caracterizado por la medición de la corriente límite, en un intervalo de velocidad del electrolito. La dependencia del transporte de masa con respecto a la hidrodinámica es descrita por correlaciones adimensionales empíricas de la forma [38-40]:

$$Sh = aRe^bSc^c \quad (\text{Ec. 1})$$

Existen diferentes correlaciones empíricas que han sido reportadas para el transporte de masa en el reactor tipo filtro prensa. Estas correlaciones, indican que los valores de a (Ec. 1) están asociadas a la forma y magnitud del electrodo, mientras que b , se encuentra relacionado con el régimen hidrodinámico dentro del reactor electroquímico [40-43].

Los números Reynolds, Sherwood y Schmidt, de la Ec. 1, describen la hidrodinámica, el transporte de masa, y las propiedades de transporte del electrolito, respectivamente. El número de Reynolds (Re) es un número adimensional que da las condiciones de flujo del electrolito en una geometría de reactor dada, y está definido como [13]:



$$Re = \frac{ud_e}{\nu}$$

Donde u es la velocidad lineal de flujo a través de la celda (cm s^{-1}), d_e es el diámetro equivalente del flujo canal (cm), y ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Por otro lado, el número de Sherwood (Sh) expresa el transporte de masa bajo condiciones de flujo convectivo forzado y se define como [13]:

$$Sh = \frac{K_m d_e}{D}$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

El número de Schmidt está definido como [13]:

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Cuando se trabaja con reactores electroquímicos, resulta necesario evaluarlo mediante ciertos parámetros, los cuales permitirán conocer el funcionamiento óptimo del reactor. Para que un reactor electroquímico sea considerado eficiente en un proceso determinado, debe de presentar una alta eficiencia de corriente, un bajo consumo de energía y un alto rendimiento espacio-tiempo.



c) Tasa de Conversión.

El modelo matemático que describe el funcionamiento de la celda electroquímica empleada en este trabajo, es el de un reactor tipo Batch (reactor de baño simple), bajo la consideración de que el volumen del electrolito (V_T) es mucho mayor que el volumen del reactor (V_R). Este tipo de reactor, es ampliamente utilizado debido a su simplicidad y a la facilidad de estudio de la velocidad de reacción, además, presenta una concentración uniforme de las especies en cualquier punto del reactor. La concentración del reactante, disminuye desde un valor inicial de $C(0)$ a un valor de $C(t)$ con respecto al tiempo [13, 44].

En condiciones de un buen mezclado, puede suponerse que la reacción es de primer orden con respecto a los reactantes, siendo controlada la reacción por la transferencia de masa; así que la tasa de concentración con respecto al tiempo $C(t)$ de los reactantes y la tasa de conversión X_A está dada por:

$$C(t) = C(0) e^{\left(-\frac{K_m A t}{V_R}\right)}$$

$$X_A = 1 - e^{(-K_m A t / V_R)}$$

Donde A es el área activa del electrodo (cm^2), K_m es coeficiente de transferencia de masa (cm s^{-1}), $C(0)$ la concentración inicial y V_R el volumen del electrolito en el reactor (cm^3).

El modelo matemático del reactor tipo Batch, que permite conocer el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva con respecto al tiempo durante una electrólisis es:



$$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = -\frac{K_m A t}{V_T}$$

Donde se ha sustituido V_R por V_T por la consideración antes mencionada.

d) Evaluación de parámetros en el reactor electroquímico.

i) Eficiencia de corriente ϕ^e .

En la práctica, es importante reconocer la posibilidad de reacciones secundarias. Esto se puede contemplar definiendo una eficiencia de corriente ϕ^e , como la fracción de la carga eléctrica utilizada para la reacción primaria (deseada) [13, 45].

$$\phi^e = \frac{Q}{Q_{TOTAL}}$$

Donde Q_{TOTAL} es la carga eléctrica total y Q es la carga necesaria para el cambio químico de interés. La eficiencia en corriente tendrá valores en el rango $0 < \phi^e < 1$; por lo general se expresa en porcentaje multiplicando la parte derecha de la ecuación por 100.

Una ecuación alternativa para definir la eficiencia de corriente ϕ^e es:

$$\phi^e = \frac{W_j}{W_{TOTAL}}$$

Donde W_j es el peso de metal j depositado y W_{TOTAL} es el peso del depósito j que debería ser obtenido al imponer una corriente durante cierto tiempo.



ii) Consumo de energía (E_s).

Es importante considerar la contribución del voltaje de la celda al costo global en las celdas electrolíticas, a corriente constante. El consumo de energía electrolítica se puede referir por la cantidad unitaria de materia o volumen de especies a través de las leyes de Faraday. El consumo de energía molar está dado por:

$$E_s = - \frac{nFE_{cel}}{\phi^e}$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, E_{cel} es el potencial de celda y ϕ^e la eficiencia de corriente.

iii) Rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}).

Es importante tener parámetros de funcionamiento simple que describan los costos de inversión para un reactor electroquímico. El rendimiento espacio tiempo ρ_{ST} es la masa de producto por unidad de tiempo (dw/dt), el cual puede ser obtenido en una unidad de volumen de reactor V_R .

$$\rho_{ST} = \left(\frac{1}{V_R}\right) \cdot \left(\frac{dw}{dt}\right)$$

En un sistema a volumen constante, dw/dt puede ser expresado en términos del cambio de la concentración, el peso molecular de las especies y el flujo volumétrico. Mediante la aplicación de las leyes de Faraday bajo condiciones de corriente constante permite que dw/dt se pueda expresar como:



$$\rho_{ST} = \frac{\phi^e iM}{nFV_R}$$

1.4. Estudios de recuperación de Ag mediante procesos electroquímicos.

S. Nageswar et al, en 1979 realizaron un estudio de la morfología de la plata que había sido electrodepositada en baños de sulfatos, percloratos y nitratos de amonio en un medio de sulfadiazina y sulfadimidina. En este trabajo se encontró que los procesos de nucleación dependen tanto de la concentración de la solución, como de la densidad de corriente [46].

Por su parte Adzic et al, en 1988 investigaron el crecimiento granular de plata electrodepositada sobre un sustrato de carbón vítreo presente en una solución de nitrato de plata, empleando para el estudio la técnica potencioestática de tres pulsos para obtener un pequeño número de núcleos (entre 1 y 10) así como su crecimiento en granos cristalinos alargados [47].

En 1996, Sánchez et al, demostraron que la adsorción de plata sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de una solución cianurada se presenta como un proceso cuasi-reversible y que los parámetros cinéticos se encuentran en función de la temperatura en el intervalo de 10 a 60°C, mostrando que la reducción de plata es más rápida a altas temperaturas [48].

En 1997 Hubin et al, estudiaron el proceso de formación de núcleos de plata, partiendo de una solución de tiosulfato preparada en laboratorio. Utilizaron un electrodo de plata de disco rotatorio y desarrollaron un modelo matemático, en el que consideraron un crecimiento 2D, seguido de uno 3D. Es importante señalar que la solución utilizada



contenía únicamente Ag(I) complejada con tiosulfato; el pH se ajustó en un valor de 9.5 utilizando hidróxido de sodio [49, 50].

En 1998, Palomar et al, identificaron los diferentes procesos de nucleación de plata en un medio amoniacal. En este trabajo se encontró que la plata puede formar núcleos bidimensionales o tridimensionales, lo cual va a depender de la composición de la solución. Cada proceso de nucleación está controlado por la adición-incorporación de ad-átomos (caso bidimensional) y por difusión; o bien, por la incorporación a la red de los ad-átomos (en el caso tridimensional) [51].

En 1999 Ravaine et al, realizaron un estudio sistemático acerca de la electrodeposición del ion plata en la superficie de una solución de nitrato de plata cubierta por DHP (dihexadecil fosfato). En este trabajo se presentan las capas de Langmuir y se estudia la morfología del depósito y sus grados de crecimiento, bajo condiciones potencioestáticas, como una función de varios parámetros químicos y físicos, como son la presión de la superficie de las monocapas, el voltaje eléctrico y la concentración de los iones plata. En este estudio se presentan dos procesos de manera simultánea durante la formación del depósito de plata: un crecimiento en dos dimensiones (2D) a lo largo de la interfase y un crecimiento en tres dimensiones (3D) [52].

Por su parte Ajiwe et al, en 2000 estudiaron la recuperación de plata de películas de rayos X, utilizando dos tipos de soluciones para disolverla. La primera consiste en 10 mL de ácido nítrico diluida con agua destilada; y la segunda de la misma composición solo que diluida con 30 mL de cianuro. El estudio lo realizaron sin la aplicación de una corriente externa, solo conectando los electrodos. Posteriormente, realizaron un segundo experimento aplicando una corriente de 0.5 mA. Mostrando que al utilizar una solución diluida con cianuro se lograba mejorar la lixiviación de la plata contenida en la película



de rayos X; y que al imponer una corriente externa durante 8.16 h se lograba obtener una mayor cantidad de masa transformada (0.58 g) [53].

En 2000 Pollet et al, estudiaron la recuperación electroquímica de plata proveniente de una solución fijadora utilizada en los procesos fotográficos sobre un electrodo cilíndrico de acero inoxidable, estudiando el efecto del ultrasonido en la recuperación. Para ello diseñaron una celda electroquímica SonoEcoCell, los estudios arrojaron que el potencial óptimo para remover la plata de la solución fijadora es -500 mV vs SCE. Y que a valores de potencial debajo de -500 mV ocurre la reacción de descomposición del tiosulfato. También revelaron que, dependiendo de la posición de la sonda ultrasónica respecto al electrodo de trabajo, se logran mejores constantes de velocidad de transformación [54].

En el 2001 Nakiboglu et al, estudiaron la recuperación de plata contenida en películas de rayos X, mediante un método enzimático para extraer la plata, mostrando que a un tiempo de 15 minutos y a una temperatura de 50°C se descompone la gelatina de la película obteniendo 0.4013 g de plata con una pureza de 99.16 ± 0.11 [55].

En 2002, Reyes-Cruz y colaboradores, efectuaron el estudio de la electrodeposición de plata y oro a partir de soluciones cianuradas en presencia de altas concentraciones de cobre (alrededor de 100 veces mayor que la plata). En este trabajo, se trazaron los diagramas de zonas de predominio y de tipo Pourbaix tanto para oro, plata y cobre, encontrando que termodinámicamente es posible hacer un depósito selectivo de plata y oro sin depositar el cobre en un reactor electroquímico tipo FM01-LC a escala piloto [56].



Nakiboglu et al, en el 2003 desarrollaron un método noble para recuperar la plata de películas de rayos X, utilizando como agente lixiviante diferentes concentraciones de NaOH. El estudio se realizó utilizando 80 mL de una solución de 1.0 – 1.5 M de NaOH a temperaturas de 70 a 80°C. La solución resultante se agitó vigorosamente en un baño de agua de 90-95°C, obteniéndose granos gruesos de plata con una pureza de 99.24 ± 0.03 [57].

En el 2003 Gutiérrez et al, desarrollaron un proceso para la recuperación de plata contenida en material radiológico de desecho, utilizando diferentes soluciones para disolver la plata del material radiológico. Este estudio, indicó que el amoníaco es el que mejor comportamiento presenta para lixiviar la plata. Mostrando, que el reactor de placas paralelas permite llevar a cabo la recuperación de plata [15].

En el 2004 Holloway et al, estudiaron la lixiviación de precipitados de sulfuro de plata con ácido nítrico a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de ácidos y sólidos. Obteniendo una extracción del 96.1% a 150°C y 1100 kPa(g) y que la reducción del hidrógeno resulta cercana a la precipitación de la plata a 1 h a 150°C y 4000 kPa(g) presión de hidrógeno. Obteniendo 99.8% en pureza de plata [58].

En el 2005 Adani et al, investigaron la adsorción de plata proveniente de una solución sintética que simula las condiciones de los efluentes generados en los procesos de rayos X médicos y fotográficos, sobre carbón activado granulado en un proceso por lotes (Batch). Para ello utilizaron sodio y tiosulfato de amonio como agente lixiviante. Mostrando, que al utilizar el carbón activado sin ningún tratamiento previo, la recuperación resulta ser baja. Sin embargo, con un pre tratamiento con ácido sulfúrico y nítrico se logró una mayor recuperación de 98.5% y 95% para el sodio y tiosulfato de amonio respectivamente [59].



Por su parte Zarkadas et al, en el 2005 investigaron la influencia que tiene el ácido cítrico en la electrodeposición de plata a partir de una solución acuosa de AgNO_3 . Mostrando que al utilizar una solución de AgNO_3 con ácido cítrico y al imponer una densidad de corriente controlada galvanostáticamente a 0.02 Acm^{-2} , es posible la obtención de depósitos homogéneos y uniformes sobre la superficie del electrodo de plata de alta pureza. Indicando que la morfología y la rugosidad de los depósitos es independiente de la composición de la solución. Mientras que al utilizar la solución de AgNO_3 libre de ácido cítrico no fue posible la obtención de depósitos homogéneos y compactos [60].

En 2006, Ramírez et al, realizaron un estudio electroquímico preliminar acerca de la recuperación de plata presente en los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica sobre electrodos de acero inoxidable, titanio, carbón vítreo y plata, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos. En este estudio se determinaron los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata contenida en los desechos sólidos de la industria fotográfica para cada uno de los electrodos estudiados [61].

En el 2006 Melo et al, estudiaron la recuperación de plata de efluentes de la industria fotográfica en un medio de tiosulfatos, en un reactor electroquímico tipo prensa. En el estudio se determinaron las condiciones de corriente a imponer sobre acero inoxidable 304, Ti y Ag para llevar a cabo la recuperación de Ag [62].

En septiembre de 2008 Khunprasert et al, estudiaron la recuperación de la plata presente en los películas de rayos X utilizando como agentes lixivantes ácidos débiles como son el ácido oxálico, acético y el malónico. Mostrando que el ácido oxálico a una concentración de 5% (w/v) presenta la mejor condición lixivante a 100°C a 20 minutos.



Logrando el 100% de la lixiviación de plata de las películas. La plata obtenida fue en forma de metal y lista para la producción en lingotes [63].

En junio del 2009 Raju et al, estudiaron la recuperación de plata de una solución de desecho en un medio de ácido nítrico a diferentes concentraciones sobre un electrodo tipo DSA-O₂. El estudio reveló que a una concentración de ácido nítrico de 0.5 M (41% en volumen) y una corriente de 12 Adm⁻², se obtiene una eficiencia de recuperación del 99% (dejando en solución una concentración de plata de 116 ppm) con un consumo de energía de 3.81 KWh/kg [8].

En la literatura se ha reportado la viabilidad que presentan los reactores electroquímicos en la recuperación de metales, incluida la plata presente en los desechos fotográficos [10-15]. Mostrando, que el empleo de un reactor electroquímico estará condicionado con los métodos tradicionales, siempre y cuando presenten una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. Esto dependerá, principalmente del diseño del reactor electroquímico.

A pesar de que en la literatura se cuenta con investigaciones referentes al tratamiento de los desechos generados por el sector fotográfico, no se encontró trabajos que involucren el empleo de reactores electroquímicos, en el tratamiento de los desechos sólidos de la industria fotográfica empleando ácido nítrico a baja concentración (5% en volumen) como agente lixivante y el uso de electrodos planos, los cuales faciliten la remoción de los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo, evitando así el empleo de procesos posteriores. Además, de evaluar parámetros tales como la eficiencia de corriente, el rendimiento espacio-tiempo y el consumo de energía. En la literatura se cuenta con un trabajo que estudia uno de estos parámetros [8]. Sin embargo, además de conocer el consumo de energía, es necesario determinar los parámetros de eficiencia de



corriente y rendimiento espacio-tiempo, ya que el buen funcionamiento de un reactor electroquímico, requiere que se tengan bajos consumos de energía, altos valores de eficiencia de corriente y rendimiento espacio-tiempo. Por lo que, en este trabajo de investigación, se evalúan dichos parámetros, con la finalidad de conocer el comportamiento que presenta el reactor electroquímico ER01-FP en la recuperación de plata de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica.



1.5. OBJETIVOS.

Objetivo General.

Establecer las condiciones óptimas en un reactor electroquímico tipo filtro prensa (denominado ER01-FP) para llevar a cabo la recuperación de plata contenida en las placas radiográficas, sobre acero inoxidable A304, titanio y plata. Implementando para ello una metodología de investigación que aporte el desarrollo de tecnología que permita llevar a cabo la recuperación de plata.

Objetivos Específicos.

1. Realizar una aportación en el traslado de los conceptos fundamentales hacia la aplicación industrial de los mismos. Adaptando las condiciones encontradas en el estudio fundamental del proceso electroquímico de recuperación de la plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, a un reactor electroquímico ER01-FP.
2. Determinar la configuración en la que opera el reactor electroquímico tipo filtro prensa ER01-FP.
3. Determinar las ecuaciones empíricas y adimensionales que permitan el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de plata.
4. Caracterizar el reactor electroquímico ER01-FP, con electrodos planos para la recuperación de plata a partir de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, obteniendo las condiciones operacionales, la eficiencia de corriente (ϕ^e), el rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}), el consumo de energía (E_n^v) y las relaciones de escalamiento del mismo.



CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Estrategia

2.1.1. Construcción del prototipo de reactor, sistema hidráulico y preparación de soluciones de los desechos sólidos de la industria fotográfica.

- a) Construcción de un sistema hidráulico y del reactor electroquímico tipo filtro prensa ER01-FP.
- b) Fabricación y/o compra, según sea el caso, de los materiales de electrodos planos (acero inoxidable A304, titanio y plata) para llevar a cabo el depósito de plata.
- c) Lixiviación de las placas radiográficas con ácido nítrico 5% en volumen. La cual, será la solución utilizada en este proyecto.

2.1.2.- Trasladar al reactor electroquímico denominado ER01-FP con electrodos planos, las condiciones encontradas en el estudio fundamental del proceso electroquímico de recuperación de plata.

- a) Estudio de microelectrólisis mediante la técnica de voltamperometría cíclica sobre acero inoxidable A304, titanio y plata. La finalidad de este estudio es para conocer las condiciones energéticas de potencial y corriente donde se lleva a cabo el depósito de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica en el reactor ER01-FP.



- b) Estudio de macroelectrólisis a diferentes potenciales, a partir de lo análisis de los resultados obtenidos por la técnica voltamperométrica. Con la finalidad de determinar el porcentaje de recuperación de plata sobre los sustratos de acero inoxidable A304, titanio y plata.
- c) Estudio de macroelectrólisis a diferentes corrientes, a partir de los resultados obtenidos del estudio de microelectrólisis, con el fin de determinar la diferencia en el porcentaje de recuperación de la plata cuando se impone una corriente con respecto a un potencial en el reactor ER01-FP.
- d) Verificar la naturaleza de los depósitos de plata obtenidos sobre la superficie de los electrodos planos estudiados, mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X. Así como el contenido de Ag^+ en la solución utilizada, mediante absorción Atómica.

2.1.3- Evaluación del reactor electroquímico mediante correlaciones de transporte de masa empíricas y correlaciones con números adimensionales, que permitan conocer su funcionamiento y operación óptima, bajo las condiciones de las soluciones en estudio.

- a) Estudio de macroelectrólisis a corriente controlada, variando la velocidad lineal de flujo del electrolito, para determinar que efecto se tiene en el depósito electroquímico de plata al variar la velocidad de flujo sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.
- b) Evaluación del comportamiento del reactor electroquímico ER01-FP, a través de correlaciones de transporte de masa empíricas y correlaciones adimensionales, de los procesos de transporte de masa convectivos, en el depósito de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica sobre los electrodos estudiados.



- c) Determinar, a través del análisis de las respuestas del estudio de macroelectrólisis a corriente controlada de los electrodos de estudio (inoxidable A304, Ti y Ag), la eficiencia de la corriente $\phi^e = W_{\text{real}}/W_{\text{teórica}}$, rendimiento espacio-tiempo $\rho_{\text{ST}} = \phi^e iM/nFV_R$ y consumo de energía $E_s = -nFE_{\text{cel}}/\phi^e$. Lo anterior, con el fin de conocer si el funcionamiento del reactor electroquímico es el adecuado.

2.2 Dispositivo experimental



Figura 5. Sistema hidráulico: recipientes, bombas y puertos de muestreo, utilizados en la realización de los estudios de macroelectrólisis.

Para los estudios, se utilizó un reactor electroquímico tipo filtro prensa ER01-FP, con un sistema de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia). El reactor electroquímico ER01-FP (figura 5) fue construido en el laboratorio de recubrimientos y corrosión de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. El compartimiento



catódico y anódico no se encuentra separado por una membrana aniónica. La capacidad del reactor es de 280 mL. Se utilizó acero inoxidable A304, titanio y plata (área geométrica de 64.3 cm²) como electrodos de trabajos. Como referencia se utilizó un electrodo de Calomel saturado (ECS) y como contra electrodo titanio/óxido de rutenio.

Es importante mencionar, que el uso de membranas provocan inevitables caídas de potencial en la celda, por lo que en este trabajo no se utilizaron ningún tipo de membranas dentro del reactor ER01-FP.

Las soluciones utilizadas, para los estudios de este trabajo fueron: solución de ácido nítrico 5% en volumen (electrolito soporte), y una solución preparada en laboratorio (ácido nítrico 5% en volumen con 250 gramos de placa radiográfica) con una concentración de Ag⁺ de 2100 ppm. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada de 18mΩ. La solución utilizada en el estudio de macroelectrólisis, fue la solución preparada en laboratorio proveniente de las placas radiográficas, denominada en el texto como DSFR (figura 6). Cabe mencionar, que la preparación de la solución DSFR se obtuvo a partir de pruebas de disolución de plata, donde se pesaron 5 gramos de placa radiográfica a diferentes concentraciones de ácido nítrico.



Figura 6. Desecho sólido de la industria fotográfica (placa radiográfica).



En la realización del estudio electroquímico se utilizó un Potenciostato - Galvanostato marca PAR, modelo 263A, conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 10 A. Las técnicas electroquímicas utilizadas se manejaron a través del software PowerSuit proporcionado por la misma compañía.

La morfología del recubrimiento depositado sobre la superficie de los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, se realizó usando un Microscopio Electrónico de Barrido con un sistema de EDS acoplado marca Jeol modelo JSM-6300. Las imágenes se realizaron utilizando electrones secundarios a 30 kV.



CAPÍTULO 3

ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS Y MACROELECTRÓLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DE Ag EN EL REACTOR ER01-FP.

3.1. Estudio de microelectrólisis mediante voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es un método potencioestático, donde se impone un potencial al electrodo de trabajo, de forma tal, que se registra el cambio de corriente respecto al potencial aplicado. Estas curvas voltamperométricas aportan una primera información acerca del proceso de oxidación y reducción, los cuales tienen lugar en la interfase (electrodo-solución), y éstas permiten conocer, tanto la reversibilidad, como las etapas en donde se llevan a cabo dichos procesos (anexo B).

Mediante la técnica voltamperométrica, se pretende identificar los intervalos de potencial y corriente donde tiene lugar el proceso de reducción de Ag^+ presente en la solución proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata. La literatura ha mostrado que este tipo de sustratos, resultan ser eficientes en la recuperación selectiva de plata y de otros iones metálicos, además de que son utilizados en aplicaciones industriales [50, 64, 65].

Primeramente, se realizaron estudios de microelectrólisis en el reactor electroquímico ER01-FP, mediante voltamperometría cíclica a la solución proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica (DSFR), sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Este estudio tiene como finalidad conocer las condiciones



energéticas de potencial y corriente donde se lleva a cabo el proceso de óxido-reducción de la especie iónica de Ag^+ contenida en la solución DSFR.

3.1.1. Estudio voltamperométrico sobre el electrodo de acero inoxidable A304.

En la figura 7 se presenta la respuesta voltamperométrica obtenida al utilizar un electrodo de trabajo de acero inoxidable A304 a una velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} y a una velocidad de flujo constante de la solución DSFR de 10 Lmin^{-1} .

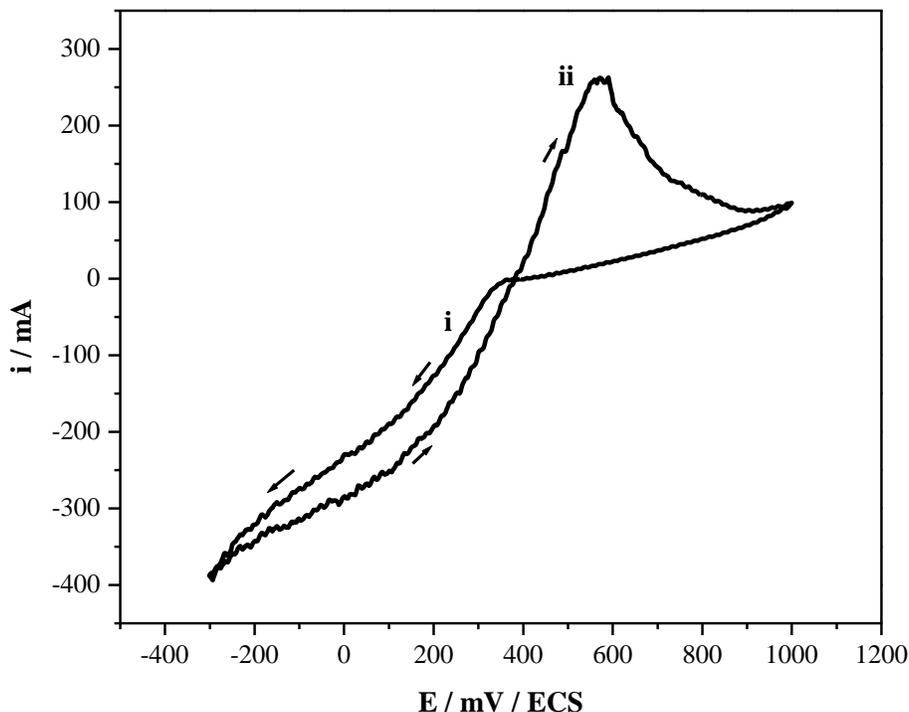


Figura 7. Voltamperograma obtenido sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (Área de 64.3 cm^2) de la solución DSFR, a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} y $\text{pH}=3$.



En el voltamperograma (figura 7) se presenta un proceso de reducción de la especie iónica de Ag^+ , el cual inicia a un potencial de 321mV vs ECS (i), mientras que su correspondiente proceso de oxidación tiene lugar en el intervalo de 393mV a 861mV vs ECS (ii). También, se puede observar que el pico de oxidación presenta una corriente máxima de 233 mA, el cual corresponde a la plata depositada sobre el A304. Lo anterior indica, que este electrodo presenta una respuesta favorable para llevar a cabo el depósito de plata presente en la solución DSFR.

Es importante mencionar, que los procesos de reducción y oxidación obtenidos para el electrodo de acero inoxidable A304, coinciden con los reportados en la literatura para un proceso a escala laboratorio [61]; en donde se confirmó que dichos procesos son debidos a la reducción y oxidación de la plata.

3.1.2. Estudio voltamperométrico sobre el electrodo de titanio.

En la figura 8 se presenta la respuesta voltamperométrica obtenida sobre el electrodo de titanio a una velocidad de de flujo de la solución DSFR constante de 10 Lmin^{-1} , a una velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} .

En la figura 8 se aprecian dos procesos, uno a partir de 170 mV vs ECS (i) y otro en el intervalo de 350 mV a 850 mV vs ECS (ii), los cuales corresponden al proceso de reducción de la especie iónica de Ag^+ , y al proceso de oxidación de la plata depositada. Por otra parte, el pico máximo de oxidación presenta una corriente de 150 mA, lo cual indica que al igual que el sustrato de acero inoxidable, el electrodo de titanio presenta una buena respuesta para llevar a cabo el depósito de plata.

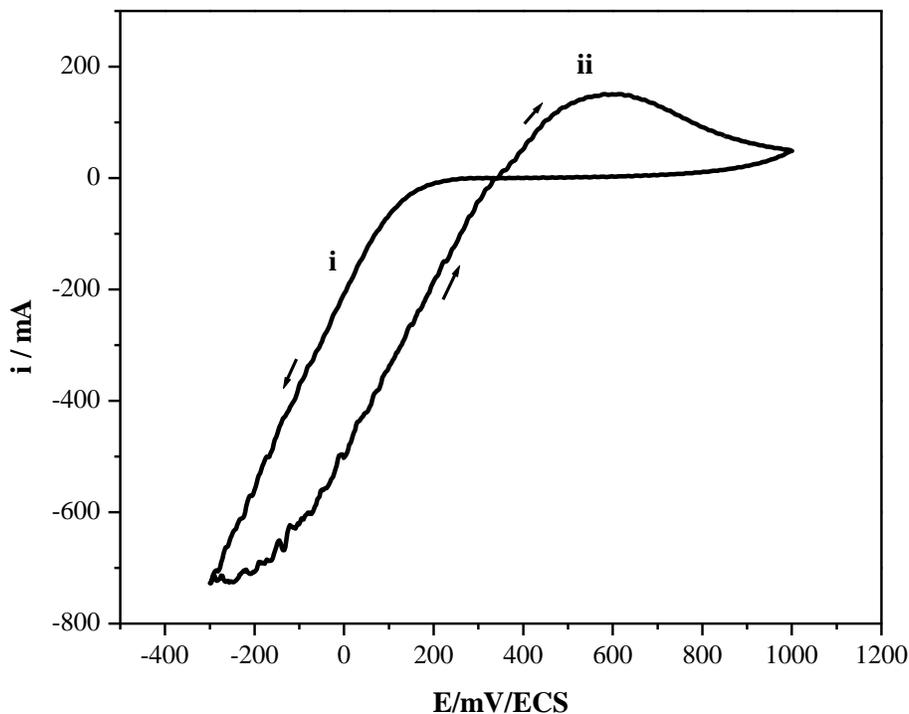


Figura 8. Voltamperograma obtenido sobre el electrodo de titanio (Área de 64.3cm^2) de la solución DSFR, a una velocidad de flujo constante de 10Lmin^{-1} . Velocidad de barrido de 25mVseg^{-1} y $\text{pH}=3$.

3.1.3. Estudio voltamperométrico sobre el electrodo de plata.

En la figura 9 se muestra la respuesta voltamperométrica de la solución proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica sobre el electrodo de plata, a una velocidad de barrido de 25mV seg^{-1} y a una velocidad de flujo de 10Lmin^{-1} .

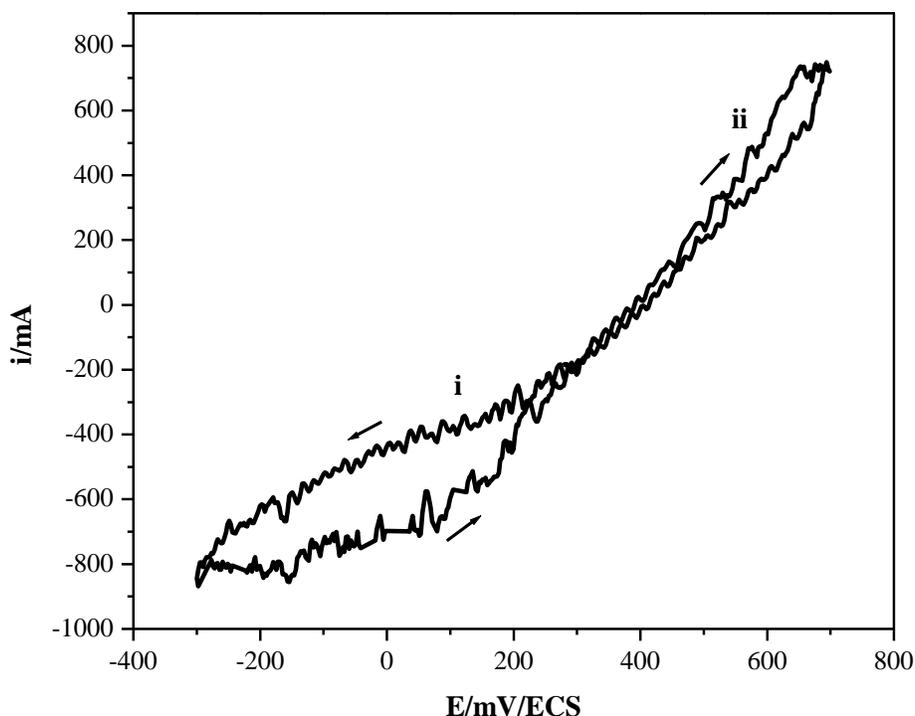


Figura 9. Voltamperograma obtenido sobre el electrodo de plata (Área de 64.3cm^2) de la solución DSFR, a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} y $\text{pH}=3$.

En la figura 9 se pueden apreciar dos procesos, el primero que inicia a un potencial de 384 mV vs ECS (i) el cual corresponde al proceso de reducción de la especie iónica Ag^+ , y el segundo a un potencial de 386 mV vs ECS (ii), correspondiente al proceso de oxidación de la plata depositada ó a la disolución del electrodo de Ag. Descartándose esta última debido a que la carga catódica (22.4 C) es mayor a la carga anódica (7 C). Es por ello que la corriente máxima del pico de oxidación (734 mA), indica que este tipo de sustrato ofrece una buena respuesta para realizar el depósito de los iones Ag^+ presentes en al solución DSFR. Esto se afirma, en base a los resultados obtenidos en un trabajo previo realizados al electrolito soporte (solución de ácido nítrico 5% en volumen), donde no se



presentó ningún proceso de oxidación [61]. Lo anterior indica, que este electrodo presenta una respuesta favorable para llevar a cabo el depósito de plata presente en la solución DSFR.

3.1.4. Parámetros electrocinéticos para el depósito de Ag utilizando técnicas voltamperométricas.

Los resultados de sobrepotencial, corriente del proceso de reducción de Ag^+ y la corriente máxima del pico de oxidación de plata, obtenidos mediante voltamperometría cíclica para cada uno de los electrodos (acero inoxidable A304, titanio y plata), son presentados en la tabla 3.

En la tabla 3 se muestran los valores de sobrepotencial y corriente donde se lleva a cabo el proceso de reducción del Ag^+ presente en la solución DSFR, sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, a una velocidad de flujo constante de 10Lmin^{-1} . También se presenta la corriente máxima del pico de oxidación de la plata. Estos datos fueron obtenidos mediante el análisis de los voltamperogramas de cada uno de los electrodos estudiados (figuras 7, 8 y 9).

Tabla 3. Sobre potencial, corriente de reducción de Ag^+ y corriente máxima del pico de oxidación de plata, obtenidos mediante voltamperometría cíclica en estado de difusión estacionaria de la solución DSFR; sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.

Electrodo	Sobrepotencial (mV)	i de inicio de reducción del Ag^+	i máxima del pico de oxidación del Ag^0
A304	-79 mV / ECS	-20 mA	233 mA
Ti	-184.9 mV / ECS	-10 mA	150 mA
Ag	0 mV / ECS	-7.8 mA	734 mA



En la tabla 3 se puede observar, que el electrodo de plata no requiere de un sobrepotencial para llevar a cabo el depósito de Ag^+ , respecto a los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio. También, se aprecia que el electrodo de plata es el que requiere menor corriente catódica para iniciar con el proceso de reducción de Ag^+ , seguido por los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio. Por otra parte, en base al máximo pico de oxidación se tiene que el electrodo de plata es el que presenta un pico más grande, lo cual es reflejo de una mayor recuperación de Ag^+ . Estos resultados indican, que el mejor sustrato para llevar a cabo la recuperación de Ag^+ de la solución DSFR, es el electrodo de plata, seguido por el de acero inoxidable A304, el cual presenta un pico de oxidación 55% más grande que el pico presentado por el electrodo de titanio.

La información obtenida, muestran las condiciones de corriente y potencial donde tiene lugar el proceso de reducción de Ag^+ sobre los sustratos de acero inoxidable A304, titanio y plata. Sin embargo, es necesario realizar estudios de macroelectrólisis, ya que al incrementar el tiempo de electrólisis se genera una mayor transformación de la especie iónica de plata presente en la solución DSFR. Además, de que la superficie de los electrodos cambia, lo cual podría modificar las condiciones de potencial y corriente donde se lleva a cabo la reducción de Ag^+ haciendo el proceso más complejo. De esta forma, se pretende determinar de forma más acotada el intervalo de corriente y el tiempo de electrólisis donde tiene lugar el depósito de plata sobre la superficie de los electrodos en estudio.

3.2. Estudio de Macroelectrólisis.

En la sección 3.1 se realizaron los estudios de microelectrólisis de la solución DSFR sobre los sustratos de acero inoxidable A304, titanio y plata, mediante voltamperometría cíclica. Los estudios revelaron el potencial y la corriente de reducción donde se lleva a cabo el proceso de reducción del Ag^+ . Con esta información, es posible



plantear el estudio electrocinético de macroelectrólisis para la recuperación de Ag^+ presente en la solución DSFR. Los estudios de macroelectrólisis se refieren a la relación que existe entre el área superficial del electrodo, la concentración de las especies electroactivas presentes en la disolución electrolítica (DSFR) y al tiempo de electrólisis; donde la relación de área del electrodo/concentración de la especie electroactiva, es grande. Dicha relación, origina que las condiciones en la interfase modifiquen la concentración de la solución DSFR, de tal manera que exista una disminución considerable de la especie electroactiva Ag^+ , al llevarse a cabo el proceso electroquímico.

3.2.1 Macroelectrólisis a potencial controlado.

La cronoamperometría es una técnica potencioestática, la cual permite conocer el cambio de la corriente respecto al tiempo, cuando se establece un pulso de potencial controlado durante cierto tiempo (ver anexo C). En la sección 3.1 se establecieron los intervalos de potencial del depósito electroquímico de plata sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata. Con esta información, se efectuó un estudio cronoamperométrico sobre el electrodo de acero inoxidable A304, en el intervalo de potencial de 321mV a 111mV vs ECS, manteniendo una velocidad de flujo de la solución DSFR constante a 10 Lmin^{-1} . Es importante mencionar, que el intervalo de potencial estudiado se encuentra en el rango de potenciales obtenidos en un trabajo previo para este mismo electrodo [61].

Los resultados del estudio de macroelectrólisis a potencial controlado en el intervalo 321mV a 111mV vs ECS, no permitieron controlar la velocidad de deposición de la especie iónica de Ag^+ sobre el electrodo de acero inoxidable A304, ya que se presentaron recubrimientos de color negro conforme transcurría el tiempo de electrólisis (figura 10). Este comportamiento, se debe a que las condiciones en la superficie y solución cambian rápidamente (no se alcanzan tiempos de electrólisis mayores a 20



minutos), provocando la presencia de reacciones secundarias, como es la evolución de hidrógeno [62].



Figura 10. Depósito obtenido sobre el electrodo de acero inoxidable A304 después de realizar la macroelectrólisis de la solución DSFR a un potencial controlado de 250 mV.

Debido a lo anterior, se optó por no realizar estudios de macroelectrólisis a potencial controlado sobre los electrodos de titanio y plata. Para esto, se decidió fijar la velocidad de transformación de Ag^+ (estudio de macroelectrólisis a corriente controlada), utilizando las corrientes en donde se lleva a cabo el proceso de reducción de plata. Dichas corrientes se obtuvieron a partir de los resultados del estudio voltamperométrico, obtenidos para cada uno de los electrodos (sección 3.1).

3.2.2. Macroelectrólisis a corriente controlada.

Debido a que el potencióstato no permitió efectuar estudios de macroelectrólisis a potencial controlado, se realizó el estudio cronopotenciométrico, mediante la imposición de una corriente constante. Lo cual resulta interesante, ya que a nivel industrial se busca la forma de minimizar los costos de producción, por lo que la imposición de una corriente en sus procesos resulta ser lo más conveniente. Aunado a lo anterior, el estudio de



macroelectrólisis a corriente controlada (estudio cronopotenciométrico) permitirá realizar la caracterización del reactor ER01-FP.

La cronopotenciometría, es una técnica galvanostática en la que se hace pasar una corriente constante a través del electrodo de trabajo, registrando el cambio del potencial con respecto al tiempo de electrólisis (ver anexo D). Los resultados del estudio cronopotenciométrico para la recuperación de plata de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, se presentan a continuación.

3.2.2.1. Electrodo de acero inoxidable A304.

Las macroelectrólisis a corriente controlada se llevaron a cabo durante 120 minutos, a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} . Los intervalos de corriente de reducción utilizados fueron seleccionados de los resultados obtenidos del estudio de microelectrólisis (sección 3.1). Se seleccionaron estos intervalos bajo la consideración de que la reducción del medio no es tan importante como para interferir en el proceso del depósito de plata.

En la figura 11 se muestran los transitorios galvanostáticos obtenidos sobre el electrodo de acero inoxidable A304 en el intervalo de corrientes de -40 a -125 mA . Se puede observar que conforme la corriente toma valores más catódicos, el potencial toma valores más negativos en todo el tiempo de electrólisis. Por otra parte, en todo el intervalo de corriente impuesto, los potenciales presentan prácticamente la misma pendiente, lo cual indica que la especie electroactiva de Ag^+ no se ha terminado, debido a su alta concentración en la solución DSFR.

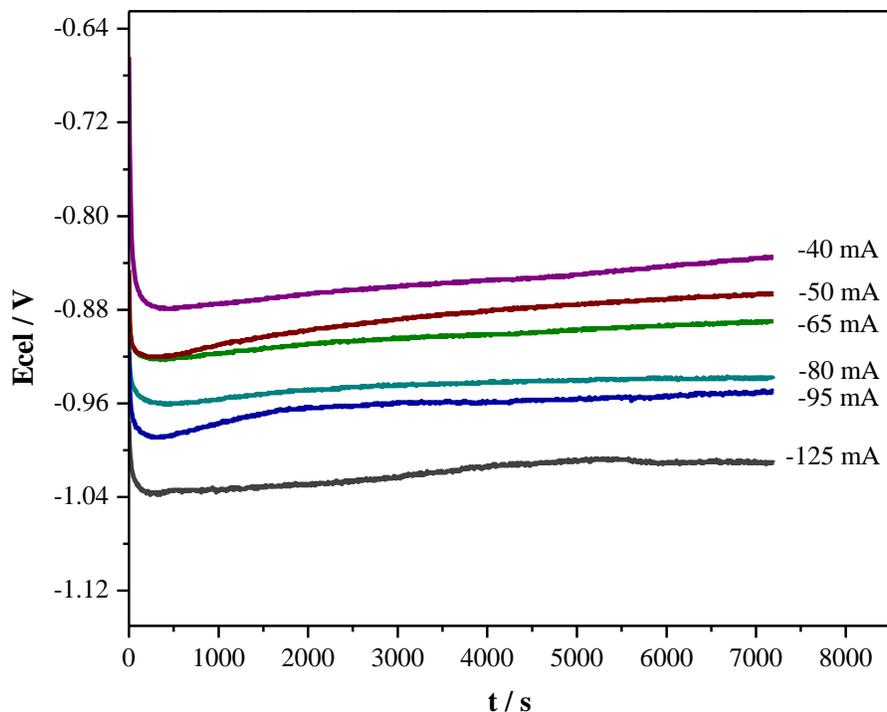


Figura 11. Cronopotenciograma de la reducción del Ag^+ de la solución DSFR sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corriente de -40 a -125 mA , manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .

a) Variación de la concentración Ag^+ a corriente controlada.

La figura 12 presenta la variación de la concentración de Ag^+ con respecto a la concentración inicial $C(t)/C(0)$ en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente en el intervalo de -40 a -125 mA sobre el electrodo de acero inoxidable A304, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos y una velocidad de flujo de la solución DSFR constante de 10 Lmin^{-1} . Se observa que la variación de la concentración normalizada de Ag^+ disminuye conforme el tiempo de electrólisis transcurre para cada una de las corrientes impuestas en el electrodo de acero inoxidable A304. También se



observa que conforme la corriente toma valores más catódicos se incrementa la recuperación de plata, ya que se presenta una mayor disminución de la concentración de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR. Este comportamiento se debe a que se está realizando el depósito masivo de plata sobre la superficie de A304.

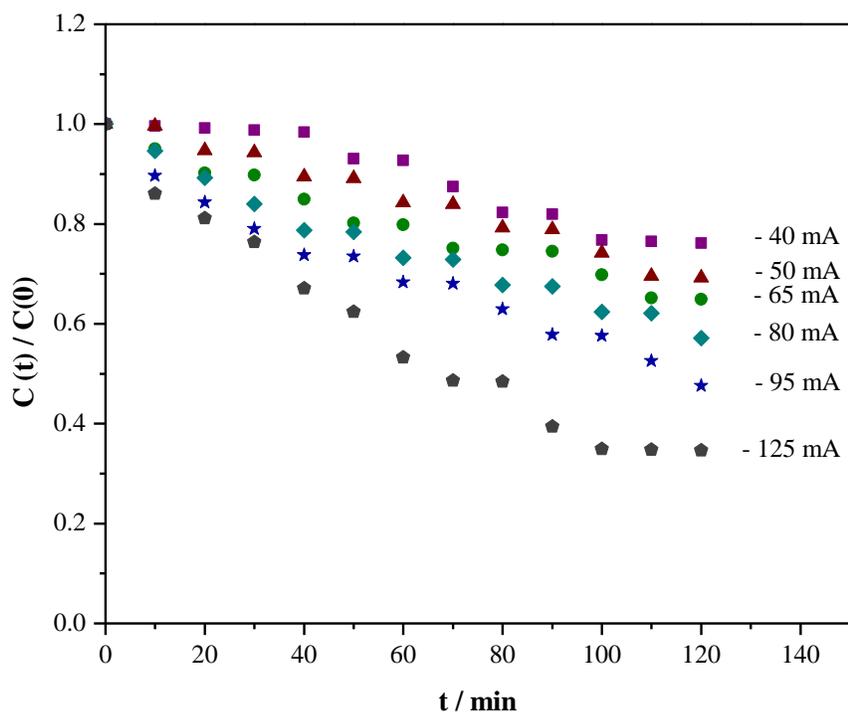


Figura 12. Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -40 a -125 mA, sobre un electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .



b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de acero inoxidable A304.

En la figura 13 se muestran las imágenes macroscópicas y a doscientos aumentos (x200) de los depósitos obtenidos sobre la superficie del acero inoxidable A304, al imponer una corriente en el intervalo de -40mA a -125mA durante un tiempo de macroelectrólisis de 120 minutos a una velocidad de flujo constante de 10Lmin^{-1} .

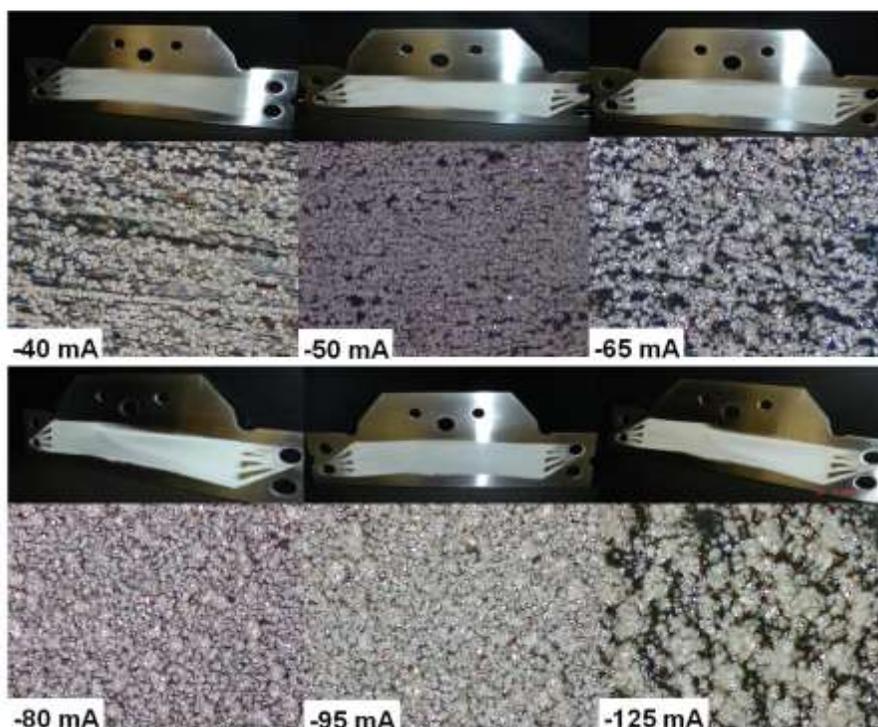


Figura 13. Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3cm^2) en el intervalo de corrientes de -40 a -125mA , manteniendo una velocidad de flujo de 10Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.

En la figura 13 se observa que conforme la corriente incrementa, se genera una mayor cantidad de depósito sobre la superficie del acero inoxidable A304. Es importante



mencionar, que los estudios de macroelectrólisis a corriente controlada, permitieron la obtención de depósitos homogéneos a lo largo de la superficie del acero inoxidable A304.

Con la finalidad de conocer la naturaleza real de los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, se realizaron estudios de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (siglas en inglés EDS). Antes de realizar dichos estudios, los depósitos fueron retirados mecánicamente de la superficie del electrodo del A304 con la ayuda de una espátula de teflón.

En la figura 14 se presenta las micrografías obtenidas por MEB y la respuestas de EDS, de los de los depósito obtenidos sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable A304 al imponer las corrientes de -40, -50, -65, -80, -95 y -125 mA, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos. Las imágenes fueron obtenidas utilizando electrones secundarios.

En las micrografías se aprecia la formación de núcleos a las diferentes corrientes impuestas, los cuales presentan una morfología de forma hexagonal. Dichos depósitos son similares entre si y pueden ser atribuidos a la plata recuperada de la solución DSFR. Por otra parte, los estudios de EDS realizados a estos mismos depósitos, presentaron señales mayoritarias de plata. Estos resultados, confirman que la naturaleza real de los depósitos, es plata.

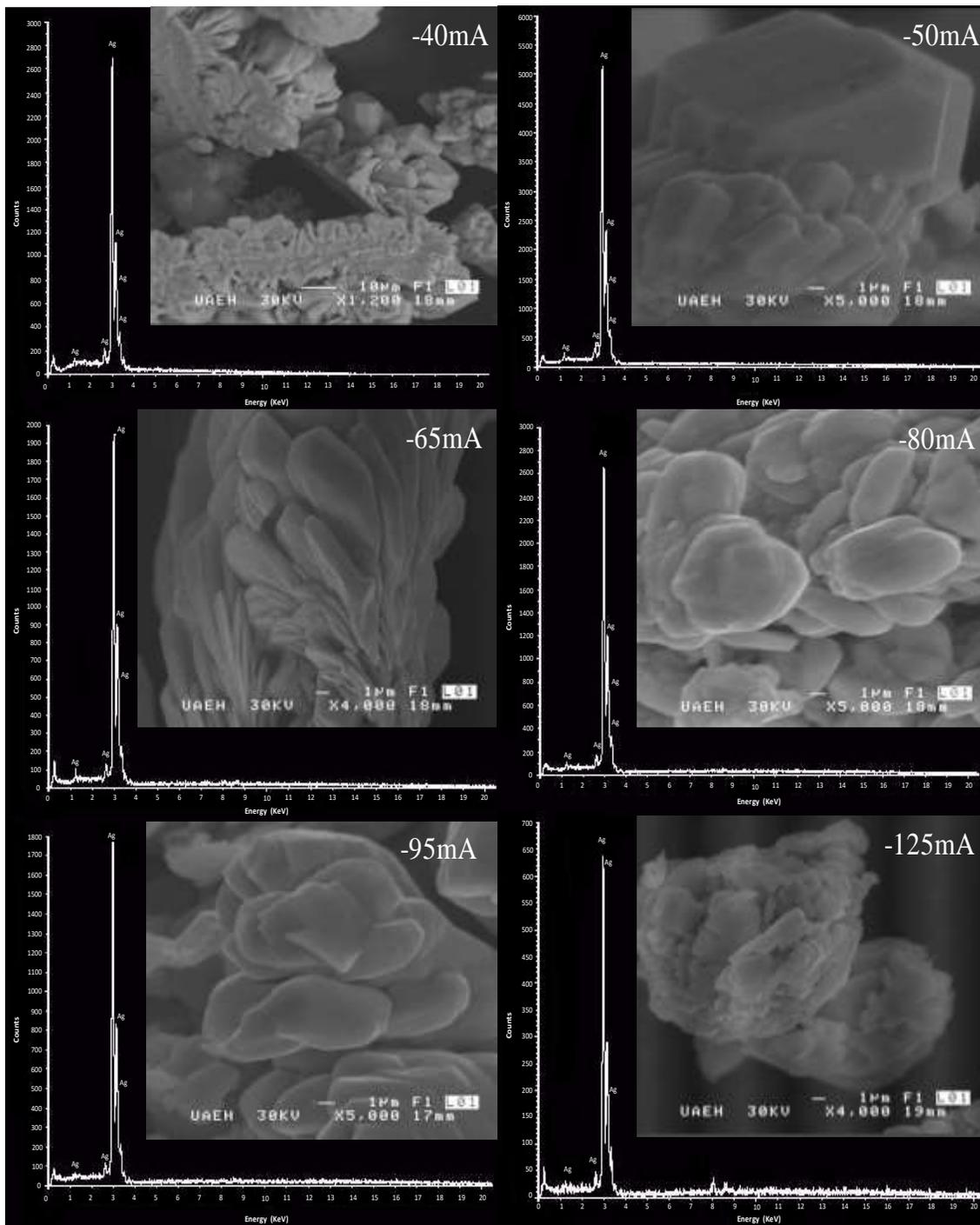


Figura 14. Micrografías y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente en el intervalo de -40 a -125 mA. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30kV.



3.2.2.2. Electrodo de Titanio.

La figura 15 muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos al imponer una corriente constante en el intervalo de -40 a -125 mA sobre el electrodo de Ti, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, a una velocidad de flujo de 10 Lmin^{-1} . En la figura se observa que al igual que en el electrodo de acero inoxidable A304, los potenciales tienden a ser más catódicos conforme la corriente catódica se incrementa. También, se puede apreciar que conforme el tiempo de macroelectrólisis transcurre, no existe una variación marcada en los potenciales. Lo anterior es debido a que la especie electroactiva de Ag^+ no se ha agotado en la solución DSFR.

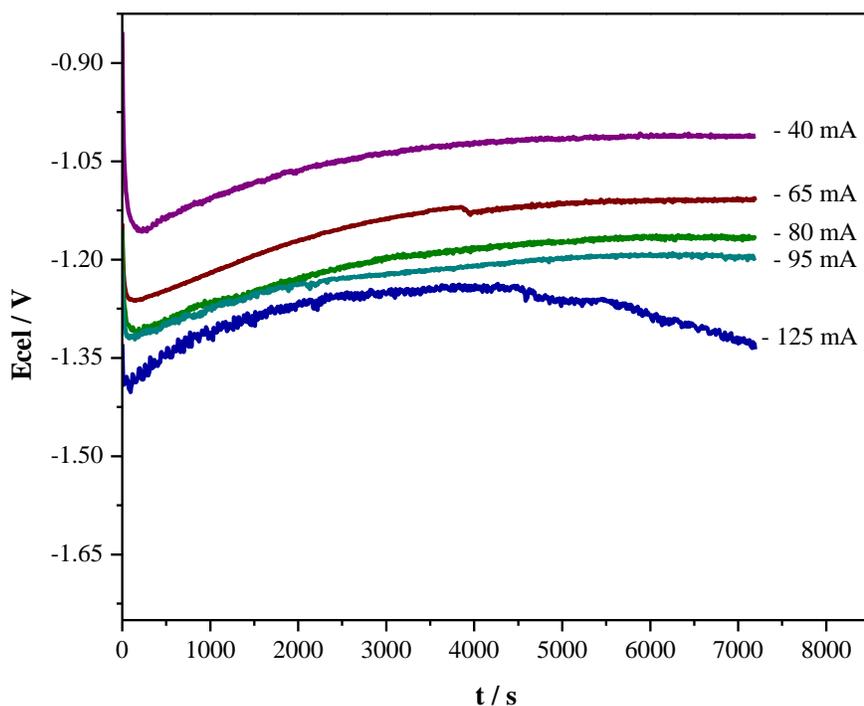


Figura 15. Cronopotenciograma de la reducción del Ag^+ de la solución DSFR sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corriente de -40 a -125 mA, manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .



a) Variación de la concentración Ag^+ a corriente controlada

En la figura 16 se presenta la respuesta de la variación de la concentración de Ag^+ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis en el intervalo de corriente de -40 a -125 mA sobre el electrodo de Titanio. Manteniendo una velocidad flujo constante de 10 Lmin^{-1} , durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.

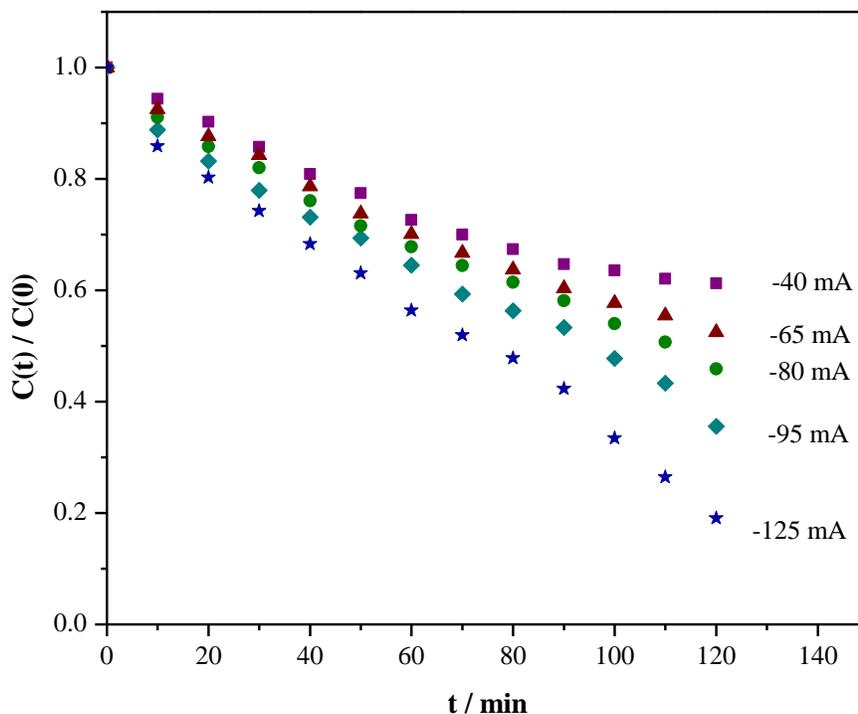


Figura 16. Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -40 a -125 mA, sobre un electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) a una velocidad de 10 Lmin^{-1} .

Se puede observar en la figura 16 que en todo el intervalo de corrientes estudiado la variación de la concentración normalizada de Ag^+ disminuye respecto al tiempo de



electrólisis. Además, de que al imponer corrientes más catódicas se presenta una mayor disminución de la especie iónica de plata en la solución DSFR, indicando que se está realizando el depósito masivo de plata sobre la superficie del electrodo de titanio. Este comportamiento es muy similar al presentado por el electrodo de acero inoxidable A304.

b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de titanio.

En la figura 17 se muestran las imágenes de los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de titanio después de realizado el estudio de macroelectrólisis en el intervalo de corrientes de -40 a -125 mA durante 120 minutos. También, se presentan las imágenes de los respectivos depósitos a doscientos aumentos (x200).

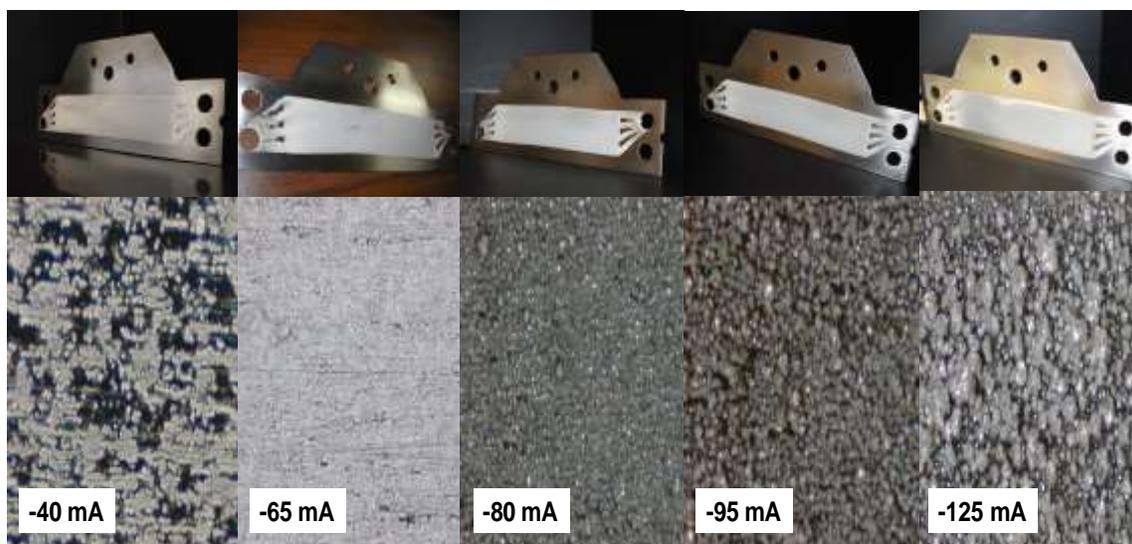


Figura 17. Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corrientes de -40 a -125 mA, manteniendo una velocidad de flujo de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.



En la figura 17 se puede observar, que en efecto el estudio cronopotenciométrico permite la obtención de depósitos a lo largo de la superficie del electrodo de titanio, los cuales son homogéneos a cada una de las corrientes impuestas; y que conforme la corriente es más catódica se presenta una mayor cantidad de depósito sobre la superficie de titanio. Por otra parte, se aprecia que los depósitos obtenidos sobre este sustrato son similares a los observados sobre la superficie del acero inoxidable A304 (Figura 13).

Los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de titanio fueron removidos mecánicamente, de la misma forma que se realizó en el electrodo de acero inoxidable A304. Estos depósitos fueron estudiados mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X con el fin de determinar la naturaleza real de dichos depósitos.

La figura 18 se presenta las micrografías y espectros obtenidos por MEB y EDS de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de titanio, para cada una de las corrientes impuestas (-40, -65, -80, -95 y -125 mA) a un tiempo de electrólisis de 120 minutos. En la imagen se puede observar el depósito masivo de los núcleos metálicos retirados de la superficie del electrodo de titanio, los cuales son atribuidos al depósito de plata. Es importante mencionar, que la morfología de estos depósitos es diferente a los obtenidos sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, presentando un crecimiento laminar; este comportamiento puede ser atribuido a que la nucleación de Ag sobre el electrodo de titanio se lleva a cabo en forma diferente. Por su parte, los resultados obtenidos por EDS a cada uno de los depósitos, presentaron picos mayoritarios de plata, indicando que los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de titanio, son debidos únicamente a la plata recuperada de la solución DSFR.

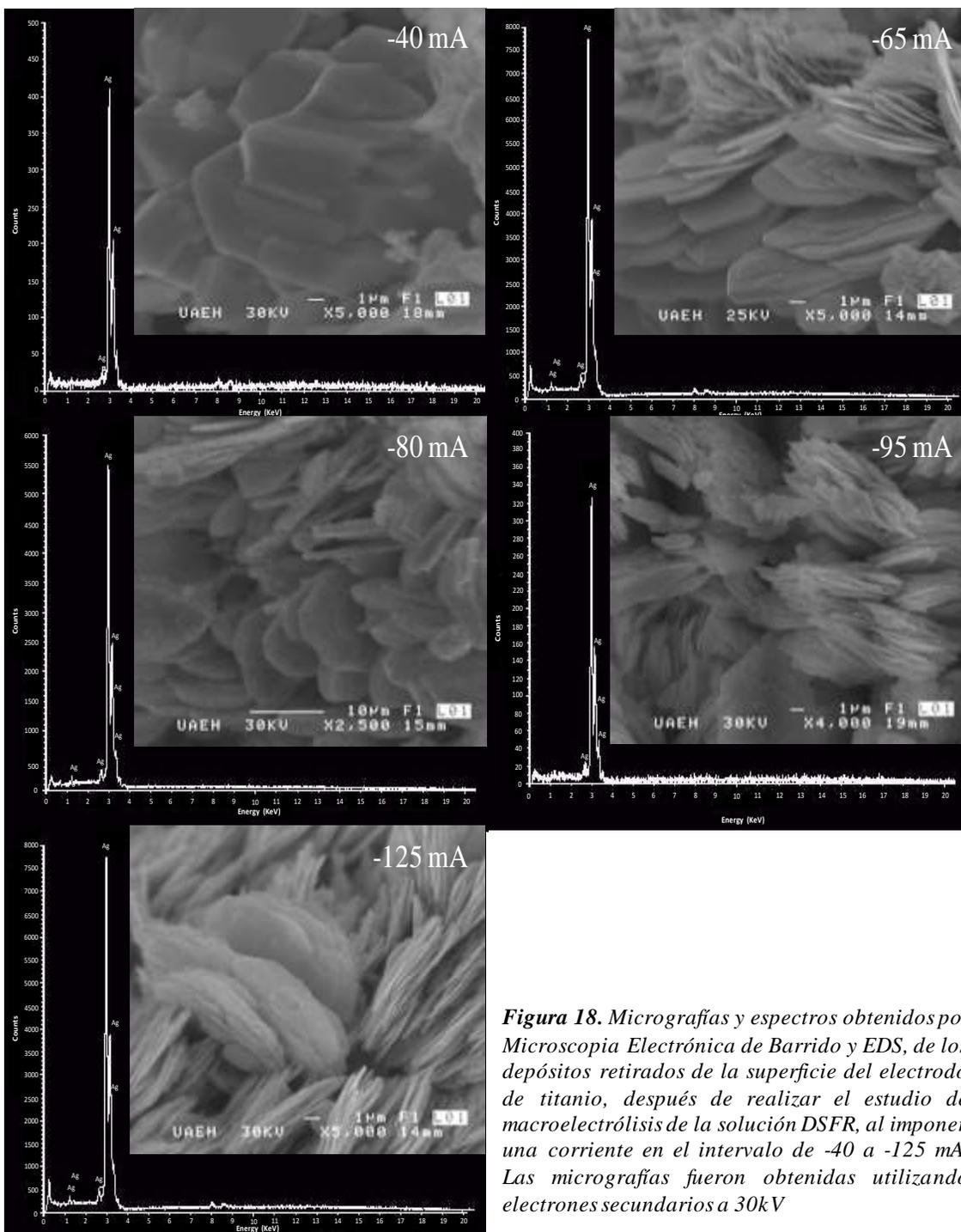


Figura 18. Micrografías y espectros obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de titanio, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente en el intervalo de -40 a -125 mA. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV



3.2.2.3. Electrodo de de plata.

En la figura 19 se muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos al imponer una corriente constante en el intervalo de -20 a -200 mA sobre el electrodo de plata. Se puede observar, que al igual que en los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio, los potenciales tienden a ser más negativos conforme la corriente es más catódica. Además, en cada uno de los transitorios el potencial no presenta variaciones en todo el tiempo de electrólisis estudiado, lo cual indica que la especie iónica de Ag^+ no se ha agotado en la solución DSFR, dado a la alta concentración de esta en la solución.

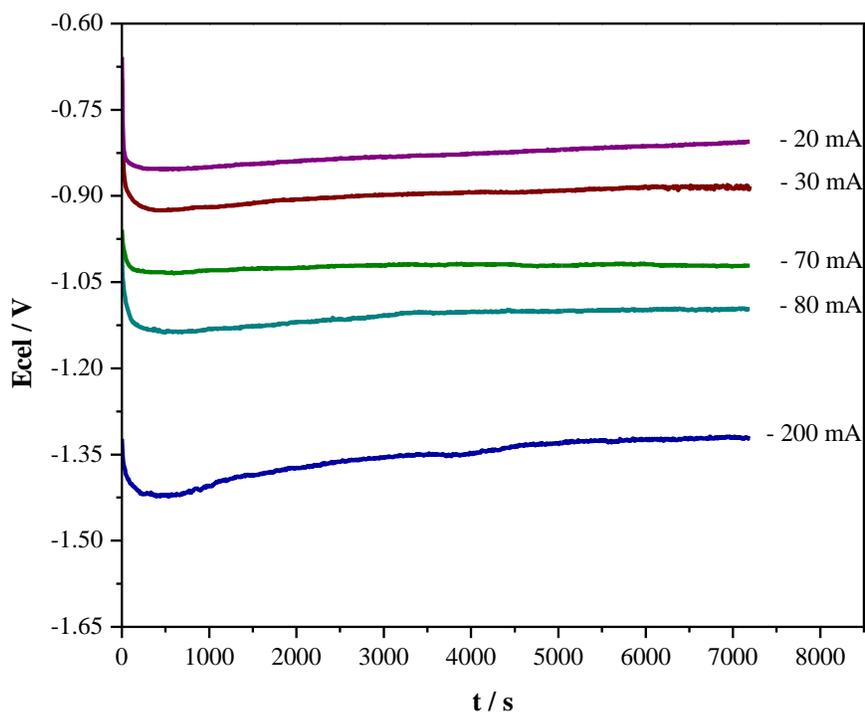


Figura 19. Cronopotenciograma de la reducción del Ag^+ de la solución DSFR sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corriente de -20 a -200 mA, manteniendo una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} .



a) Variación de la concentración Ag^+ a corriente controlada

La figura 20 presenta la variación de la concentración de Ag^+ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis, al imponer una corriente constante en el intervalo de -20 a -200 mA sobre el electrodo de plata. Manteniendo una velocidad lineal de flujo constante de 10 Lmin^{-1} , durante un tiempo de macroelectrólisis de 120 minutos.

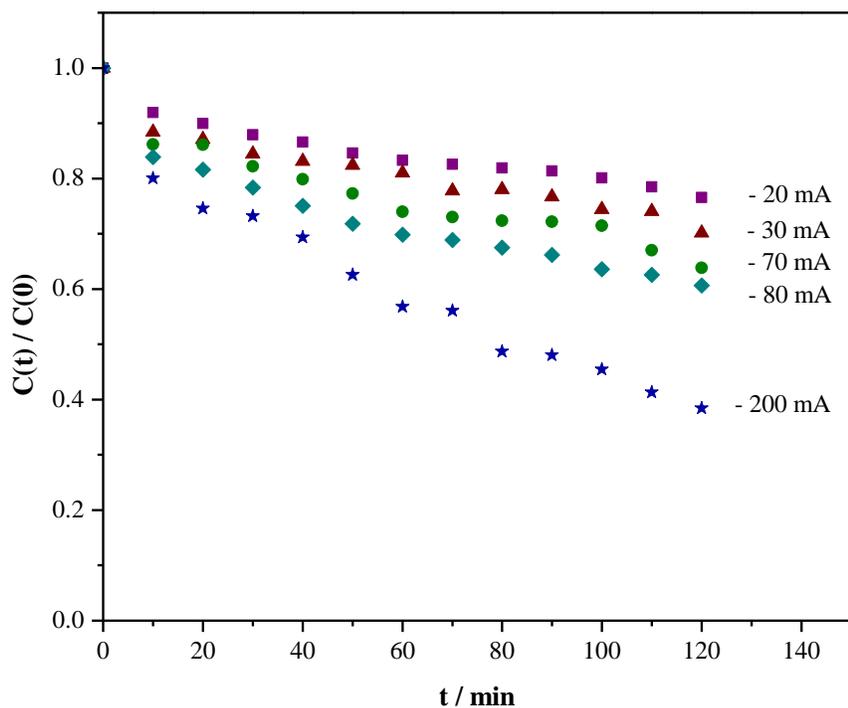


Figura 20. Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -20 a -200 mA, sobre un electrodo de plata (área 64.3 cm^2) a una velocidad de 10 Lmin^{-1} .



En la figura 20 se puede observar que la variación de la concentración normalizada de Ag^+ disminuye respecto al tiempo de electrólisis en todo el intervalo de corrientes impuestas sobre el electrodo de plata. También se observa que conforme la corriente adquiere valores más catódicos se presenta una mayor disminución en la concentración de la especie iónica de plata en la solución DSFR, indicando que se esta llevando a cabo una mayor recuperación de Ag sobre el electrodo de plata.

b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de plata.

En la figura 21 se presentan las imágenes de los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de plata, después de realizar el estudio de macroelectrólisis a corriente controlada en intervalo de -20 a -200 mA, a una velocidad de flujo contante de 10 Lmin^{-1} , durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos. Las imágenes se obtuvieron a doscientos aumentos $\times 200$.

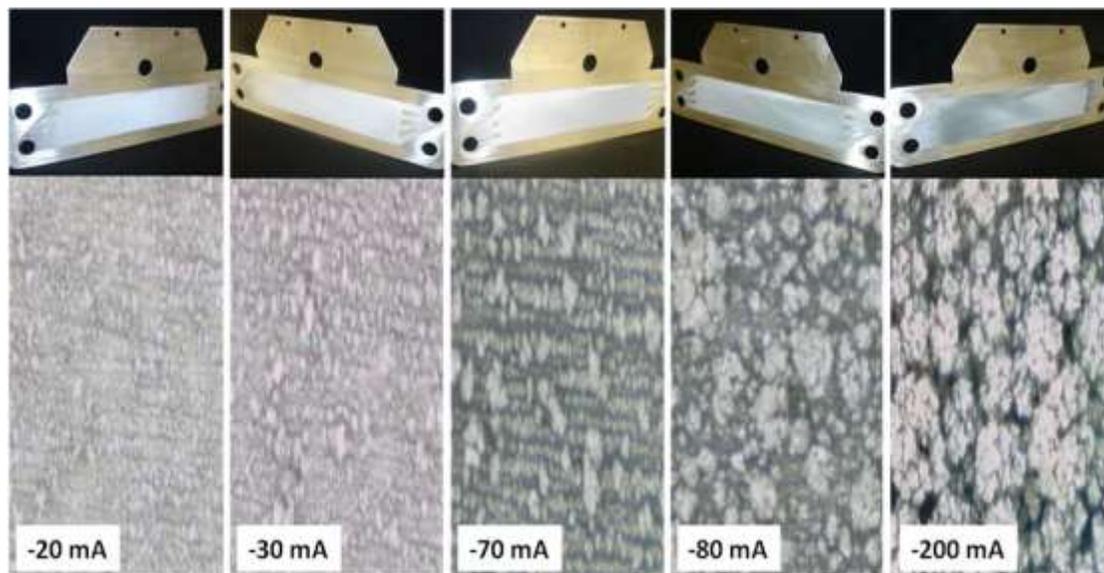


Figura 21. Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) en el intervalo de corrientes de -20 a -200 mA, manteniendo una velocidad de flujo de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.



En la figura 21 se observa que, en todo el intervalo de corrientes impuestos sobre electrodo de plata, se obtienen depósitos homogéneos a lo largo de la superficie de electrodo. Además, de que conforme la corriente impuesta toma valores más catódicos, se presenta una mayor cantidad de depósito sobre la superficie del electrodo, lo cual concuerda con los resultados de la variación de la concentración de la especie iónica de Ag^+ en la solución DSFR.

Los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de plata fueron retirados de forma mecánica de la superficie del electrodo de plata, siguiendo el mismo procedimiento de remoción que se efectuó sobre los electrodos de A304 y Ti. Para este caso, se hizo uso de una espátula de acero, debido a la fuerte adherencia que presentaron los depósitos sobre la superficie del electrodo de plata. Los depósitos se analizaron por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X con el objetivo de conocer su naturaleza real.

La figura 22 presenta las micrografías y los espectros obtenidos por MEB y EDS de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de plata, a las diferentes corrientes impuestas. En la imagen se puede apreciar los núcleos metálicos de los depósitos obtenidos a las diferentes corrientes, los cuales presentan una morfología tipo laminar y son atribuidos al depósito de plata. Por su parte, el análisis por EDS de los depósitos obtenidos a las diferentes corrientes impuestas, mostraron únicamente picos mayoritarios de plata.

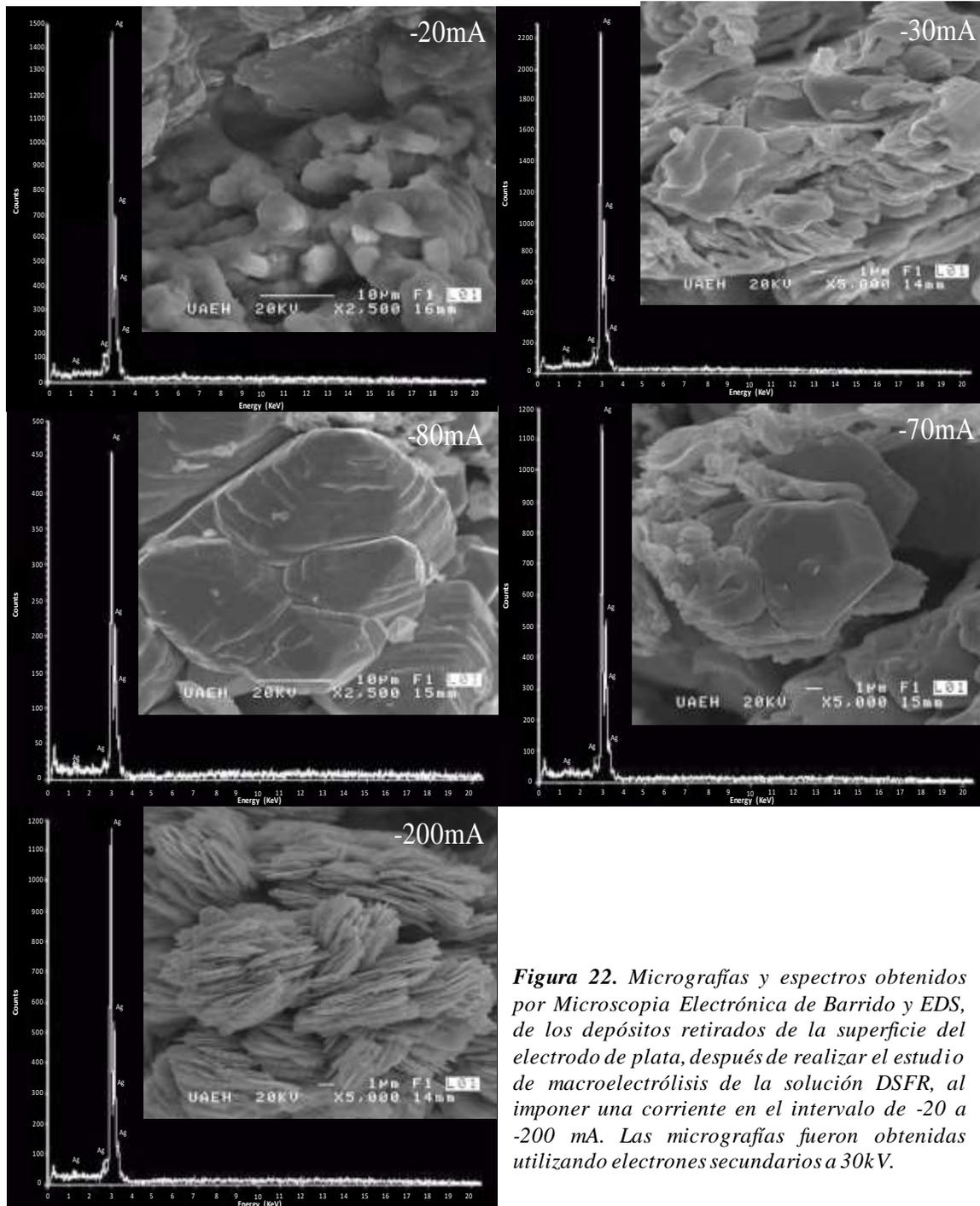


Figura 22. Micrografías y espectros obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de plata, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente en el intervalo de -20 a -200 mA. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30kV.



Los resultados del estudio de macroelectrólisis a diferentes corrientes sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, permitieron estimar la cantidad en peso de plata recuperada de la solución DSFR a las diferentes corrientes impuestas, después de un tiempo de electrólisis de 120 minutos. Estos resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Plata recuperada de la solución DSFR en peso, a las diferentes corrientes de reducción impuestas sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata (área 64.3 cm^2) a una velocidad de flujo constante de 10 Lmin^{-1} y un tiempo de electrólisis de 120 minutos.

Acero inoxidable A304		Titanio		Plata	
i (mA)	Ag ⁰ recuperada (g)	i (mA)	Ag ⁰ recuperada (g)	i (mA)	Ag ⁰ recuperada (g)
-40	0.3232	-40	0.3242	-20	0.0147
-50	0.3948	-65	0.5595	-30	0.0568
-65	0.5073	-80	0.6899	-70	0.1504
-80	0.6240	-95	0.8207	-80	0.3573
-95	0.7449	-125	1.0911	-200	0.9020
-125	1.0789				

En los estudios de microelectrólisis se indicó, que los electrodos de acero inoxidable A304 y plata presentan una mejor respuesta en la recuperación de plata respecto al electrodo de titanio. Sin embargo los resultados obtenidos del estudio de macroelectrólisis a corriente controlada (tabla 4) indican que estos electrodos (acero inoxidable A304 y plata) no resultan ser los mejores. Ya que al imponer una corriente de -125 mA y -200 mA sobre los electrodos de acero inoxidable A304 y plata, respectivamente, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, se obtuvo un depósito de plata de 1.079 g sobre la superficie del acero inoxidable A304 y de 0.9020 g sobre el electrodo de plata. Mientras que al imponer una corriente de -125 mA sobre el electrodo de titanio, la cual es menor a la impuesta en el electrodo de plata, se logró una



recuperación en peso de 1.091 g. Por lo que en base a estos resultados, el electrodo de titanio es el que presenta una mejor respuesta en la recuperación de plata de la solución DSFR.

Los resultados obtenidos en esta etapa del estudio, indican que la recuperación de plata presente en los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica se lleva a cabo en el intervalo de corriente de -40 a -125 mA sobre los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio; y de -20 a -200 mA sobre el electrodo de plata.

En base a estos resultados, resulta importante evaluar el comportamiento del reactor electroquímico ER01-FP a través de correlaciones de transporte de masa empíricas y correlaciones con números adimensionales, que permitan conocer su funcionamiento y operación óptima bajo las condiciones en estudio. Es importante mencionar, que el buen funcionamiento operacional de un reactor electroquímico, estará limitado en que presente un bajo consumo de energía, un alto rendimiento espacio-tiempo y una buena eficiencia de corriente. Es por ello, que en este trabajo de investigación se estudiarán estos parámetros, para determinar el funcionamiento del reactor ER01-FP en la recuperación de plata, estos estudios se presentan en el capítulo 4.



CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR ER01-FP EN LA RECUPERACIÓN DE Ag

Con la finalidad de conocer que efecto tiene el cambio en las condiciones hidrodinámicas en la recuperación de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, se realiza el estudio cronopotenciométrico variando la velocidad del flujo de la solución DSFR dentro del reactor electroquímico ER01-FP. Este estudio, establecerá las condiciones operacionales óptimas del reactor ER01-FP a través de correlaciones empíricas y adimensionales. Además, de evaluar los parámetros de eficiencia de corriente ϕ^e , consumo de energía E_s y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} , asociados al reactor ER01-FP, tomando como base la reacción catódica.

Para la realización de estos estudios, se utilizó una corriente la cual se mantuvo constante en cada uno de los experimentos. Dicha corriente, fue obtenida de los resultados del estudio de macroelectrólisis a corriente controlada (sección 3.2.2). Las corrientes seleccionadas fueron: para el electrodo de acero inoxidable A304 -40 mA, para el titanio -65 mA y para el electrodo de plata -80 mA. Es importante mencionar, que estas corrientes fueron elegidas con el fin de evitar en mayor grado la evolución de hidrógeno. Por otra parte, los intervalos de velocidades de flujo estudiados para el acero inoxidable A034 y plata fueron de 5 a 15Lmin⁻¹, mientras que para el electrodo de titanio fue de 7.5 a 15Lmin⁻¹.



4.1. Macroelectrólisis a diferentes velocidades de flujo.

4.1.1. Electrodo de acero inoxidable A304.

En la figura 23 se presentan los transitorios galvanostáticos obtenidos sobre el electrodo de acero inoxidable A304, al variar la velocidad de flujo en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .

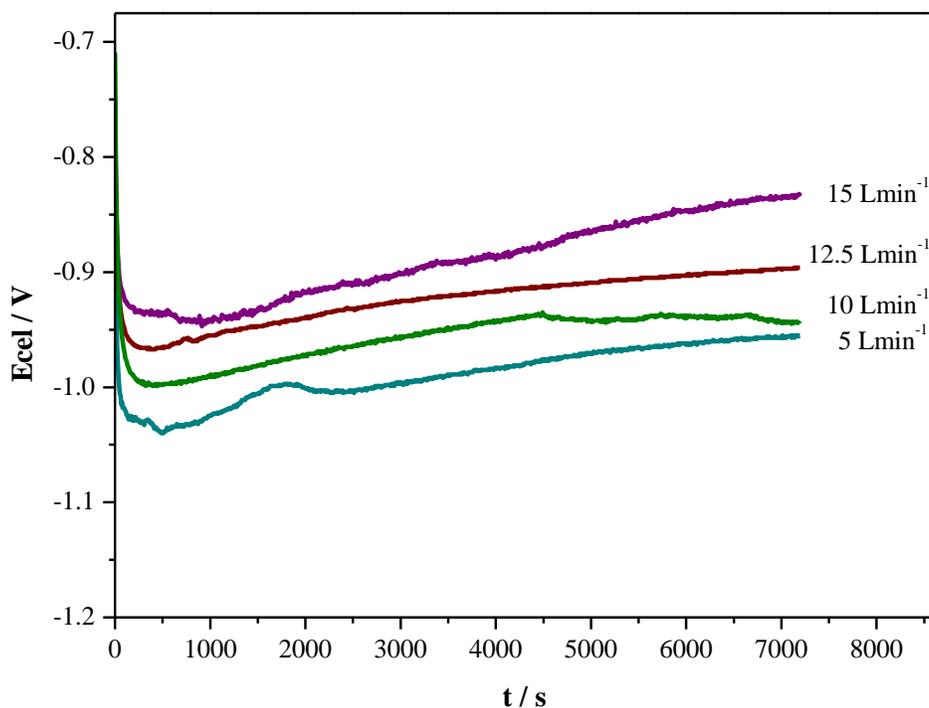


Figura 23. Cronopotenciogramas de la reducción del Ag^+ presente en la solución DSFR sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) cuando se impone una corriente constante de -40 mA y se varía la velocidad de flujo en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .

En la figura 23 se puede observar que conforme se incrementa la velocidad de flujo de la solución DSFR, el potencial tiende a tomar valores menos negativos. Por otra parte, se observa que en cada uno de los transitorios, el potencial toma valores menos negativos



conforme se incrementa el tiempo de macroelectrólisis. Este comportamiento se debe a que se está llevando a cabo la nucleación de plata sobre la plata ya depositada en la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, por lo que se requiere menor energía para realizar el depósito.

a) Variación de la concentración Ag^+ a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 24 se muestra el comportamiento de la variación de la concentración normalizada de Ag^+ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -40 mA sobre el electrodo de acero inoxidable A304, variando la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .

En la figura 24 se observa que en todo el intervalo de velocidades impuestas sobre el electrodo de acero inoxidable A304, la variación de la concentración normalizada de Ag^+ disminuye respecto al tiempo de electrólisis. También, se tiene que conforme la velocidad de flujo del electrolito incrementa la recuperación de plata es mayor. Muestra de esto, es que a un tiempo de electrólisis de 120 minutos y una velocidad de flujo de 5 Lmin^{-1} la recuperación fue del 22% , mientras que a una velocidad de 15 Lmin^{-1} fue de 32% . Al incrementar la velocidad de flujo, se favorece a que se incremente el coeficiente de transferencia de masa, lo cual conlleva al incremento en la recuperación de plata, indicando la influencia tan importante que tienen las condiciones hidrodinámicas de la solución DSFR, en la recuperación de plata. Debido a que al incrementar dichas condiciones, se favorece a que exista una mayor presencia de la especie iónica de plata Ag^+ en la interfase.

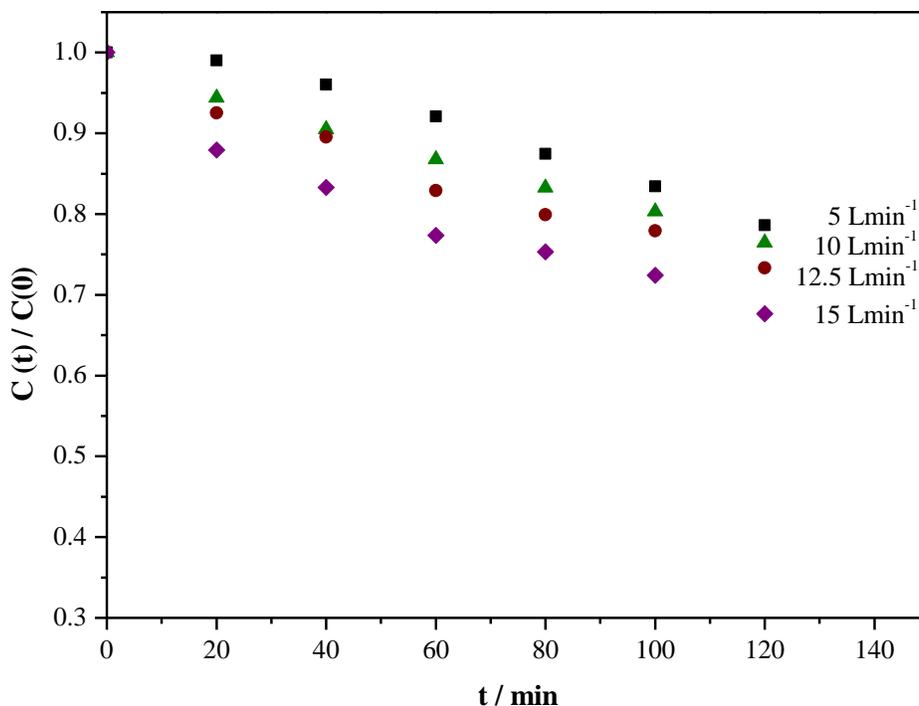


Figura 24. Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -40 mA sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm²) y se varía la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 5 a 15 Lmin⁻¹.

b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el acero inoxidable A304 a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 25 se presentan las imágenes de los depósitos obtenidos a lo largo de la superficie del electrodo de acero inoxidable A340 al imponer una corriente constante de -40 mA durante 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 Lmin⁻¹. También, se presentan sus correspondientes imágenes a doscientos aumentos (200x).

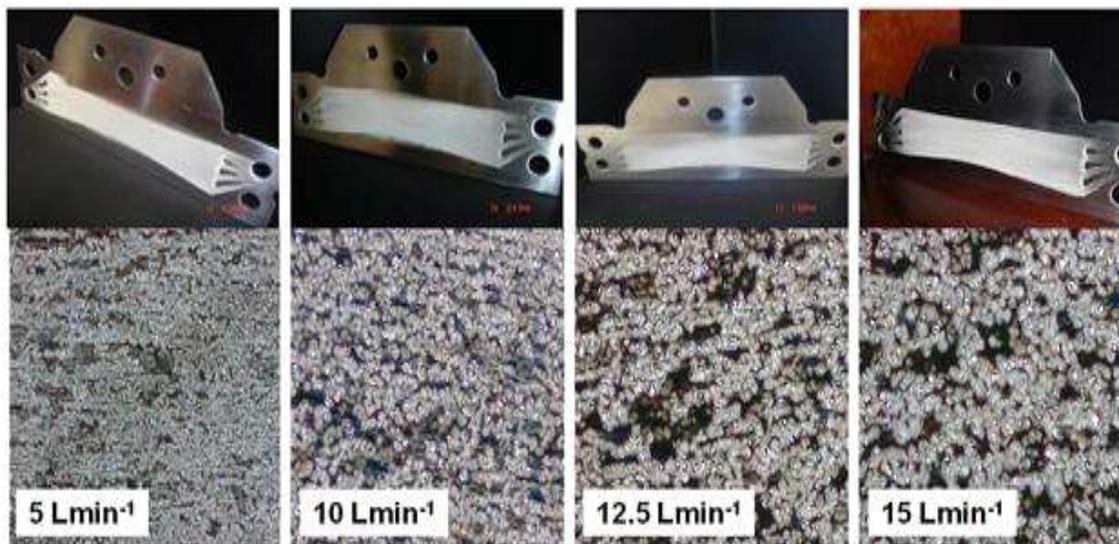


Figura 25. Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de acero inoxidable A304 (área 64.3 cm^2) a una corriente constante de -40 mA en el intervalo de velocidades de flujo 5 a 15 Lmin^{-1} .

En la figura 25 se puede observar que se presentan depósitos homogéneos a lo largo de la superficie del electrodo de acero inoxidable A304 para cada una de las velocidades de flujo impuestas. También se puede observar, que conforme la velocidad de flujo incrementa se presenta una mayor cantidad de depósito sobre la superficie del electrodo (200x). Los depósitos obtenidos son similares a los que se obtuvieron para este mismo electrodo en el estudio de macro electrólisis a diferentes corrientes (sección 3.2.2).

Los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable fueron retirados mecánicamente y se analizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (siglas en inglés EDS) con el fin de conocer su naturaleza.

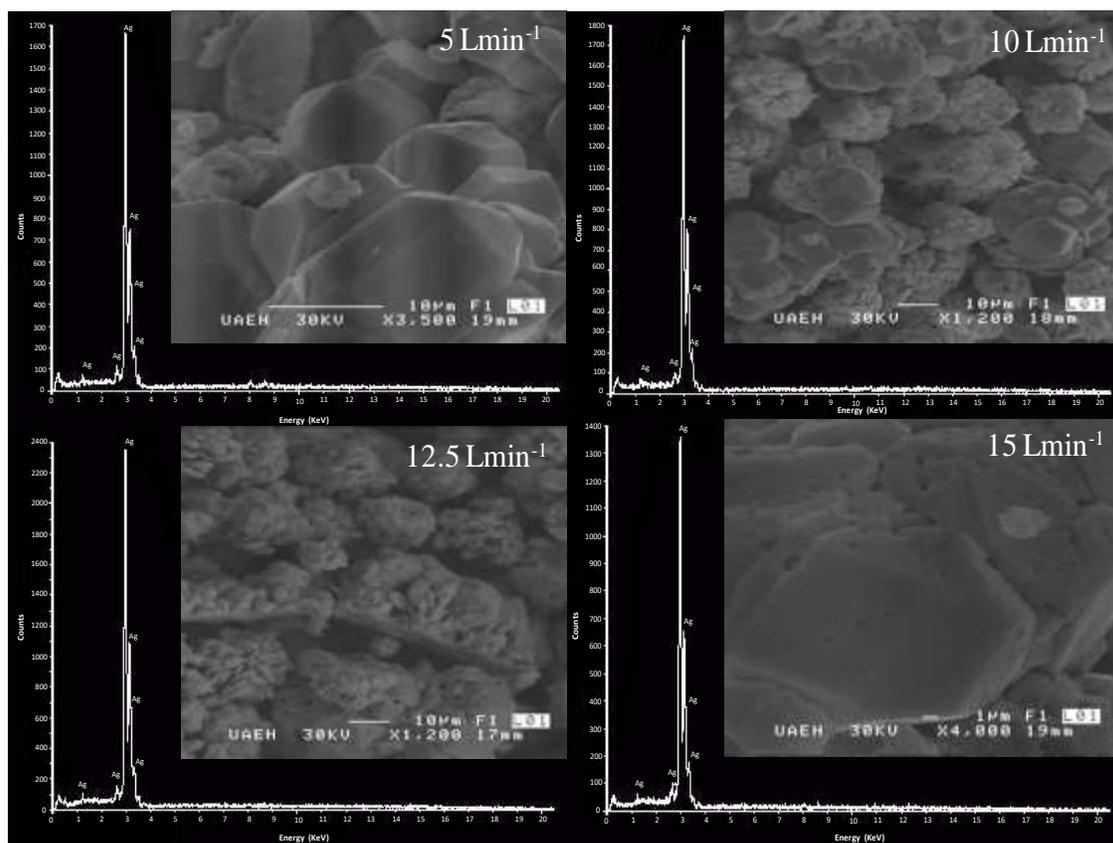


Figura 26. Micrografías y espectros obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de acero inoxidable A304, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente constante de -40 mA, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 $Lmin^{-1}$. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV.

En la figura 26 se presentan las micrografías y los picos obtenidos por MEB y EDS de los depósitos obtenidos sobre el acero inoxidable A304, cuando se impone una corriente constante de -40 mA durante 120 minutos, en el intervalo de velocidad de flujo de 5 $Lmin^{-1}$ y 15 $Lmin^{-1}$. La micrografías se obtuvieron utilizando electrones secundarios a 30 kV. En las micrografías de la figura 26 se puede observar que los depósitos presentan prácticamente la misma morfología a los obtenidos cuando se varía la corriente sobre este mismo electrodo. Por otra parte, el análisis por EDS mostró picos mayoritarios de plata, indicando de esta forma que los depósitos obtenidos a las diferentes velocidades de flujo son debidos únicamente a la plata.



4.1.2. Electrodo de Titanio.

En la figura 27 se muestran los transitorios galvanostáticos obtenidos al imponer una corriente constante de -65mA sobre el electrodo de titanio, variando la velocidad de flujo en el intervalo de 7.5 a 15Lmin^{-1} .

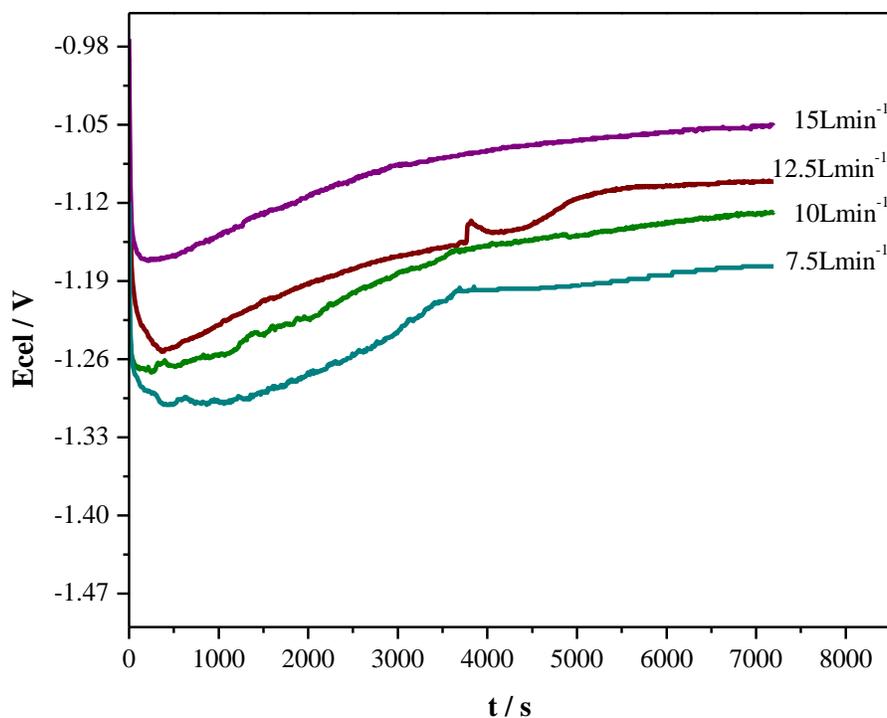


Figura 27. Cronopotenciogramas de la reducción del Ag^+ presente en la solución DSFR sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) cuando se impone una corriente constante de -65 mA y se varía la velocidad de flujo en el intervalo de 7.5 a 15Lmin^{-1} .

En la figura 27 se puede observar que al igual que en el electrodo de acero inoxidable A304, el potencial toma valores menos negativos conforme se incrementa la velocidad de flujo de la solución DSFR. Por otra parte, se observa que en cada uno de los transitorios, el potencial toma valores menos negativos conforme se incrementa el tiempo



de macroelectrólisis. Este comportamiento se debe a que la nucleación de plata se está realizando sobre plata ya depositada en la superficie del electrodo de titanio, lo cual con lleva a que se presente una menor demanda de energía para llevar a cabo el depósito de Ag.

a) Variación de la concentración Ag^+ a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 28 se presenta la variación de la concentración normalizada de Ag^+ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis, cuando se varía la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 7.5 a 15 Lmin^{-1} y se impone una corriente constante de -65 mA sobre el electrodo de titanio.

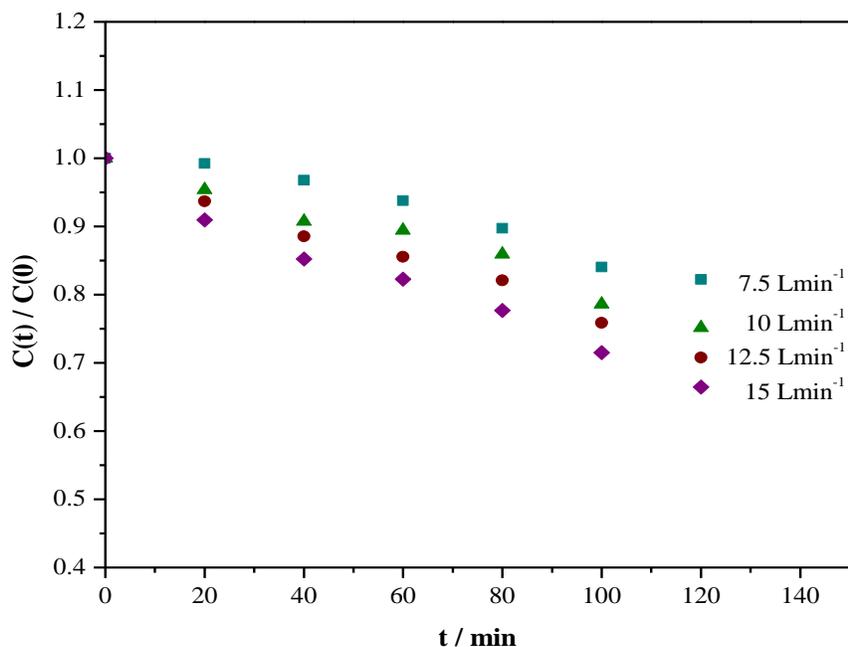


Figura 28. Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -65 mA sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) y se varía la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 7.5 a 15 Lmin^{-1} .



En la figura 28 se puede observar que en todo el intervalo de velocidades de flujo impuestas se presenta una disminución en la variación de la concentración normalizada de Ag^+ respecto al tiempo de electrólisis. Por otra parte, conforme se incrementa la velocidad de flujo, se presenta una mayor disminución de la concentración de la especie iónica de Ag^+ en la solución DSFR, indicando que se presenta una mayor recuperación de plata sobre la superficie del electrodo de titanio. Los estudios mostraron que a un tiempo de electrólisis de 120 minutos y una velocidad de flujo de 7.5 Lmin^{-1} la recuperación de plata fue del 21% y que conforme se incrementa la velocidad de flujo se presenta una mayor recuperación, ya que a 15 Lmin^{-1} se obtuvo una recuperación del 34%.

b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el titanio a diferentes velocidades de flujo.

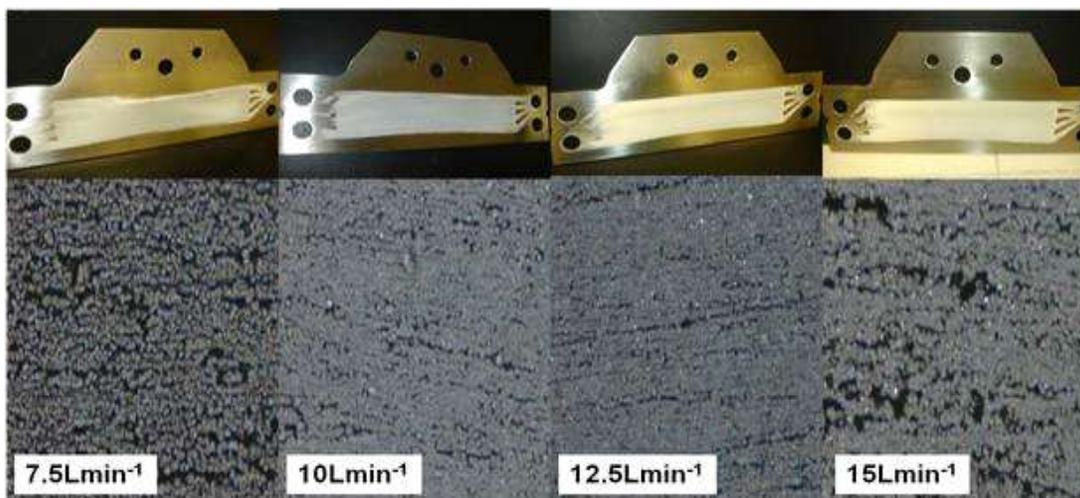


Figura 29. Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2) a una corriente constante de -65 mA en el intervalo de velocidades de flujo 7.5 a 15 Lmin^{-1} .

En la figura 29 se presentan los depósitos obtenidos sobre la superficie del electrodo de titanio, en el intervalo de velocidades de 7.5 a 15 Lmin^{-1} . En la imagen se



puede observar que conforme se incrementa la velocidad de flujo, se presenta una mayor cantidad de depósito sobre la superficie del electrodo de titanio. Al igual que en el electrodo de acero inoxidable A304, se presentan depósitos homogéneos a lo largo de la superficie del electrodo de titanio a las diferentes velocidades de flujo estudiadas.

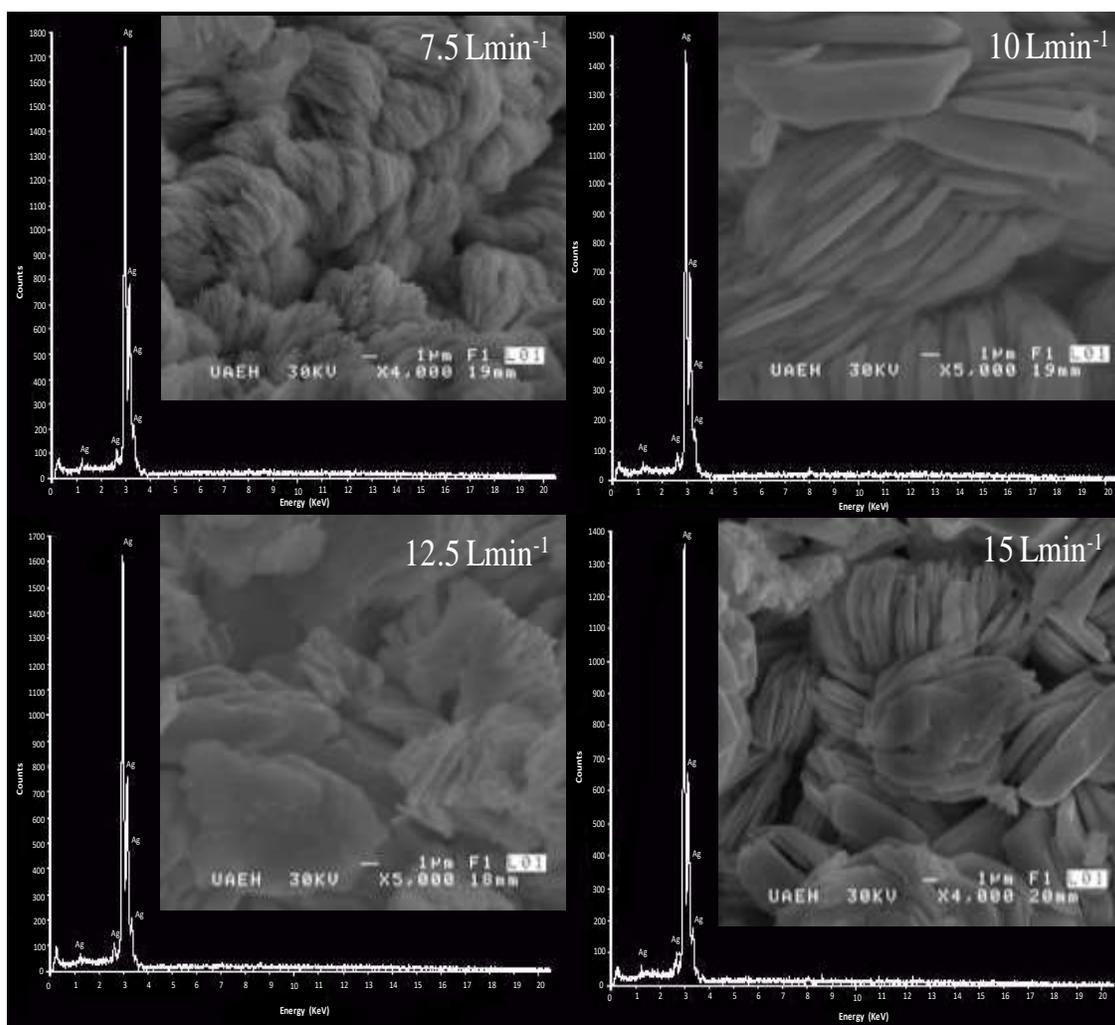


Figura 30. Micrográficas y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de titanio, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente constante de -65 mA , durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 7.5 a 15 Lmin^{-1} . Las micrográficas fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV .



En la figura 30 se presenta las micrografías obtenidas por MEB de los productos de reducción retirados de la superficie del electrodo a las diferentes velocidades de flujo (7.5 y 15 Lmin^{-1}), cuando se impuso una corriente constante de -65 mA sobre el electrodo de titanio, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos. En la imagen se puede observar, que la morfología de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de titanio es totalmente laminar, y es diferente a la presentada al utilizar acero inoxidable A304. Estos depósitos se analizaron por EDS y revelaron que los depósitos a las diferentes velocidades de flujo son únicamente debidos a la plata, ya que se presentaron picos mayoritarios de plata (figura 30).

4.1.3. Electrodo de Plata.

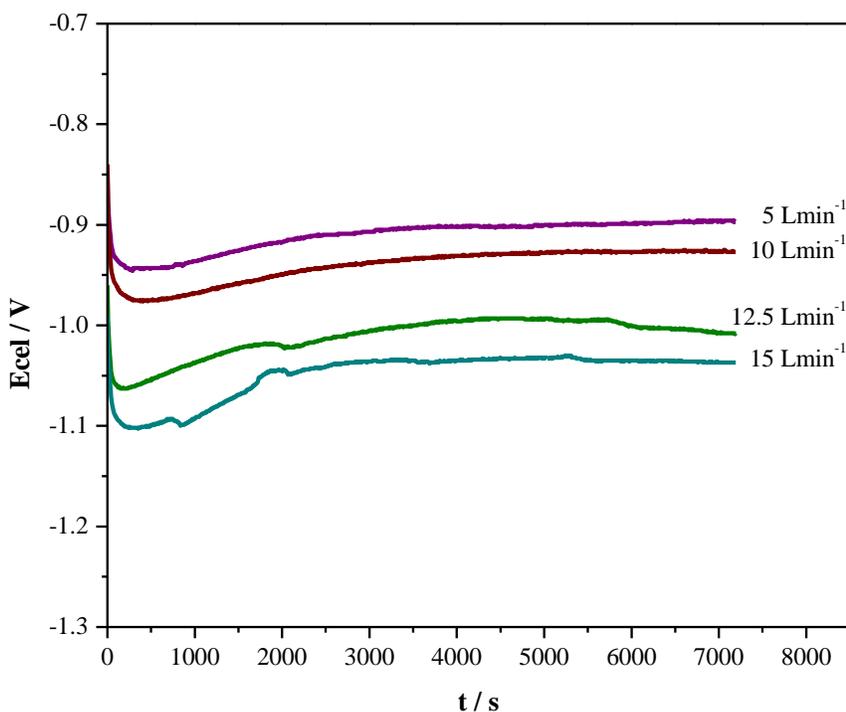


Figura 31. Cronopotenciogramas de la reducción del Ag^+ presente en la solución DSFR sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) cuando se impone una corriente constante de -80 mA y se varía la velocidad de flujo en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .



En la figura 31 se presentan los transitorios galvanostáticos obtenidos al imponer una corriente constante de -80mA sobre el electrodo de plata, al variar la velocidad de flujo en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} . En la figura se puede observar, que el potencial toma valores más negativos conforme la velocidad de flujo de la solución DSFR incrementa. También se observa, que en cada uno de los transitorios el potencial no presenta una variación significativa a lo largo del tiempo de macroelectrólisis. Este comportamiento indica que la especie electroactiva de plata presente en la solución DSFR aun no se ha terminado.

a) Variación de la concentración Ag^+ a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 32 se presenta la variación de la concentración de Ag^+ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis, cuando se varía la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} y se impone una corriente constante de -80 mA sobre el electrodo de Plata. Se puede observar que la variación de la concentración normalizada de Ag^+ disminuye respecto al tiempo de electrólisis en todo el intervalo de velocidades impuestas a la solución DSFR, al utilizar un electrodo de plata. También se observa, que conforme se incrementa la velocidad de flujo de la solución DSFR se presenta una mayor disminución en la concentración de la especie iónica de plata, indicando que se esta llevando a cabo una mayor recuperación de Ag sobre la superficie del electrodo de plata.

Estos estudios mostraron que a un tiempo de 120 minutos y a una velocidad de flujo de 5 Lmin^{-1} la recuperación de plata fue del 18%. Mientras que al incrementar la velocidad de flujo a 15 Lmin^{-1} y un tiempo de 120 minutos, la recuperación de plata incremento a 26%. Lo anterior indica, la importancia que tienen las condiciones hidrodinámicas en la recuperación de plata, ya que al incrementar la velocidad de flujo de la solución DSFR se favorece el transporte de masa del seno de la solución a la interfase.

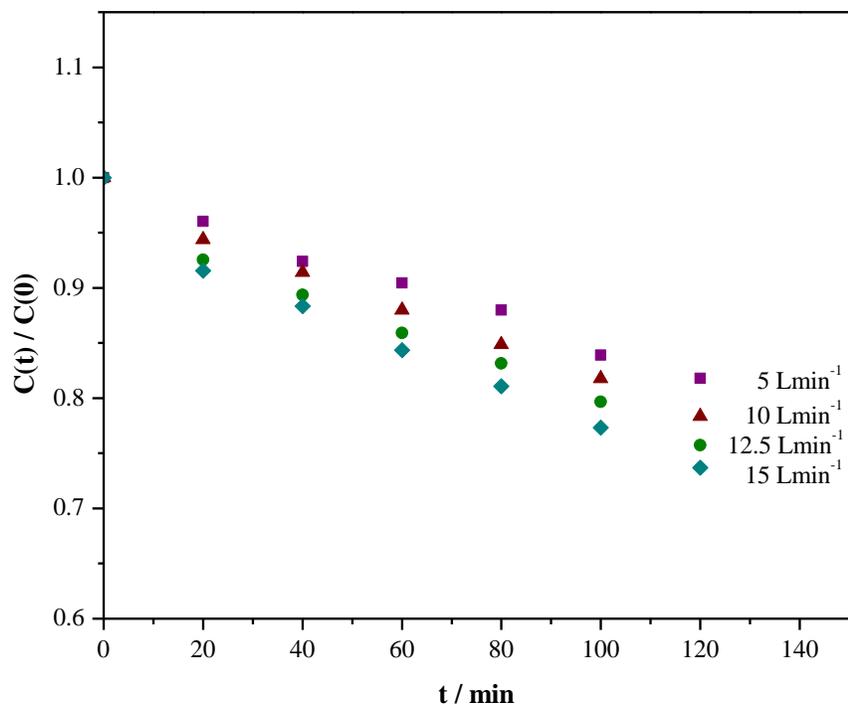


Figura 32. Variación de la concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -80 mA sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) y se varía la velocidad de flujo de la solución DSFR en el intervalo de 5 a 15 Lmin^{-1} .

b) Caracterización de los depósitos obtenidos sobre el electrodo de plata a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 33 se muestran los depósitos obtenidos sobre la superficie del plata a cada una de las velocidades de flujo impuestas (5 a 15 Lmin^{-1}). En la imagen se puede observar que al aumentar la velocidad de flujo de la solución DSFR, se presenta una mayor cantidad de depósito sobre la superficie del electrodo de plata. También, se puede observar que los depósitos obtenidos a las diferentes velocidades de flujo son homogéneos.

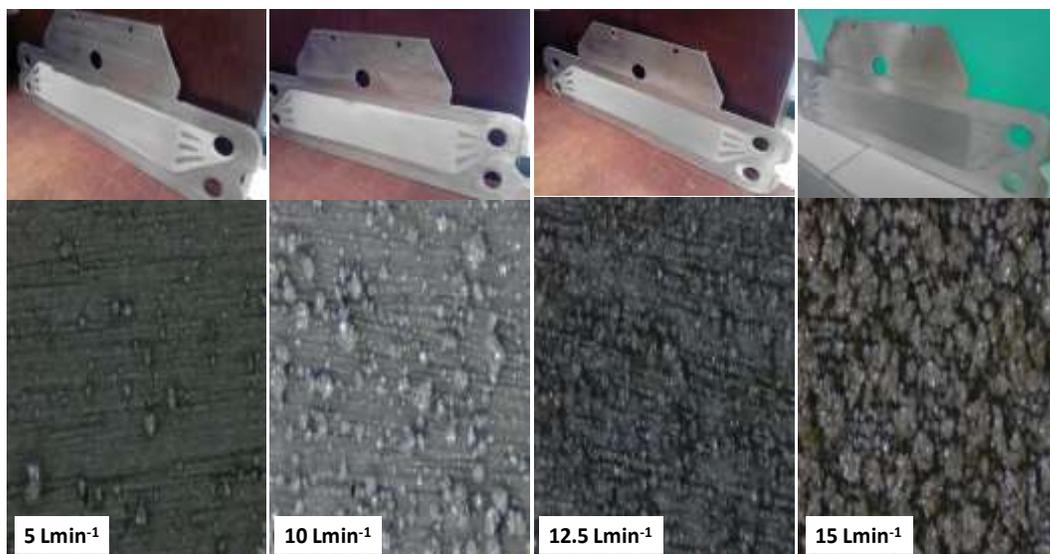


Figura 33. Depósitos obtenidos después de realizar los estudios cronopotenciométricos sobre el electrodo de plata (área 64.3 cm^2) a una corriente constante de -80 mA en el intervalo de velocidades de flujo 5 a 15 Lmin^{-1} .

En la figura 34 se presenta las micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido y los espectros de EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de plata a las diferentes velocidades de flujo impuestas (5 , 10 , 12.5 y 15 Lmin^{-1}), a un tiempo de electrólisis de 120 minutos. En la imagen se puede observar, que prácticamente los depósitos obtenidos a las diferentes velocidades de flujo presenta una morfología del tipo laminar, los cuales son similares a los obtenidos para este mismo electrodo en los estudios a diferentes corrientes (sección 3.2.2). Por su parte los estudios de EDS realizados a cada uno de los depósitos, revelaron picos mayoritarios de plata. Este hecho, demuestra que se está llevando a cabo la recuperación de Ag^+ sobre la superficie del electrodo de plata (figura 34).

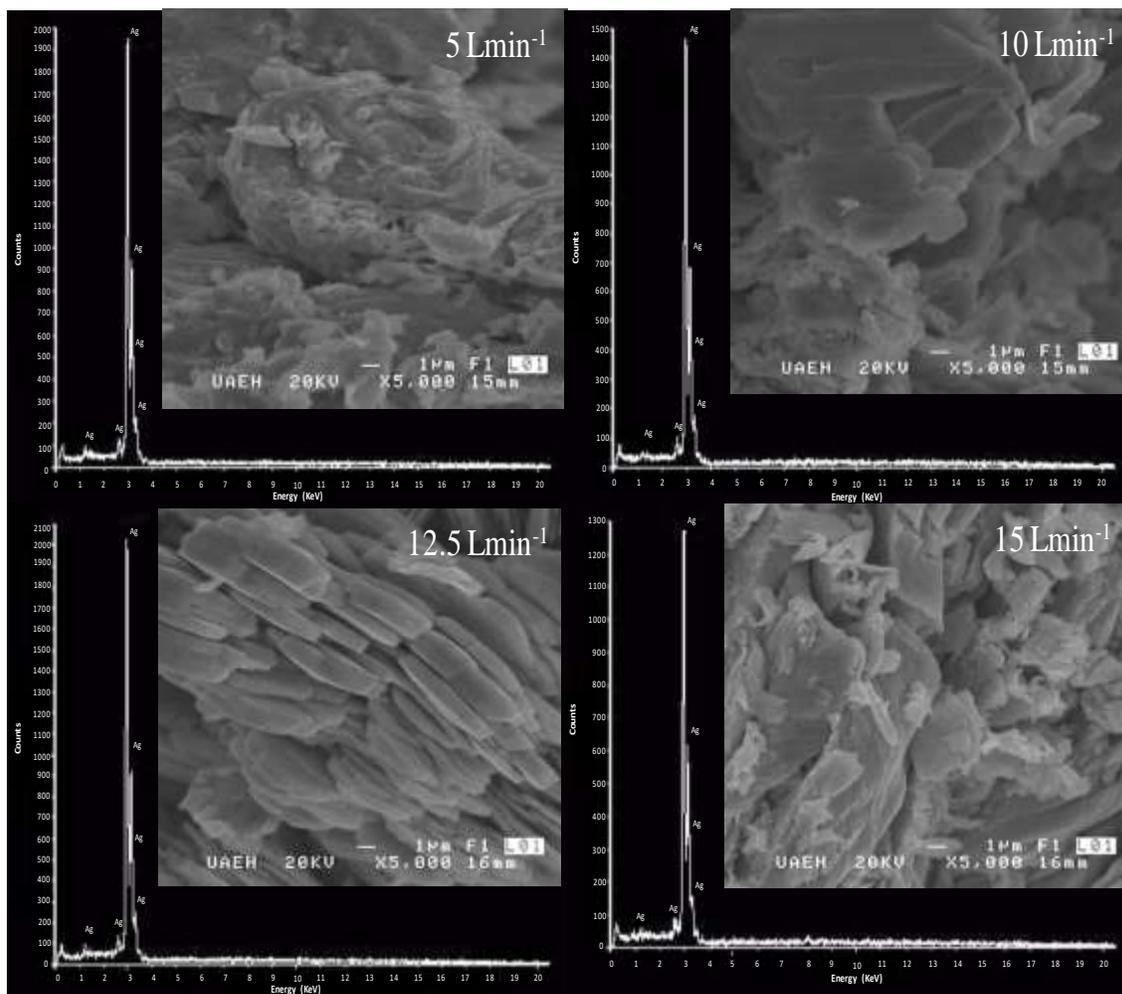


Figura 34. Micrográficas y espectros obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, de los depósitos retirados de la superficie del electrodo de plata, después de realizar el estudio de macroelectrólisis de la solución DSFR, al imponer una corriente constante de -80 mA, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos, en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 $Lmin^{-1}$. Las micrográficas fueron obtenidas utilizando electrones secundarios a 30 kV.

Los estudios realizados a la solución DSFR, han establecido que al incrementar la corriente y la velocidad de flujo, dan lugar a un aumento en la recuperación selectiva de plata. Sin embargo, como se mencionó al inicio de este capítulo, es necesario realizar la caracterización del reactor electroquímico ER01-FP, mediante correlaciones de transporte



de masa empíricas y correlaciones con números adimensionales, que permitan conocer su funcionamiento y operación óptima.

En la siguiente sección se realizará la caracterización del reactor electroquímico tipo prensa (ER01-FP) a partir de los valores de K_m de la plata, los cuales son obtenidos a través de los resultados presentados en la sección 4.1.

4.2.- Caracterización del reactor electroquímico ER01-FP en la recuperación de Ag.

Los resultados obtenidos en las secciones anteriores, muestran que la recuperación de plata en un reactor ER01-FP resulta ser factible. Sin embargo, es importante determinar las ventajas que este tipo de unidad de proceso ofrece, para lograr altos porcentajes de recuperación. Es bien sabido, que los reactores tipo prensa ofrecen ventajas importantes en cuanto al mejoramiento del transporte de masa desde el seno de la solución hasta la interfase [64]. Es por esto, que se determinan los coeficientes de transporte de masa (K_m) para la plata, en cada uno de los electrodos en estudio, a las diferentes condiciones de flujo.

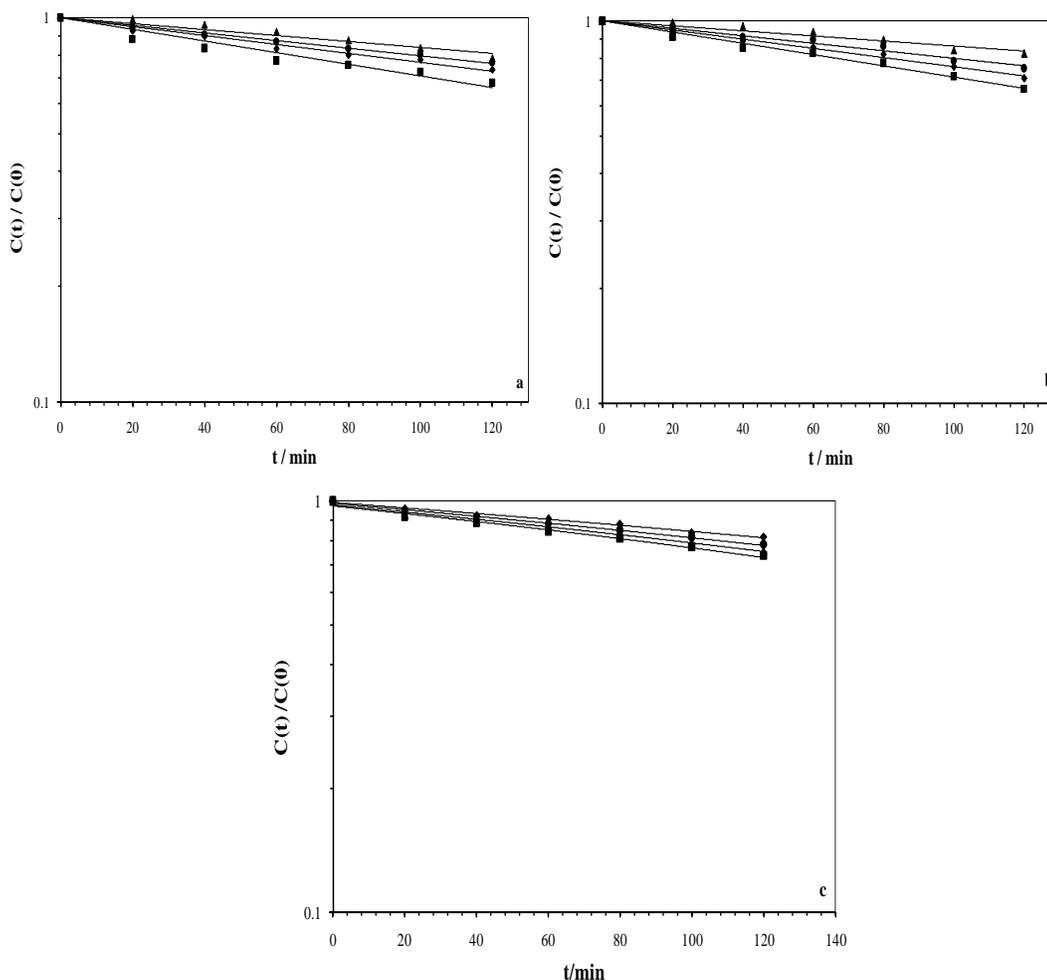


Figura 35. Logaritmo del decaimiento de la concentración normalizada de Ag^+ presente en la solución DSFR, en función del tiempo de electrólisis para los electrodos de: (a) A304 (área de 64.3 cm^2) a una corriente constante de -40 mA en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 Lmin^{-1} , (b) titanio (área de 64.3 cm^2) a una corriente constante de -65 mA en el intervalo de velocidades de flujo de 7.5 a 15 Lmin^{-1} y (c) plata (área de 64.3 cm^2) a una corriente constante de -80 mA en el intervalo de velocidades de flujo de 5 a 15 Lmin^{-1} .

En la figura 35 se presenta a escala logarítmica el decaimiento de la concentración del Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis para los electrodos de acero inoxidable A304 (figura 35a), titanio (figura 35b) y plata (figura 35c), a las diferentes velocidades de flujo impuestas en cada uno de los electrodos, al imponer



una corriente de -40 mA, -65 mA y -80 mA sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, respectivamente.

En la figura 35 se observa un comportamiento lineal en el logaritmo del decaimiento de la concentración normalizada del Ag^+ , en todo el tiempo de electrólisis y para cada una de las velocidades de flujo impuestas en los electrodos de acero inoxidable A304 (figura 35a), titanio (figura 35b) y plata (figura 35c). Este comportamiento concuerda con el modelo matemático del reactor por lotes (Batch) e indica que la reducción de plata, puede estar controlada por el transporte de masa.

Es importante mencionar que el arreglo experimental del reactor y del contenedor del electrolito, difiere estrictamente hablando de lo que se conoce como un reactor por lotes (Batch). El arreglo experimental aquí considerado, podría ser identificado como un reactor continuo con recirculación, en donde la ecuación matemática que relaciona la variación de la concentración con el flujo, es muy particular. Sin embargo, considerando que la solución permanece en recirculación, y que esta cambia con respecto al tiempo, aunado, a que el volumen de la celda es mucho menor que el volumen del contenedor, hace que experimentalmente, se comporte como un reactor por lotes. Bajo estas consideraciones, la ecuación del reactor por lotes (desarrollada en el anexo E) es:

$$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = -\frac{K_m A t}{V_T} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde $C(t)$ es el cambio de concentración con respecto al tiempo, $C(0)$ la concentración inicial, K_m es coeficiente de transferencia de masa, A es el área activa del electrodo y V_T el volumen del electrolito.



A partir del valor de la pendiente de cada línea y con la ecuación 1 se puede determinar el valor del Km para los electrodos en estudio. En la tabla 5 se presentan los valores de Km para la plata, obtenidos a las velocidades de flujo más altas (10, 12.5 y 15 Lmin⁻¹) para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, considerando que a estas velocidades, se debe estar bajo un régimen de flujo ya establecido.

En la tabla 5 se observa que el coeficiente de transferencia de masa (Km) para la plata, aumenta conforme se incrementa la velocidad lineal de flujo para los tres electrodos, por lo que el depósito de este metal se ve favorecido con el aumento de la velocidad del electrolito en el intervalo de tiempo estudiado. Además, se tiene que a una misma velocidad los tres electrodos presentan prácticamente el mismo coeficiente de transferencia de masa, lo cual indica que el Km no depende estrictamente de la superficie del electrodo.

Tabla 5. Coeficientes de transporte de masa asociado al área del electrodo de acero inoxidable A304, titanio y plata (área de 64.3 cm²) de la especie electroactiva de Ag⁺ provenientes de la solución DSFR. El Km es evaluado utilizando una área de 37.4016 cm².

Velocidad lineal de flujo v (m/s)	A304 Km (ms ⁻¹)	Ti Km (ms ⁻¹)	Ag Km (ms ⁻¹)
0.43	1.68x10 ⁻⁵	1.68x10 ⁻⁵	1.60x10 ⁻⁵
0.54	1.97x10 ⁻⁵	2.04x10 ⁻⁵	1.90x10 ⁻⁵
0.65	2.55x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻⁵	2.33x10 ⁻⁵

La magnitud de los valores de Km para la plata (de 10⁻⁵ ms⁻¹) obtenidos en este trabajo, son del mismo orden de magnitud a los reportados para el ferrocianuro en un reactor FM01, que utiliza electrodos planos de Ni [13, 44, 67]. La similitud en los Km indica que el empleo de electrodos planos en reactores electroquímicos tipo prensa,



permite obtener de forma adecuada, coeficientes de transferencia de masa de especies electroactivas, en corrientes donde se establecen los máximos gradientes de concentración, entre el electrodo y la solución.

Es importante relacionar el K_m con las condiciones de flujo del electrolito. Generalmente se tiene que para una geometría de electrodo dada, un cierto electrolito y bajo ciertas condiciones de flujo, el K_m se obtiene a través de la ecuación:

$$K_m = \alpha v^\beta \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde v es la velocidad característica (es decir, la velocidad lineal de un electrolito o la velocidad de rotación de un electrodo rotatorio). El exponente de la velocidad β y el valor de α son coeficientes de ajuste para los datos experimentales. Para flujos laminares el valor de β se encuentra entre $0.3 < \beta < 0.5$ mientras que a valores mas grandes de β son flujos turbulentos [13].

En la figura 36 se muestra el comportamiento del logaritmo de K_m para la plata respecto al logaritmo de la velocidad lineal de flujo v , para los electrodos de acero inoxidable A304 (área geométrica de 64.3cm^2), figura 36a; titanio ($A= 64.3\text{cm}^2$) figura 36b; y plata (área geométrica de 64.3cm^2), figura 36c.

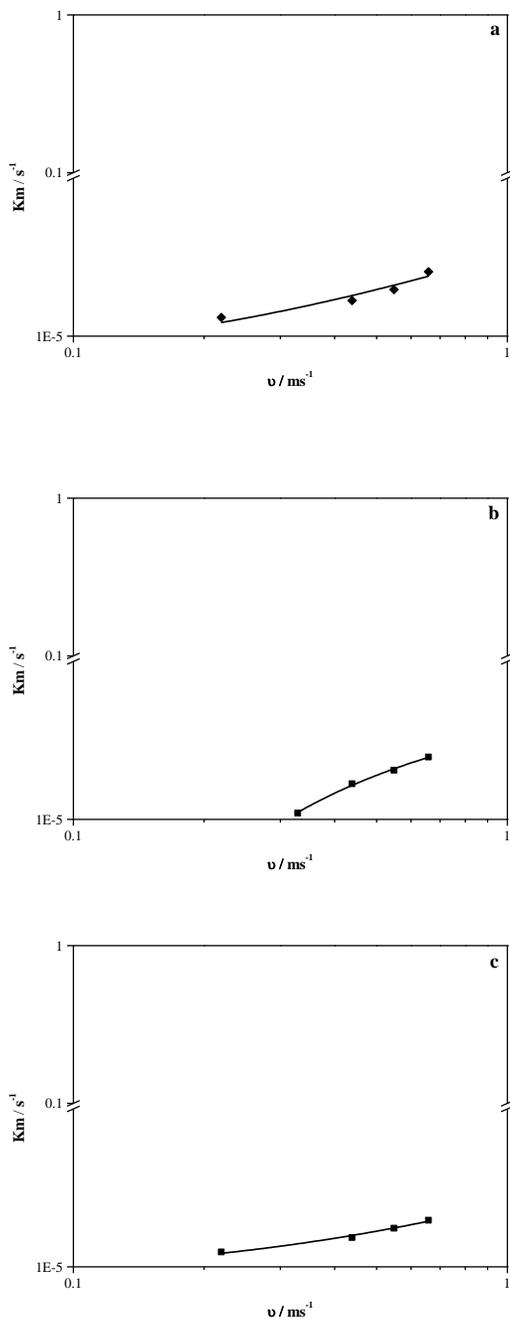


Figura 36. Variación logarítmica de K_m para la plata como una función del logaritmo de la velocidad lineal de flujo v , cuando se impone una corriente de: -40 mA sobre el electrodo de A304 (a), -65 mA sobre el electrodo de Ti (b) y -80 mA sobre el electrodo de plata (c); durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.



En la figura 36 se observa que en una escala logarítmica, el coeficiente de transferencia de masa para la plata presenta un aumento lineal con el aumento de la velocidad lineal de flujo v , (como se predijo anteriormente); también se observa que en los tres últimos flujos el coeficiente de transferencia de masa asociado a la plata presenta el mismo orden de magnitud para los tres electrodos (acero inoxidable A304, titanio y plata).

La correlación experimental de la relación del K_m con la velocidad de flujo, se determina con ayuda de las pendientes de la figura 36 y de la ecuación 2 (anexo E). Dicha correlación se presenta en la tabla 6. Donde A_{canal} es el área del canal y d_e es la longitud característica de la celda. La longitud característica de la celda d_e fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$d_e = \frac{2 B S}{(B + S)} \quad (Ec. 3)$$

Donde S es el espesor del canal y B es el ancho del canal.

Tabla 6. Correlación experimental del K_m con respecto a la velocidad lineal de flujo v para la plata de una solución DSFR, en un reactor electroquímico ER01-FP ($A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$) con electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata ($A=64.3 \text{ cm}^2$).

Electrodo	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente de correlación
A304	$K_m = 3 \times 10^{-5} v^{0.55}$	$A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$	0.901
Ti	$K_m = 4 \times 10^{-5} v^{1.16}$	$A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$	0.9861
Ag	$K_m = 3 \times 10^{-5} v^{0.53}$	$A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$	0.932



Los resultados reportados en la tabla 6 indican que en base al valor de β el reactor opera bajo un régimen de flujo turbulento para los tres electrodos en estudio. Sin embargo, existe una diferencia evidente en el valor de β del electrodo de titanio, respecto a los electrodos acero inoxidable A304 y plata, lo cual indica la posibilidad de tener más de un régimen hidrodinámico. Es por esta razón, que resulta necesario encontrar mediante números adimensionales, ecuaciones que permitan determinar de forma mas acotada el régimen de flujo que gobierna dentro del reactor ER01-FP.

4.2.1.-Determinación de las correlaciones experimentales con números Sh-Sc-Re para el proceso de recuperación de Ag^+ , en el reactor ER01-FP.

Con el fin de dimensionar el fenómeno de transporte de masa difusión-convección respecto al régimen hidrodinámico, se utilizan las curvas logarítmicas de números adimensionales $ShSc^{-0.33}$ vs Re. Estas gráficas, representan únicamente los efectos del transporte de masa e incluyen los efectos del coeficiente de difusión y de la viscosidad de la solución. Las correlaciones con números adimensionales derivadas de estas gráficas dan una evaluación directa del producto obtenido, ya que correlacionan las variables adimensionales con los parámetros de área de electrodo, viscosidad de la solución, difusión de especies electroactivas, velocidad de flujo y dimensión del electrodo.

Los valores de Km obtenidos a partir de diferentes velocidades de flujo (tabla 5), son utilizados para calcular los números adimensionales: Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc), cuyas ecuaciones se describen en el anexo E.



$$Sh = \frac{K_m d_e}{D} \quad (Ec. 4)$$

$$Re = \frac{u d_e}{\nu} \quad (Ec. 5)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (Ec. 6)$$

Donde K_m es el coeficiente de transferencia de masa, d_e es la longitud característica de la celda, D es el coeficiente de difusión, u es la velocidad lineal de flujo y ν la viscosidad cinemática.

La propuesta de correlación con números adimensionales más simple es la que continuación se presenta:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (Ec. 7)$$

Donde a es una constante de proporcionalidad, b caracteriza el régimen del flujo y c se asume que tiene un valor de $1/3$. Los valores de las constantes a , b y c dependen tanto de la geometría del electrodo, como de las condiciones de flujo [13].

La tabla 7 muestra tanto los valores de las propiedades físicas de la solución utilizados para obtener las correspondientes correlaciones, como los números de Schmidt (Sc) y la longitud característica (d_e) del canal, evaluados en este trabajo. Los coeficientes de difusión de la plata son tomados de la bibliografía [61].



Tabla 7. Propiedades físicas de la solución DSFR, utilizadas para evaluar los números adimensionales.

Propiedades físicas	A304	Ti	Ag	Referencia
Viscosidad Cinemática	$0.01\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$0.01\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$0.01\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	(55-58)
Coeficiente de difusión de Ag (D_{Ag})	$2.26 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$6.10 \times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$1.05 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	(55)
Longitud característica (d_e)	1.58cm	1.58cm	1.58cm	Este trabajo

En la figura 37 se muestra el comportamiento del logaritmo del producto $\text{ShSc}^{-0.33}$ y el logaritmo de Re sobre los electrodos de acero inoxidable A304 (a), titanio (b) y plata (c). Los tres electrodos con un área geométrica de 64.3 cm^2 .

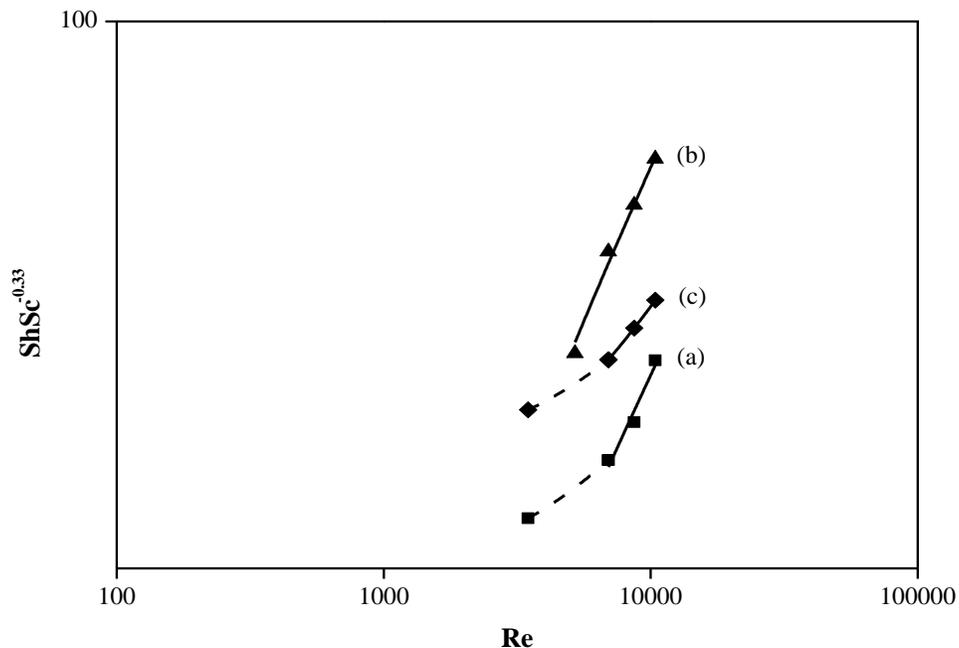


Figura 37. Variación logarítmica del producto $\text{ShSc}^{-0.33}$ y Re para la recuperación de plata de la solución DSFR en un reactor ER01-FP, cuando se impone una corriente de: -40 mA sobre un electrodo de A304 (curva a); -65 mA sobre un electrodo de Ti (curva b); y -80 mA sobre un electrodo de plata (curva c). Durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.



En la figura 37 se observa que la relación $ShSc^{-0.33}$ de la plata, para los tres electrodos empleados presenta un aumento lineal conforme incrementa el valor de Re (curvas a, b y c). También, se tiene que para los electrodos de acero inoxidable (curva a) y plata (curva c) se presentan dos pendientes: la primera a un $Re < 7000$ y la segunda a un $Re > 7000$. Estas pendientes corresponden a un régimen de flujo turbulento (línea punteada) y a un régimen de flujo turbulento totalmente desarrollado (línea continua). Es importante mencionar que los valores en el número de Sherwood (Sh) obtenidos en este trabajo son del mismo orden de magnitud a los reportados en la literatura para rectores filtro prensa (10^1 a 10^2) [13].

Por otra parte, el electrodo de titanio (curva a) presenta sólo una pendiente la cual corresponde a un flujo turbulento totalmente desarrollado ($Sh = 0.0012Re^{1.163}Sc^{0.33}$), la cual es similar a la segunda pendiente obtenida en el electrodo de acero inoxidable A304 ($Sh = 0.0018Re^{1.024}Sc^{0.33}$).

Los resultados indican que el depósito de Ag dentro del reactor electroquímico ER01-FP se lleva a cabo bajo condiciones de un régimen de flujo turbulento totalmente desarrollado, a velocidades de flujo altas ($10, 12.5$ y 15 Lmin^{-1}) para los tres electrodos utilizado.

Considerando que a mayores valores de velocidad se logra una mayor recuperación de plata, las ecuaciones adimensionales para el reactor ER01-FP se obtienen a partir del régimen turbulento totalmente desarrollado. Con ayuda de las pendientes de las curvas a, b y c (figura 37) y la ecuación 7, se puede conocer las correlaciones experimentales de los números adimensionales, para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, dichas correlaciones son mostradas en la tabla 8.



Tabla 8. Correlación experimental $Sh = aRe^bSc^{0.33}$ de la plata para una solución DSFR para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, $A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$ en un reactor electroquímico ER01-FP.

Electrodo	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente de correlación
A304	$Sh = 1.8 \times 10^{-3} Re^{1.024} Sc^{0.33}$	$A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$	0.963
Ti	$Sh = 1.2 \times 10^{-3} Re^{1.163} Sc^{0.33}$	$A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$	0.986
Ag	$Sh = 7.4 \times 10^{-3} Re^{0.917} Sc^{0.33}$	$A_{canal} = 3.8 \text{ cm}^2$, $d_e = 1.58 \text{ cm}$, $A = 64.3 \text{ cm}^2$	0.985

En la tabla 8 se observa que para los tres electrodos en estudio, el coeficiente de correlación **a** son del mismo orden de magnitud (10^{-3}). Mientras que los coeficientes **b** para los electrodos de acero inoxidable A304 (1.024), titanio (1.163) y plata (0.917) son muy similares; los cuales confirman que el reactor opera bajo un régimen de flujo turbulento totalmente desarrollado. Cabe mencionar, que los valores de **b** obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la literatura (0.8) donde se presenta las correlaciones de transporte de materia de grupos adimensionales, en un reactor filtro prensa con electrodos planos con flujo de canal rectangular [13]. Es importante mencionar que existe una diferencia en los valores de **a** obtenidos en este trabajo, respecto a los reportados en la literatura [13], lo cual se atribuye a que el sistema en estudio cuenta con una longitud característica de la celda mayor.

A continuación, se presentan las ecuaciones empíricas para el reactor ER01-FP en los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, bajo condiciones de un régimen de flujo turbulento totalmente desarrollado.



Electrodo	E. Empírica
A304	$K_m = 4 \times 10^{-5} v^{1.0238}$
Ti	$K_m = 4 \times 10^{-5} v^{1.16}$
Ag	$K_m = 3 \times 10^{-5} v^{0.917}$

La similitud de los coeficientes de correlación **a** y **b** para las ecuaciones adimensionales y empíricas obtenidas en cada uno de los electrodos en estudio, validan el régimen de flujo en el que opera el reactor. Por lo tanto, las correlaciones de números adimensionales obtenidas en este trabajo, pueden ser utilizadas para realizar el futuro escalamiento del proceso de recuperación de plata en un reactor electroquímico tipo prensa (ER01-FP) a nivel industrial.

4.2.2.- Evaluación de los parámetros: eficiencia de corriente (ϕ^e), rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}) y consumo de energía (E_s), asociados al reactor ER01-FP.

a) Eficiencia de corriente ϕ^e .

Los valores de eficiencia de corriente ϕ^e , se obtuvieron a partir de los resultados de los estudios de macroelectrólisis a diferentes corrientes (sección 3.2.2) y a diferentes velocidades de flujo v (sección 4.1). Dichos valores son presentados en las tablas 9 y 10 y se calcularon a través de la ecuación 8 [45].

$$\phi^e = \frac{W_j}{W_{TOTAL}} \quad (Ec. 8)$$

Donde W_j es el peso de metal j depositado y W_{total} es el peso del depósito j que debería ser obtenido al imponer una corriente durante cierto tiempo.



En la tabla 9 se puede observar que conforme la corriente toma valores más catódicos la cantidad de masa real aumenta para los tres electrodos en estudio (acero inoxidable A304, titanio y plata). Por otro lado, el electrodo de acero inoxidable A304, muestra que a una corriente de -40 mA la eficiencia de corriente es del 100%, y que conforme la corriente incrementa hasta un valor de -80 mA la eficiencia tiende a disminuir, para posteriormente incrementar en las dos últimas corrientes impuestas. Mientras que para el electrodo de titanio, todas las eficiencias de corriente son superiores al 100% en el intervalo de corrientes estudiado. Este comportamiento en el incremento de las eficiencias de corriente a valores de corrientes más catódicos, puede ser atribuido a la influencia del crecimiento de los núcleos de plata sobre las superficies de los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio, los cuales dan lugar a un proceso de reducción acoplado al proceso electroquímico. Las eficiencias de corriente superiores al 100% observadas en ambos electrodos, se debe a que se está realizando la recuperación de plata a través de un proceso electroquímico y un proceso de electroless. Lo anterior se confirma al tenerse que la masa teórica (principalmente en el Ti) que debería ser transformada mediante el proceso electroquímico, es menor a la masa real obtenida después de realizar el estudio de macroelectrólisis, sobre la superficie de los electrodos de acero inoxidable y titanio. Es importante mencionar, que la masa recuperada no tiene la contribución de depósitos que hubieran quedado de estudios anteriores, ya que al término de cada experimento los depósitos eran removidos y se lijaban la superficie de los electrodos; además de que se sometían a vibración ultrasónica durante 15 minutos, con el fin de mantener una superficie libre de trazas.

Por otra parte, para el electrodo de plata se observa que conforme se incrementa la corriente a valores más catódicos se presenta un incremento en la eficiencia de corriente, hasta alcanzar un valor de 71.7 % a una corriente de -200 mA. Este comportamiento indica que la recuperación de Ag^+ sobre la superficie del electrodo de plata, se esta llevando a cabo únicamente por el proceso electroquímico.



Tabla 9. Eficiencias de corriente con respecto al peso a diferentes corrientes para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.

A304				Ti				Ag			
i (mA)	W _{teoría} (g)	W _{real} (g)	φ ^c (%)	i (mA)	W _{teoría} (g)	W _{real} (g)	φ ^c (%)	i (mA)	W _{teoría} (g)	W _{real} (g)	φ ^c (%)
-40	0.322	0.322	100	-40	0.322	0.3242	100.7	-20	0.160	0.018	11.25
-50	0.402	0.395	98	-65	0.523	0.5595	106.9	-30	0.241	0.072	30.16
-65	0.523	0.507	97	-80	0.644	0.6899	107.1	-75	0.563	0.192	34.17
-80	0.644	0.624	96.9	-95	0.765	0.8207	107.3	-80	0.643	0.457	71.10
-95	0.765	0.745	97.4	-125	1.006	1.0911	108.4	-200	1.609	1.154	71.7
-125	1.006	1.079	107.2								

En la tabla 10 se observa que a diferentes velocidades de flujo para los tres electrodos (A304, Ti y Ag) la masa real y la eficiencia de corriente incrementan, conforme la velocidad de flujo aumenta. Para el caso del electrodo de acero inoxidable A304 a una velocidad de flujo de 0.657 ms^{-1} se obtiene una recuperación de 0.698 g de los 0.322 g que deberían ser obtenidos al imponer una corriente -40 mA durante 120 minutos, lo cual representa una eficiencia del 216%. Mientras que para el electrodo de titanio, a la misma velocidad de 0.657 ms^{-1} y tiempo de electrólisis se recupera 0.614 g de los 0.523 g que deberían ser obtenidos al imponer una corriente de -65 mA durante 120 minutos, mostrando una eficiencia del 117.8%. Finalmente, para el caso del electrodo de plata bajo las mismas velocidad de flujo y tiempo que los electrodos de acero inoxidable y titanio, pero a diferente corriente (-80 mA) se recupera 0.603 g de los 0.643 g, presentando una eficiencia del 93.7%.

Estos resultados, dan validez a lo mencionado en párrafo anteriores, de que la recuperación de plata sobre los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio se esta efectuando no solamente por el proceso electroquímico, si no también por el proceso acoplado de electroless.



Tabla 10. Eficiencias de corriente con respecto al peso a diferentes velocidades de flujo para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata.

A304				Ti				Ag			
v (ms^{-1})	$W_{\text{teórica}}$ (g)	W_{real} (g)	ϕ^e (%)	v (ms^{-1})	$W_{\text{teórica}}$ (g)	W_{real} (g)	ϕ^e (%)	v (ms^{-1})	$W_{\text{teórica}}$ (g)	W_{real} (g)	ϕ^e (%)
0.219	0.322	0.426	132.2	0.328	0.523	0.517	98.7	0.219	0.643	0.132	20.6
0.438	0.322	0.444	137.9	0.438	0.523	0.523	100	0.438	0.643	0.500	77.7
0.548	0.322	0.487	151.3	0.548	0.523	0.564	107.8	0.548	0.643	0.555	86.2
0.657	0.322	0.698	216.8	0.657	0.523	0.614	117.3	0.657	0.643	0.603	93.7

Al realizar la comparación en las eficiencias de corriente obtenidas sobre el electrodo de acero inoxidable A304 a diferentes corrientes y a diferente velocidades, se tiene que una misma corriente (-40 mA) y velocidad de flujo de 0.438 ms^{-1} (tablas 9 y 10) pero a diferentes concentraciones de Ag^+ en la solución DSFR (500 ppm para el estudio a diferentes corrientes y 1347 ppm para el estudio a diferentes velocidades) se presenta un incremento en la eficiencia de corriente del 37.9%, cuando existe una mayor concentración de la especie de Ag^+ en la solución DSFR. Mientras que al comparar las eficiencias de corriente para el electrodo de titanio a una velocidad de flujo de 0.438 ms^{-1} y a una corriente de -65 mA (tablas 9 y 10) se observa una disminución en la eficiencia del 7% (cuando se tiene las concentraciones de 450 y 905 ppm, para los estudios a diferentes corrientes y las diferentes velocidades respectivamente). Finalmente, al comparar las eficiencias de corriente del electrodo de plata a una corriente -80 mA y a una velocidad de flujo de 0.438 ms^{-1} se presenta un incremento del 0.6 % en la eficiencia (1560 ppm para el estudio a diferentes corrientes y de 1507ppm para el estudio a diferentes velocidades).

Las diferencias observadas en los electrodos de A304 y Ti cuando se varía la concentración de la especie iónica de plata, pueden ser atribuidas al cambio de las variables que controlan el proceso de electroless en estos electrodos. El diferente tipo de nucleación de la plata que se presenta sobre la superficie del acero inoxidable A304, respecto al electrodo de titanio, podría dar lugar al incremento en la velocidad de



oxidación de la especie que aporta los electrones necesarios para llevar a cabo la reducción de la Ag^+ sobre la superficie del acero inoxidable A304 en el proceso de electroless, respecto a la superficie modificada del electrodo de titanio.

La nucleación de la plata efectuada sobre la superficie de los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio, catalizan la superficie haciendo que se lleve a cabo el proceso de oxidación del agua, el cual aporta los electrones necesarios para que tenga lugar el proceso de reducción de la especie iónica de plata.

Estos resultados indican que las variables del proceso de electroless en los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio, influyen en la recuperación de Ag^+ de la solución DSFR. Aunque los procesos de electroless y nucleación debidos al cambio de corriente y velocidad de flujo, proporcionan información importante en la recuperación de Ag^+ , estos no son casos de estudio en este trabajo de investigación.

El buen funcionamiento de un reactor electroquímico no solo se basa en presentar una eficiencia de corriente alta, si no que debe de mostrar un bajo consumo de energía E_s y un alto rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} . Es por ello que se requiere el cálculo de estos parámetros.

b) Consumo de energía (E_s) y rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}).

Con ayuda de las ecuaciones 9 y 10 (descritas en el anexo E), se obtienen los valores de consumo de energía (E_s) y rendimiento espacio-tiempo (ρ_{ST}) para la recuperación de plata. Dichos valores son reportados en las tablas 11 y 12.

$$E_s = -\frac{nFE_{cel}}{\phi^e} \quad (Ec. 9)$$



$$\rho_{ST} = \frac{\phi^e i M}{n F V_R} \quad (Ec. 10)$$

Donde n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, E_{celd} el potencial de celda, ϕ^e la eficiencia de corriente, M es la masa atómica y V_R es el volumen del reactor.

En la tabla 11 se muestra el consumo de energía E_s y el rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} para la plata obtenidos en el reactor ER01-FP, cuando se impone sobre los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio una corriente en el intervalo de -40 a -125 mA y de -20 a -200 mA para el electrodo de plata. Mientras que en la tabla 12 se presenta tanto el E_s y el ρ_{ST} cuando se varia la velocidad de flujo en los tres electrodos.

Tabla 11. Consumo de energía E_s y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} para la plata obtenidos en el reactor ER01-FP cuando se impone una corriente en los intervalos de: -40 a -125 mA sobre el acero inoxidable A304 y titanio; y de -20 a -200 mA sobre la plata, durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos.

A304			Ti			Ag		
i (mA)	E_s (kWh/Kg)	ρ_{ST} (Kg/sm ³)	i (mA)	E_s (kWh/Kg)	ρ_{ST} (Kg/sm ³)	i (mA)	E_s (kWh/Kg)	ρ_{ST} (Kg/sm ³)
-40	0.206	1.795x10 ⁻³	-40	0.249	1.801x10 ⁻³	-20	1.780	1.006x10 ⁻⁶
-50	0.219	2.193x10 ⁻³	-65	0.257	3.108x10 ⁻³	-30	0.727	4.046x10 ⁻⁶
-65	0.228	2.818x10 ⁻³	-80	0.270	3.832x10 ⁻³	-70	0.742	1.069x10 ⁻³
-80	0.240	3.466x10 ⁻³	-95	0.277	4.559x10 ⁻³	-80	0.383	2.543x10 ⁻³
-95	0.242	4.138x10 ⁻³	-125	0.306	6.061x10 ⁻³	-200	0.458	6.412x10 ⁻³
-125	0.234	5.993x10 ⁻³						

En la tabla 11 se observa que el consumo de energía E_s y el rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} se incrementa conforme la corriente toma valores más catódicos en los electrodos de A304 y Ti. El aumento en el consumo de energía E_s , es debido al incremento en el potencial de celda; mientras que el aumento en el rendimiento espacio-



tiempo ρ_{ST} , es debido a que mayores corrientes de reducción, se incrementa la cantidad de masa transformada. En el caso del electrodo de plata se presenta el mismo comportamiento en cuanto al incremento en el espacio-tiempo ρ_{ST} al incrementar la corriente catódica. Mientras que el consumo de energía, disminuye conforme la corriente toma valores más negativos. Este comportamiento en la disminución del consumo de energía, es atribuido al incremento de la eficiencia de corriente, ya que el potencial de celda no presenta un cambio considerable en esta superficie, a las diferentes corrientes impuestas.

En la tabla 12 se puede observar que en los electrodos de acero inoxidable, titanio y la plata, el consumo de energía E_s disminuye conforme se incrementa la velocidad de flujo. La disminución en el consumo de E_s para el caso del acero inoxidable A304 y titanio es debido a la disminución del potencial de celda. Este comportamiento es debido a que el deposito de plata ya no se esta realizando sobre la superficie de A304 y Ti, si no sobre el deposito de plata presente sobre la superficie de los electrodos. Mientras que para el caso del electrodo de plata, es al incremento en la eficiencia de corriente, debido a que a una mayor velocidad de transformación a valores de corriente más catódicos. Mientras que el rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} , se incrementa en los tres electrodos, el cual es debido al incremento en las eficiencias de corriente.

Tabla 12. Consumo de energía E_s y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} para la plata obtenidos en el reactor ER01-FP cuando se varia la velocidad de flujo de 0.219 a 0.657 ms^{-1} sobre el acero inoxidable A304 y plata; y de 0.328 a 0.657 ms^{-1} sobre el titanio, para un tiempo de electrólisis de 120 minutos.

A304			Ti			Ag		
v (ms^{-1})	E_s (kWh/Kg)	ρ_{ST} (Kg/sm ³)	v (ms^{-1})	E_s (kWh/Kg)	ρ_{ST} (Kg/sm ³)	v (ms^{-1})	E_s (kWh/Kg)	ρ_{ST} (Kg/sm ³)
0.219	0.179	2.366x10 ⁵	0.328	0.296	2.870x10 ⁵	0.219	1.084	7.355x10 ⁶
0.438	0.170	2.467x10 ⁵	0.438	0.280	2.903x10 ⁵	0.438	0.296	2.778x10 ⁵
0.548	0.136	2.706x10 ⁵	0.548	0.253	3.134x10 ⁵	0.548	0.290	3.082x10 ⁵
0.657	0.102	3.878x10 ⁵	0.657	0.222	3.411x10 ⁵	0.657	0.274	3.352x10 ⁵



Para los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio, la diferencia en el comportamiento del consumo de energía E_s y el rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} observada cuando se cambia la velocidad de flujo con respecto a cuando se varía la corriente, es debido a que al incrementar el transporte de masa se requiere un menor potencial de celda para realizar la recuperación de Ag^+ ; disminuyendo el consumo de energía. El incremento en el transporte de masa, aumenta la recuperación de Ag^+ y la eficiencia de corriente, los cuales favorecen el incremento en el rendimiento espacio tiempo.

Mientras que para el electrodo de plata, la diferencia en el consumo de energía y el rendimiento espacio tiempo es atribuido principalmente a que el transporte de masa incrementa la eficiencia de corriente. Debido a que prácticamente el potencial de celda no varía cuando se cambia la corriente o la velocidad de flujo.

Por otra parte, se observa que a pesar de tener una diferente concentración de Ag^+ en la solución DSFR, los valores de consumo de energía E_s y rendimiento espacio tiempo ρ_{ST} para una misma velocidad de flujo y corriente resultan ser muy similares. Si se observa, para el caso del electrodo de acero inoxidable A304 a una corriente de -40 mA, los valores de E_s y ρ_{ST} a diferentes corrientes (0.206 kWhKg^{-1} y $1.795 \times 10^{-5} \text{ Kgs}^{-1} \text{ m}^3$) y velocidades de flujo (0.170 kWhKg^{-1} y $2.467 \times 10^{-5} \text{ Kgs}^{-1} \text{ m}^3$) son muy cercanos. Lo mismo sucede con los valores de E_s y ρ_{ST} obtenidos con el electrodo de titanio a diferentes corrientes (0.257 kWhKg^{-1} y $3.108 \times 10^{-5} \text{ Kgs}^{-1} \text{ m}^3$) y a diferentes velocidades de flujo (0.280 kWhKg^{-1} y $2.903 \times 10^{-5} \text{ Kgs}^{-1} \text{ m}^3$) a una corriente de -65 mA y una velocidad de flujo de 0.438 ms^{-1} . Esto indica que la variación de la concentración no afecta de manera significativa en la magnitud de los valores de consumo de energía E_s y del rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} .



En base a los resultados obtenidos de consumo de energía E_s y de rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} , para cada uno de los electrodos estudiados, indican que el acero inoxidable A304 resulta ser electrodo que mejor comportamiento presenta en la recuperación de plata contenida en los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, debido a que este sustrato presentó menores consumos de energía (0.24 KWhKg^{-1} a -80 mA) respecto a los electrodos de titanio (0.27 KWhKg^{-1} a -80 mA) y plata (0.38 KWhKg^{-1} a -80 mA). Sin embargo, en base a los valores de rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} , apuntan a que el electrodo de titanio es el mejor sustrato para llevar a cabo la recuperación de Ag^+ , además de que es el electrodo donde se genera una mayor cantidad de depósito sobre su superficie.

Es por ello que se realiza un estudio de macroelectrólisis a tiempos largos (cuatro horas) sobre los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata a una misma corriente y velocidad de flujo para determinar cual es el mejor electrodo para llevar a cabo la recuperación de plata.

En la tabla 13 se presentan los valores de eficiencia de corriente ϕ^e , consumo de energía E_s , rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} y porcentaje de recuperación, para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, cuando se impone una corriente catódica de -100 mA , y se mantiene una velocidad de flujo del electrolito de 0.657 ms^{-1} (15 Lmin^{-1}), durante un tiempo de electrólisis de cuatro horas.

Tabla 13. Valores de E_s , ρ_{ST} , ϕ^e y % recuperación de Ag^+ obtenidos para los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, al imponer una corriente de -100 mA durante un tiempo de electrólisis de cuatro horas, a una velocidad de flujo constante de 0.657 ms^{-1} .

Electrodo	ϕ^e (%)	% Recuperación	E_s (KWh/kg)	ρ_{ST} (kg/sm ³)
Titanio	118.2	65.1	3.130×10^{-1}	5.2888×10^{-5}
A304	96.85	61.5	3.607×10^{-1}	4.3311×10^{-5}
Plata	86.05	58.5	3.767×10^{-1}	3.8483×10^{-5}



En la tabla 13 se puede observar que el electrodo de titanio es el que presenta un mejor comportamiento en la recuperación de plata de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, ya que es el que presenta un mayor porcentaje de recuperación de Ag^+ y requiere de un menor consumo de energía respecto a los electrodo de acero inoxidable A304 y plata. Además, de que es el electrodo que muestra una mayor eficiencia de corriente y rendimiento espacio-tiempo.

En base a estos resultados, se realizó un estudio cronopotenciométrico sobre el electrodo de titanio a una corriente de -150 mA , durante un tiempo de electrólisis de 210 minutos, a una velocidad de flujo constante de 0.657 ms^{-1} (15 Lm^{-1}), con el fin de agotar la especie iónica de plata presente en el solución DSFR.

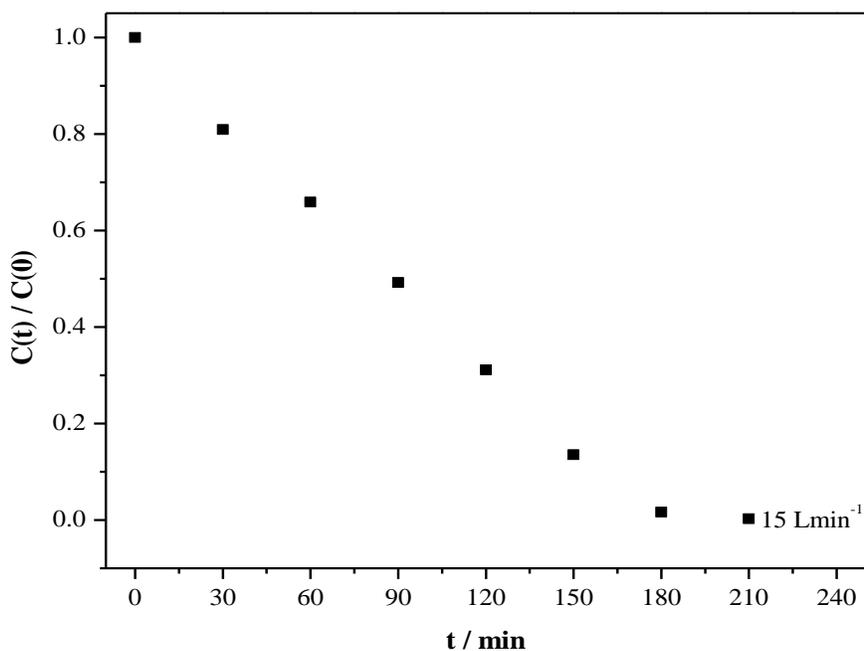


Figura 38. Variación de las concentración normalizada de la especie iónica de Ag^+ presente en la solución DSFR en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -150 mA sobre el electrodo de titanio (área 64.3 cm^2), a una velocidad de flujo constante 15 Lmin^{-1} durante un tiempo de electrólisis de 210 minutos.



En la figura 38 se presenta la variación de la concentración normalizada de plata respecto a la concentración inicial en función del tiempo, cuando se impone una corriente de -150 mA a una velocidad de flujo constante 0.657 ms^{-1} (15 Lmin^{-1}), durante un tiempo de electrólisis de 210 minutos, sobre el electrodo de titanio.

La figura 38 se puede observar que conforme el tiempo de electrólisis transcurre se presenta una disminución en la variación de la concentración normalizada de Ag^+ . Logrando obtener una recuperación de plata del 99.8% a un tiempo de 210 minutos. En la figura 39 se presenta la imagen del depósito de plata obtenido sobre la superficie del electrodo de titanio a 200x.



Figura 39. Depósito obtenidos sobre el electrodo de titanio ($\text{área } 64.3 \text{ cm}^2$) después de realizar el estudio cronopotenciométricos a una corriente constante de -150 mA y una velocidad de flujo de 15 Lmin^{-1} . Tempo de electrólisis de 210 minutos.

La evaluación de los parámetros obtenidos, indican que al imponer una corriente de -150 mA sobre el electrodo de titanio, a una velocidad de flujo de 0.657 ms^{-1} (15 Lmin^{-1}),



aun tiempo de electrólisis de 210 minutos, se logra una recuperación de Ag^+ del 99.8%, con un consumo de energía E_s de 0.387 KWh/kg, una eficiencia de corriente ϕ^e de 99% y un rendimiento espacio tiempo ρ_{ST} de 6.625×10^{-5} kg/sm³. Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura [8], donde se estudia la recuperación de la misma especie bajo el mismo medio, pero diferente configuración. Muestran, que el reactor ER01-FP mejora sustancialmente la recuperación de plata. Debido a que se presenta un menor consumo de energía (0.387 KWh/kg) respecto a lo reportados en la literatura (3.81 KWh/kg) y se logran eficiencias de corriente y rendimiento espacio-tiempo altos.

Este trabajo de investigación, indica que la configuración utilizada es una alternativa viable para llevar a cabo la recuperación de Ag^+ proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, dado que los parámetros de consumo de energía, eficiencia de corriente y rendimiento espacio-tiempo obtenidos, concuerdan con los parámetros que evalúan el buen comportamiento de un reactor electroquímico. Además, de que el empleo de electrodos planos facilita la remoción mecánica de los depósitos de plata, evitando con ello la utilización de procesos adicionales, los cuales harían mas complejo y costoso el proceso.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación servirán para efectuar futuras comparaciones con reactores de diferentes configuraciones, los cuales estudien el tratamiento de soluciones industriales, permitiendo determinar cual es el reactor que presenta un mejor desempeño. Finalmente, este trabajo es una contribución directa a la ingeniería electroquímica del país, para el desarrollo de reactores electroquímicos que permitan la recuperación de metales preciosos como lo es la plata, con las máximas condiciones de operación.



CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación, se estableció la metodología necesaria para conocer las condiciones energéticas en las que se lleva a cabo el depósito selectivo de plata sobre diferentes materiales de interés comercial, como son el acero inoxidable A304, titanio y plata, en un reactor electroquímico tipo prensa ER01-FP, estableciéndose las siguientes conclusiones:

- ❖ El estudio voltamperométrico de la solución DSFR en el reactor ER01-FP permitió observar que la respuesta electroquímica de reducción y oxidación presentadas sobre los sustratos de acero inoxidable A304, titanio y plata, son debidas al depósito y la disolución de la plata y no a otra especie iónica que pudiera estar presente en la solución DSFR.

- ❖ El análisis de los resultados de microelectrólisis de la solución DSFR a escala piloto, indican que el electrodo de plata presenta un mejor comportamiento para la recuperación de Ag^+ ; debido a que requiere un menor sobrepotencial para llevar a cabo la recuperación de plata, seguido por el electrodo de acero inoxidable A304, cuyo valor de la corriente máxima del pico de oxidación es 55% más grande que el pico presentado por el electrodo de titanio, lo cual indica que se tiene mayor especie electroactiva de plata transformada.

- ❖ El estudio de macroelectrólisis a potencial controlado, no permitió tener tiempos de electrólisis constantes, por lo cual no se pudo observar una tendencia en la variación del porcentaje de recuperación de plata en el reactor ER01-FP.



Este estudio se encuentra limitado por las condiciones operacionales del potencióstato.

❖ El estudio de macroelectrólisis a corriente controlada, permitió identificar de forma más precisa el intervalo de corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata. Los intervalos de corriente son: de -40 mA a -125 mA para los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio y de -20 a -200 mA para el electrodo de plata.

❖ Los estudios de Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X realizados a los depósitos obtenidos sobre las superficies de los electrodos de acero inoxidable A304, titanio y plata, permitieron determinar que los núcleos metálicos observados en las micrografías, son debidos únicamente a la plata recuperada. Además, de confirmar que en los intervalos de corriente estudiados en cada uno de los electrodos, se está controlado por el transporte de masa de la especie iónica de plata.

❖ Al incrementar la velocidad de flujo de la solución DSFR se incrementa la recuperación de Ag de la solución DSFR para los tres electrodos estudiados. Para el electrodo de acero inoxidable A304 a una corriente constante de -40 mA la recuperación incrementa de 0.426 g (0.219 ms^{-1}) a 0.698 g (0.657 ms^{-1}). Para el Ti a una corriente constante de -65 mA presentó un incremento de 0.517 g (0.328 ms^{-1}) a 0.614 g (0.657 ms^{-1}). Mientras que para la plata incrementa de 0.132 g (0.219 ms^{-1}) a 0.603 g (0.657 ms^{-1}).

❖ El cálculo de los coeficientes de transferencia de masa K_m para la plata, indicaron que el reactor ER01-FP se comporta como reactor tipo Batch. Los valores de K_m son del orden de (10^{-5} ms^{-1}) y concuerdan con los reportados en la literatura [44]. Este tipo de configuración de electrodos planos y reactor tipo



prensa es una forma adecuada para obtener los Km cuando se tiene los máximos gradientes de concentración.

❖ Las ecuaciones adimensionales obtenidas para los tres electrodos, mostraron que el reactor opera bajo un régimen de flujo turbulento totalmente desarrollado a velocidades de flujo altos. La similitud de los coeficientes de correlación **b** obtenidas en las ecuaciones adimensionales y empíricas lo validan.

❖ Las correlaciones con números adimensionales obtenidas en este trabajo de investigación, pueden ser utilizadas para realizar el futuro escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de plata.

❖ La evaluación de las eficiencias de corriente ϕ^e , muestra que para los electrodos de acero inoxidable A304 y titanio se tiene acoplado al proceso electroquímico un proceso de electroless, ya que se obtienen valores de ϕ^e superiores al 100%. Mientras que para el electrodo de plata, la recuperación se esta llevando solo por el proceso electroquímico.

❖ Los estudios de macroelectrólisis permitieron determinar que el electrodo de Ti es el que presenta una mejor respuesta para llevar a la recuperación de plata, ya que permite una recuperación del 99.8%, con un consumo de energía E_s de 0.387 KWh/kg, una eficiencia de corriente ϕ^e de 99% y un rendimiento espacio tiempo ρ_{ST} de 6.625×10^{-5} .

❖ Las magnitudes de los valores de consumo energía E_s , eficiencia de corriente ϕ^e y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} obtenidas en este trabajo, cumplen con los parámetros que evalúan el buen funcionamiento de un reactor



electroquímico. Además, de que resultan ser mejores a las reportadas en la literatura [8].

❖ Los valores de eficiencia de la corriente ϕ^e , consumo energía E_s y del rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} obtenidos en este trabajo, sentarán las base para realizar futuras comparaciones con diferentes configuraciones de reactores electroquímicos, que traten soluciones provenientes de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica.

El presente trabajo de investigación sirvió para comprobar la viabilidad de la recuperación de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, en un reactor electroquímico tipo prensa ER01-FP, sobre electrodos planos de acero inoxidable A304, titanio y plata. Además, dan la pauta para realizar estudios sistemáticos de depósitos de iones metálicos de desechos industriales, más allá de un estudio electroquímico fundamental, permitiendo a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo ser parte del desarrollo de la ingeniería electroquímica en México, mediante la utilización de reactores electroquímicos caracterizados en sus centros de investigación.



ANEXO-A

TRANSPORTE DE MASA

El transporte de masa cambia la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por el movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo, lo cual constituye la base de los procesos electroquímicos. En la figura A1 se muestran tres posibles pasos limitantes en un proceso electroquímico.

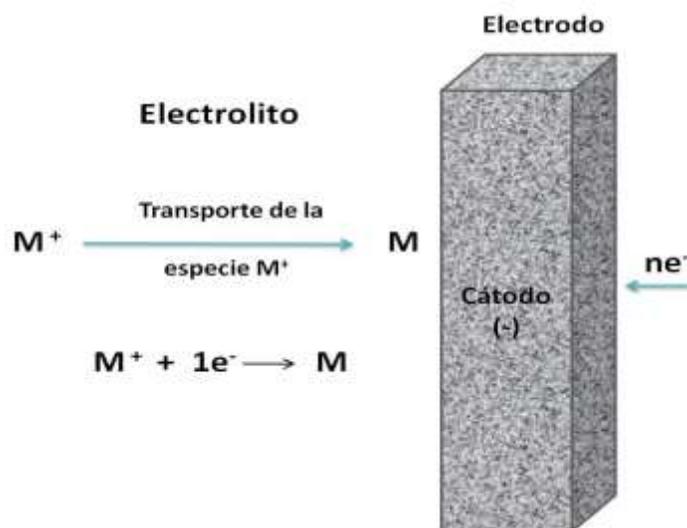


Figura A1. Esquema de un proceso de depósito.

El transporte de masa en técnicas tales como la voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal puede ser utilizado para determinar el coeficiente de difusión de una especie electroactiva. Por lo general, se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta forma se alcanza una mayor conversión del reactivo, bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. El transporte de masa es especialmente



importante cuando la concentración de la especie electroactiva es baja y se requiere de una alta conversión del reactivo.

La ecuación del transporte de masa a través de un plano orientado perpendicularmente a la dirección de la especie electroactiva que se está moviendo es:

$$N_j = -Z_j u_j F C_j \Delta \nabla \phi - D_j \nabla C_j + v C_j \quad (\text{Ec. A1})$$

Donde j es Ag (I).

Esta ecuación tiene tres diferentes contribuciones al transporte de masa como son: la difusión, la convección y la migración, para un proceso electroquímico:

- Difusión (segundo término de la Ec A.1), es el movimiento de una especie bajo un gradiente de concentración y tendrá lugar siempre que exista un cambio químico en la superficie del electrodo.
- Convección (tercer término de la Ec. A.1), es el movimiento de una especie bajo un gradiente de velocidad debido a fuerzas mecánicas. Hay dos tipos de convección. En el caso de la “convección natural”, pequeñas diferencias en la densidad de disolución (causadas por cambios químicos en la superficie del electrodo, o por fluctuaciones de temperatura localizadas) son las responsables para el gradiente de velocidad. La “convección forzada” es a menudo un modo de transporte de masa dominante y se puede inducir por el movimiento del electrodo o el movimiento del electrolito.



- Migración (primer término de la Ec. A.1), es el movimiento de una especie cargada debido a un gradiente de potencial y es la responsable del paso de corriente iónica a través del electrolito.

En los experimentos electroquímicos se utiliza un exceso de electrolito soporte electroquímicamente inerte, para asegurarse que la migración de la especie electroactiva no limite al transporte de masa, de manera que el transporte de masa se lleve a cabo por difusión, convección o por la combinación de estos dos (difusión-convección). Un exceso del electrolito soporte además de disminuir el componente de migración sobre el flujo de la especie electroactiva, incrementa la conductividad de la solución de la celda, mejorando el funcionamiento del circuito electrónico asociado y reduce la caída óhmica en la celda. La presencia del electrolito en exceso hace además, que la densidad de la solución sea muy poco dependiente de la concentración de las especies electroactivas inhibiendo así la convección natural.

Capa límite de Difusión - Convección

En los sistemas electroquímicos existe convección debido a que el electrolito puede ser bombeado a través de una celda electroquímica, agitado por aire o mecánicamente. El electrodo también puede moverse por rotación o vibración. La mezcla de transporte de masa debido a difusión y convección puede originar perfiles de concentración muy complicados y difíciles de modelar; sin embargo, el modelo de la capa de difusión de Nernst proporciona una buena aproximación a la realidad.

En realidad, la demarcación entre el transporte de masa por difusión y por convección no existe; lo que ocurre es un cambio gradual en el modo de transporte, en donde la difusión es más importante a medida que nos acercamos al electrodo. Esto puede entenderse más fácilmente si se considera que la reacción es únicamente controlada por el transporte de masa y se impone una serie de valores de densidad de



corriente desde $i = 0$ hasta $i = i_L$ como se muestra en la figura A2b. Cuando $i = 0$, la concentración de O en la superficie del electrodo es igual a la del resto de la solución; si la corriente se aumenta a i_L , O disminuirá en la superficie del electrodo. La disminución en la concentración de O será mayor si la corriente se aumenta a i_2 , y alcanzará el valor límite de cero si la corriente es i_L . En este valor de corriente límite i_L la concentración de la especie O en la superficie del electrodo será cero ya que O es transformado a R tan pronto como éste alcanza la superficie del electrodo. Idealmente, este valor de corriente es independiente del potencial, como se muestra en la figura A2c.

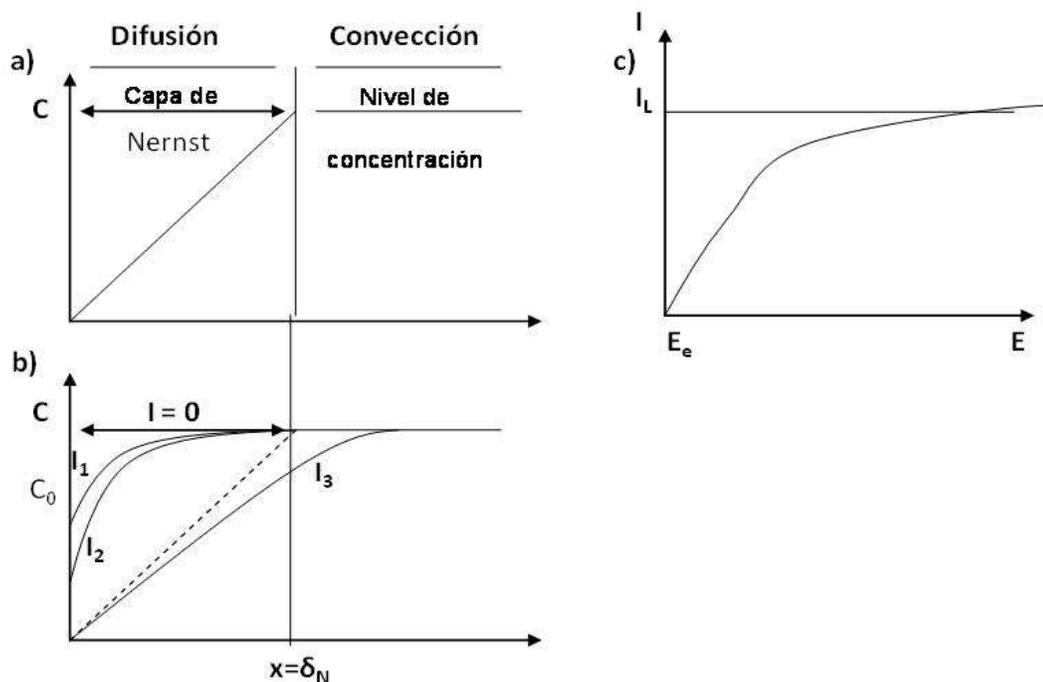


Figura A2. Curvas idealizadas. a) Perfil de la capa de difusión de Nernst. b) Perfil de concentración para diferentes valores de corriente. c) Curva corriente potencial para una reacción reversible (controlada por el transporte de masa).

Corriente límite de Difusión - Convección

En la figura A3 se ilustra la curva típica de corriente-potencial en una reducción catódica (deposición de metal) según se hace progresivamente el potencial más negativo



desde su valor de circuito abierto, de equilibrio. La curva j frente η puede dividirse en tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico.

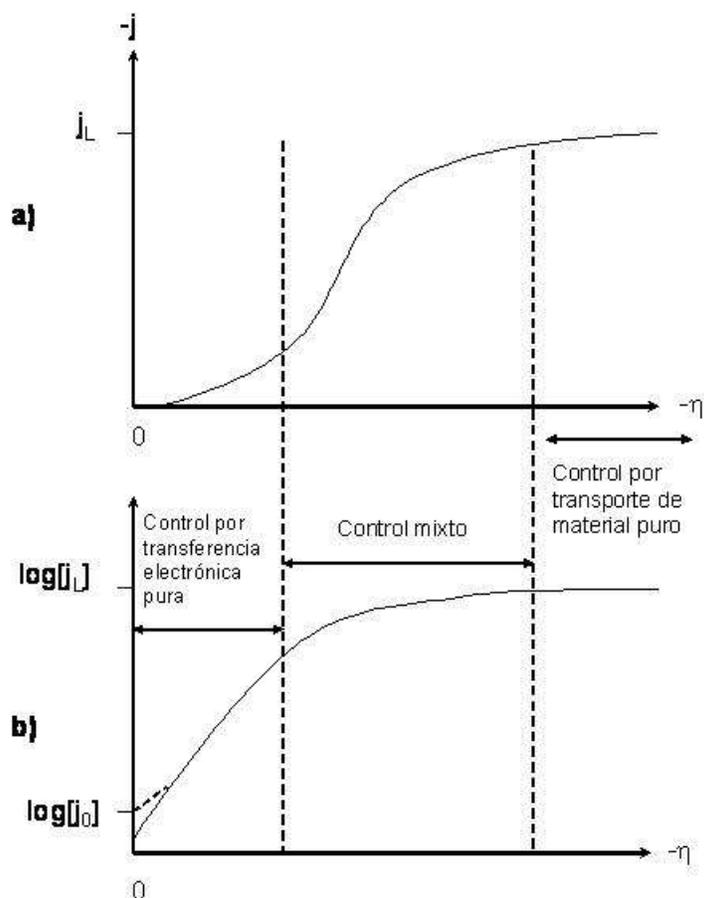


Figura A3. Representación lineal a) y semilogarítmica b) de la densidad de corriente como una función del sobrepotencial para una reacción catódica mostrando las diferentes regiones de control de velocidad.

La reacción controlada por la transferencia electrónica (carga) es la que se encuentra inmediatamente negativo al potencial de equilibrio, la cual es referida a veces como “control de activación” ya que la velocidad de reacción está gobernada por una barrera de energía de activación en la superficie del electrodo. Si el sobrepotencial es más



negativo, la densidad de corriente catódica aumentará de forma exponencial conforme el potencial tome valores más negativos.

La siguiente zona es la región de control mixto donde conforme el potencial se hace más negativo, la concentración de la especie en la superficie disminuirá con respecto al seno de la solución (figura A3) y el transporte de materia (masa) del reactivo llegará a ser un proceso importante. La densidad de corriente continuará aumentando en la dirección catódica conforme se hace más negativo el potencial.

La última región es la controlada por el transporte de materia (masa), donde a medida que el potencial se hace aún más negativo, la velocidad de transferencia electrónica (carga) se hace más rápida comparado con la velocidad de aporte de reactivo. La concentración superficial de reactivo cae entonces a cero cuando la densidad de corriente está totalmente controlada por el transporte de materia. En consecuencia, la densidad de corriente es independiente del potencial en la región de la meseta (j_L), pero fuertemente dependiente de las condiciones de transporte de materia (y por lo tanto del flujo).

Factores que afectan la recuperación de iones metálicos

Entre los principales factores que afectan la recuperación de iones metálicos son:

◆ **El potencial de reducción.** El equilibrio de un ion metálico en solución se encuentra determinado por la ecuación de Nernst ($E_{M/M^{n+}} = E^0_{M/M^{n+}} + (RT/nF) * \ln C_{M^{n+}}$) y es determinado por la estequiometría de la reacción de las especies metálicas presentes en la solución. Para procesos lentos, la velocidad de electrólisis será pequeña a potenciales cercanos a los predichos por la ecuación de Nernst y los procesos de



reducción ocurrirán a potenciales más negativos. A sobrepotenciales negativos altos ($\eta = E - E_{i=0}$) la densidad de corriente j estará dada por :

$$j = -nF C_M^{n+} k^0 e^{\left\{ \left(\frac{-n\beta F}{RT} \right) (E - E_{M/M^{n+}}^0) \right\}} \quad (Ec. A1)$$

El depósito de la primera porción del metal en el electrodo inerte, se lleva a cabo a un potencial más negativo que el necesario para reducir el ion M^{n+} sobre un electrodo del mismo metal (M). Esta diferencia de potencial se conoce como sobrepotencial de electrocristalización y representa la energía necesaria para formar un núcleo estable.

♦ **Reducción de oxígeno.** El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de depósito, dependiendo de que tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. En el laboratorio, el oxígeno disuelto es eliminado si se burbujea nitrógeno, aunque se debe considerar que a escala industrial este proceso no es factible. Conforme la concentración del metal en la solución disminuye, la interferencia debida a la reducción de oxígeno aumenta y es difícil obtener regiones bien definidas de corriente límite.

♦ **Reducción de agua.** Este proceso catódico es particularmente importante por que forma hidrógeno molecular en la superficie del cátodo, afectando la eficiencia del proceso de depósito. El mecanismo de la formación catódica de hidrógeno es función de la naturaleza del electrodo, de la composición de la disolución y de la temperatura. La reacción global de formación catódica de hidrógeno se puede escribir





En disolución acuosa, S representa una molécula de agua o un ion hidróxido, respectivamente, en medios ácido o básico. En el primer caso, la reacción que tiene lugar es:



y en el segundo,



Esta última reacción, bajo determinadas condiciones, puede también producirse en medio ácido, cuando la densidad de corriente es muy alta.

El potencial de reducción será afectado por el pH de la solución; las variaciones en la concentración de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la solución, lo que puede variar el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones. Se producirá la evolución de hidrógeno a pH bajos y la corriente en el depósito del metal se puede considerar como la gastada en la evolución de hidrógeno y la de la recuperación del metal.

Cuando se incrementa la evolución de hidrógeno, el pH de la solución se va incrementando en la región cercana a la superficie del electrodo. Esto puede ocasionar una precipitación de hidróxido insoluble en la superficie. Estos óxidos afectarán el comportamiento posterior del electrodo.



ANEXO-B

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría de barrido de potencial, generalmente conocida como cíclica, es una técnica potenciodinámica muy popular ya que es de gran utilidad cuando se desea iniciar el estudio electroquímico de un sistema desconocido. En este método, la respuesta del sistema a las perturbaciones de potencial se presenta en forma gráfica de manera tal que permite una rápida interpretación cualitativa del comportamiento del sistema. Además, esta forma de presentar los datos permite cambiar rápidamente las variables de estudio para caracterizar el sistema [67]. En voltamperometría se varía el potencial de electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia de manera lineal con respecto al tiempo, mientras se mide la respuesta de la corriente.

En la figura B1 se muestra el tipo de perturbación utilizado en este método. La respuesta del sistema electroquímico a esta perturbación se representa mediante curvas j - E , donde j es la densidad de corriente que pasa por la interfaz es estudio. Es importante mencionar, que a pesar de que la respuesta generalmente se representa de esta forma, las graficas también podrían presentarse como j - t debido a que el potencial varía de forma lineal con el tiempo. Por lo regular, el potencial se hace variar en un intervalo tal que la dirección del barrido de potencial se invierte después de ocurrida alguna reacción electroquímica, con la finalidad de determinar:

- ❖ Si la especie formada en la interfaz por la reacción de transferencia de carga es estable, o bien

- ❖ Si los intermediarios son estables y los productos formados son electroactivos.

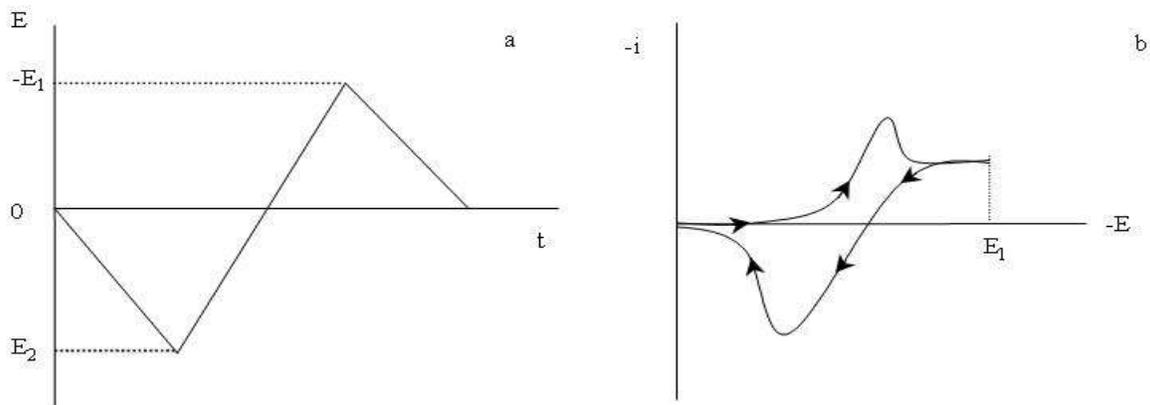


Figura B1. (a) Perturbación típica del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría, cíclica.

Las variables de la voltamperometría son las siguientes:

- ❖ Los potenciales límites entre los que se lleva el barrido de potencial, y la dirección inicial en la que se lleva a cabo dicho proceso.
- ❖ La velocidad de barrido de potencial.

Los límites de potencial definen las reacciones que pueden ocurrir en la interfaz. Generalmente, el experimento se inicia en un potencial en el cual no hay reacción de electrodo ($J=0$) y el barrido de potencial comienza en dirección positiva con respecto al potencial de inicio de barrido cuando se desean estudiar procesos de oxidación, y en dirección negativa cuando se desean estudiar procesos de reducción. La velocidad de barrido de potencial permite definir la escala de tiempo de las etapas que pueden ser detectadas por esta técnica.

De manera general el uso de esta técnica permite, entre otras cosas, obtener un “espectro electroquímico” de la solución de manera rápida, realizar análisis sobre los mecanismos de reacción, y encontrar intervalos de potencial en los que presenten procesos de óxido-reducción en un sistema.



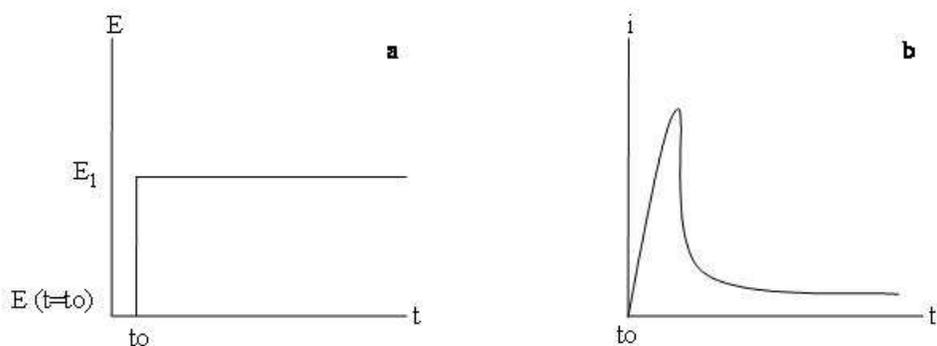
ANEXO-C

CRONOAMPEROMETRÍA

La Cronoamperometría es una técnica potencioestática, en la cual se establece un pulso de potencial (C1) constante durante cierto tiempo y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo, como se muestra en las figuras C1a y C1b [67].

Considerando la reacción electroquímica representada en la ecuación C.1, al establecerse un potencial constante en la interfase metal-solución, se está estableciendo la relación de concentraciones de la especie O y R en dicha interfase, y el parámetro que cambia con respecto al tiempo es la forma de los perfiles de concentración de la especie O, como se observa en la figura C2, donde x es la distancia medida a partir de la interfase. De esta manera, si se aplica un potencial tal que permita disminuir la concentración de O hasta un valor cercano a cero, entonces, toda la especie O que se reduzca en la interfase tendría que llegar por difusión desde el seno de la solución, con lo que se tendría un proceso limitado por transferencia de masa. En este punto, la imposición de pulsos de potencial más negativos no tendría efecto sobre las corrientes registradas. Por otro lado, si el potencial aplicado no es lo suficientemente negativo como para disminuir la concentración de O en la interfase hasta un valor cercano a cero, la diferencia entre las concentraciones de O en la interfase metal-solución y el seno de la solución sería menor que en el caso limitado por transferencia de masa, es decir que llega menos O hacia la interfase por unidad de tiempo, por lo que al aplicar un pulso de potencial más negativo, la corriente registrada sería mayor, hasta llegar al caso en el que el proceso se encuentra limitado por transferencia de masa.





Figuras C1. (a) Representación esquemática del pulso en potencial aplicado a la interfase metal solución durante un cierto tiempo t . (b) Respuesta obtenida en el cambio de corriente con respecto al tiempo en un estudio cronoamperométrico.

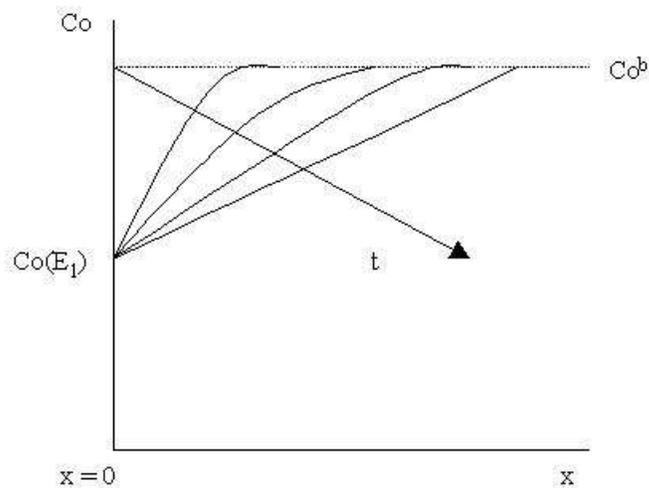


Figura C2. Representación esquemática del cambio de los perfiles de concentración de la especie O . $Co(E_1)$ representa la concentración de O fijada mediante el establecimiento del potencial E_1 . Co^b es la concentración de O en el seno de la solución.



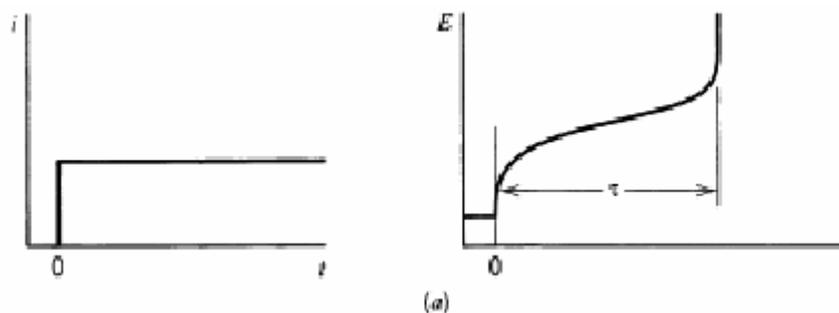
Con esta técnica también es posible determinar la naturaleza de los procesos de nucleación, así como el coeficiente de difusión de las especies electroactivas de la solución, entre otras aplicaciones.



ANEXO-D

CRONOPOTENCIOMETRÍA

En este método, la respuesta corresponde a un cambio instantáneo de la corriente que fluye por el electrodo de trabajo, la magnitud de corriente cambia de cero a un valor dado de corriente (figura D1). Al imponer la corriente la velocidad del proceso electroquímico global es impuesta y entonces el potencial de electrodo se monitorea en función del tiempo. Si el proceso electroquímico está controlado por difusión, entonces al fijar la corriente se fija el flujo de la especie electroactiva. Es decir se fija la pendiente de la variación de la concentración con la distancia [67].



Figuras D1. (a) Representación esquemática del pulso en corriente aplicado a la interfase metal solución durante un cierto tiempo t . (b) Respuesta obtenida en el cambio de potencial con respecto al tiempo en un estudio cronopotenciométrico.

Conforme se aplica el pulso, hay un decremento bastante marcado del potencial debido a la carga de la doble capa; esta variedad instantánea de potencial llega hasta un valor de potencial donde Ox se reduce a Red. En este punto el potencial varía muy poco y es determinado por el potencial obtenido a partir de la ley de Nernst asociada al par Ox/Red. Esta zona de pequeña variación de potencial se extiende en el tiempo, mientras haya suficiente concentración interfacial para cumplir la condición de velocidad constante. Cuando el flujo de la concentración de la especie electroactiva no es suficiente



para cumplir esta condición, el potencial de electrodo se modifica hasta el potencial en donde es posible llevar a cabo otra reacción electroquímica.



ANEXO-E

FACTORES DE EVALUACIÓN

Uno de los parámetros más significativos en la industria es el económico, ya que este considera la rentabilidad de un proceso, por el cual se toman decisiones de trascendencia en la empresa. Para calcular la rentabilidad de un proceso se habla de aspectos globales y no de unidades de procesos. Sin embargo, es de gran utilidad contar con una serie de criterios que permitan evaluar el funcionamiento de cada unidad de proceso, dado que esto facilita las comparaciones entre otros sistemas de la misma naturaleza o sistemas alternativos. Los criterios que se avalúan en un reactor electroquímico son las figuras de mérito. Las figuras de mérito generalmente dependen del volumen del reactor y del tiempo de proceso, y es posible clasificarlas en cuatro categorías:

- ◆ Puntuales (o diferenciales): su valor depende tanto del volumen como del tiempo.
- ◆ Temporales: su valor es un promedio con respecto al volumen, pero dependientes del tiempo.
- ◆ Locales: valores dependientes del volumen y ponderados en el tiempo.
- ◆ Globales: valores ponderados en el volumen y en el tiempo.

Funcionamiento de celdas electroquímicas.

Las celdas electroquímicas deben tener características tales como:

- ◆ Alta superficie activa del área del electrodo.



- ◆ Recuperar un porcentaje alto de la concentración del metal en un solo paso y la capacidad de retener una gran cantidad del metal con una alta eficiencia de la corriente.
- ◆ Una alta relación del área de electrodo /volumen del electrolito.
- ◆ Altos regímenes de transporte de masa, los cuales son alcanzados al incrementar la velocidad del electrolito.
- ◆ Una resistencia eléctrica mínima entre el ánodo, membrana separadora y el cátodo.

El modelo matemático que describe el funcionamiento de la celda electroquímica empleada en este trabajo es el de un reactor tipo Batch, bajo la consideración de que el volumen del electrolito (V_T) es mucho mayor que el volumen del reactor (V_R). Este tipo de reactor es ampliamente usado debido a su simplicidad y a la facilidad de estudio de la velocidad de reacción, además presenta una concentración uniforme de las especies en cualquier punto del reactor y la concentración del reactante disminuye con respecto al tiempo.

En condiciones de un buen mezclado puede suponer que la reacción es de primer orden con respecto a los reactantes, siendo controlada la reacción por la transferencia de masa. La concentración del reactante disminuye desde un valor de $C(0)$ a un valor de $C(t)$ durante un tiempo t . Por simplicidad la velocidad de la reacción sigue una de primer orden con respecto al reactante. Así que el cambio de concentración con respecto al tiempo $C(t)$ de los reactantes y la tasa de conversión X_A está dada por:

$$C(t) = C(0) e^{\left(-\frac{K_m At}{V_R}\right)} \quad (Ec. E1)$$

$$X_A = 1 - e^{(-K_m At / V_R)} \quad (Ec. E2)$$



Donde A es el área activa del electrodo, K_m es coeficiente de transferencia de masa, $C(0)$ la concentración inicial y V_R el volumen del electrolito en el reactor.

El modelo matemático del reactor tipo Batch que permite conocer el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva con respecto al tiempo, durante una electrólisis es:

$$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = -\frac{K_m A t}{V_T} \quad (Ec. E3)$$

Donde se ha sustituido V_R por V_T por la consideración antes mencionada.

Hidrodinámica del electrolito:

La velocidad de flujo es un factor importante debido a que:

- Gobierna el grado de conversión incrementando el coeficiente de transferencia de masa.
- El incremento de pH cercano al cátodo debido a la evolución de hidrógeno, puede resultar en una precipitación del hidróxido del metal durante el proceso de remoción del ion metálico, así el incremento del flujo puede remover el hidróxido formado sobre la superficie del electrodo.
- Remueve aire u otros gases presentes en la matriz del poro lo que afecta directamente a la conductividad de la solución y por lo tanto a la distribución del potencial del electrodo.
- Puede proporcionar agitación al electrolito en el caso de los sistemas dinámicos



- En celdas de recuperación de metales de lecho fluidizado, la fluidización de las partículas provee agitación y mejora la transferencia de masa del sistema.
- Gobierna el consumo de energía involucrado en el bombeo del electrolito a través del reactor para vencer la resistencia a la fricción impuesta por la matriz porosa.

A una velocidad dada de flujo y bajo condiciones de corriente límite i_L , la reacción de transferencia electrónica es muy rápida y la velocidad de la reacción electroquímica dependerá de la velocidad de transferencia de masa. Por lo tanto, en los procesos donde el transporte de masa se lleva cabo por difusión y convección, la corriente límite está dada por:

$$i_L = nFK_mAC \quad (\text{Ec. E4})$$

Donde A es el área activa del electrodo. Así, el funcionamiento de un reactor que emplea electrodos planos es descrito en términos del coeficiente de transferencia de masa K_m y el área del electrodo A. Durante la reducción de un ion metálico M^{n+} la corriente límite está dada por:

$$i_L = nFK_mAC$$

Cuyo proceso está controlado por una transferencia de masa, donde se supone que:

- No hay reacciones secundarias.
- Hay una distribución uniforme de la corriente i y del potencial E.



- La disminución de la concentración del ion M^{n+} en un solo paso a través del electrodo no es significativa, por lo que la concentración del seno de la solución se considera constante.

El producto del coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo, KmA tiene un papel muy importante en las ecuaciones de diseño de los reactores electroquímicos que emplean electrodos planos, donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa. El coeficiente de transporte de masa Km puede correlacionarse a través de números adimensionales. En la ingeniería química, es común el uso de los números adimensionales, ya que con éstos se puede caracterizar cualquier tipo de reactor y de esta forma poder compararlos independientemente de su diseño.

1.- Número de Sherwood Sh , que cuantifica la importancia del transporte de masa por convección frente al transporte por difusión molecular:

$$Sh = \frac{K_m d_e}{D} \quad (Ec. E6)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y d_e es la longitud característica para un electrodo poroso tridimensional en un canal de sección rectangular.

2.- Número de Reynolds Re , el cual describe la relación entre las fuerzas convectivas y viscosas del fluido. Definiendo el flujo como laminar o turbulento e incorporando la velocidad de flujo lineal u y la viscosidad cinemática, ν .

$$Re = \frac{u d_e}{\nu} \quad (Ec. E7)$$



La longitud característica d_e , en el Re y Sh , depende únicamente de la geometría del electrodo y para un canal rectangular:

$$d_e = \frac{2 B S}{(B + S)} \quad (Ec.E8)$$

Donde S es el ancho del canal y B es el espesor del canal.

3.- Número de Schmidt Sc , que cuantifica la facilidad del transporte de masa por difusión molecular y depende de las propiedades físicas de la solución.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (Ec.E9)$$

De esta manera, al buscar una caracterización de un reactor electroquímico donde ocurre una relación controlada por la transferencia de masa (difusión-convección), es conveniente correlacionar los números adimensionales antes descritos de la siguiente forma:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (Ec.E10)$$

Donde a es una constante de proporcionalidad, b caracteriza el régimen del flujo y c se asume que tiene un valor de $1/3$.

Para un reactor que emplea un electrodo tridimensional, el producto KmA_e permite comparar los diferentes materiales y formas geométricas de electrodos tridimensionales para conocer su funcionamiento. Sustituyendo Sh , Re y Sc en la ecuación E10 y multiplicando por A_e , tenemos que:



$$K_m A_e = \left(\frac{D a A_e}{d_e} \right) \left(\frac{v d_e}{v} \right)^b \left(\frac{v}{D} \right)^{0.33} \quad (\text{Ec. E11})$$

Esta ecuación muestra que el producto $K_m A_e$ depende de la geometría del electrodo (a , b , A_e , d_e), propiedades de transporte del electrolito (D , v) y condiciones de proceso, v . Se observa que para una geometría de electrodo y un electrolito en particular a una temperatura constante, la ecuación E10 es:

$$K_m A_e = a' v^b \quad (\text{Ec. E12})$$

Donde a es una constante de proporcionalidad, b caracteriza el régimen del flujo.

Tasa de conversión:

Es la fracción del reactivo original que se ha transformado en un tiempo t ; está definida como:

$$X_A = \left(\frac{m_{(0)} - m_{(t)}}{m_{(0)}} \right) = 1 - \frac{m_{(t)}}{m_{(0)}} \quad (\text{Ec. E13})$$

Donde $m(0)$ es la masa del reactivo al inicio del proceso, $m(t)$ es la masa del reactivo después de haber transcurrido un tiempo t de procesos.

La tasa de conversión se puede calcular para procesos no estacionarios (por lotes) o estacionario (flujo continuo). Si el volumen del electrolito es constante, la expresión puede escribirse en términos de concentración de reactantes a un tiempo $t = 0$, $C(0)$ y un tiempo $t = t$, $C(t)$.



$$X_A = \left(\frac{C_{(0)} - C_{(t)}}{C_{(0)}} \right) = 1 - \frac{C_{(t)}}{C_{(0)}} \quad (\text{Ec. E14})$$

Para un reactor de flujo continuo, la expresión correspondiente es:

$$X_A = \left(\frac{C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}}{C_{\text{entrada}}} \right) = 1 - \frac{C_{\text{salida}}}{C_{\text{entrada}}} \quad (\text{Ec. E15})$$

Una conversión máxima puede ser obtenida cuando la reacción es controlada por el transporte de masa.

Eficiencia de la corriente ϕ^e .

En la práctica, generalmente sucede que en un electrodo no sólo se lleva a cabo la reacción de interés, es decir que existen reacciones secundarias que también consumen una parte de la corriente que pasa por el electrodo. Por lo anterior, es conveniente calcular un parámetro que indique la carga eléctrica pasada durante una reacción electroquímica, en la obtención del producto principal. Así que, la eficiencia de la corriente es:

$\phi^e = \text{Carga requerida para formar un producto} / \text{Carga total pasada}$

$$\phi^e = \frac{mnF}{Q_{TOTAL}} = \frac{Q_{nec}}{Q_{TOTAL}} \quad (\text{Ec. E16})$$

Una ecuación alternativa para definir la eficiencia de corriente es:

$$\phi^e = \frac{W_j}{W_{TOTAL}} \quad (\text{Ec. E17})$$



Donde W_j es el peso de metal j depositado y W_{TOTAL} es el peso del depósito j que debería ser obtenido al imponer una corriente durante cierto tiempo.

Consumo de energía electrolítica, E_s .

La contribución del voltaje de la celda al costo total de la potencia podría ser considerada en la celda electrolítica; a corriente constante:

$$E_{cel} = iR_{tot} \quad (Ec. E18)$$

Donde R_{tot} es la suma de todas las resistencias existentes dentro de la celda, entonces el costo de potencia está dado por:

$$W = iE_{cel} = i^2R_{tot} \quad (Ec. E19)$$

El consumo de energía electrolítica se puede expresar por unidad de mol, unidad de masa y unidad de volumen, por medio de la ley de Faraday [13].

a) Consumo de energía molar

$$E_s = -\frac{W_{cel}}{m} = -\frac{nFW_{cel}}{\phi} = \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (Ec. E20)$$

b) Consumo de energía específica:

$$E_s = -\frac{W_{cel}}{w} = -\frac{nFW_{cel}}{M\phi} = \left[\frac{J}{Kg} \right] \quad (Ec. E21)$$

c) Consumo de energía volumétrica:



$$E_s = -\frac{W_{cel}}{V_m} = -\frac{nFW_{cel}}{V_m\phi} = \left[\frac{J}{m^3} \right] \quad (Ec.E22)$$

Coefficiente de transporte de masa, Km.

En los procesos controlados por el transporte de masa llevado a cabo por difusión y convección, el coeficiente de transporte de masa está definido por:

$$K_m = \frac{i_L}{AnFC} \quad (Ec.E23)$$

El Km influye en el diseño de ecuaciones de todos los reactores electroquímicos, donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa.

Rendimiento espacio-tiempo, ρ_{ST} .

Este parámetro es utilizado para describir los costos de inversión de costos para un reactor electroquímico. El espacio-tiempo es definido como la relación entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico.

$$\tau_{ST} = \frac{V_R}{Q} \quad (Ec.E24)$$

Donde V_R es el volumen del electrolito en el reactor, entonces τ_{ST} es equivalente al tiempo de residencia, τ . El espacio-tiempo es entonces el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas.



El rendimiento espacio-tiempo, ρ_{ST} es la masa de producto por unidad de tiempo (dw/dt), el cual puede ser obtenido en una unidad de volumen de reactor V_R .

$$\rho_{ST} = \left(\frac{1}{V_R}\right) \cdot \left(\frac{dw}{dt}\right) \quad (Ec. E25)$$

En un sistema a volumen constante, dw/dt puede ser expresado en términos del cambio de la concentración, el peso molecular de las especies y el flujo volumétrico.

$$\frac{dw}{dt} = \Delta CMQ \quad (Ec. E26)$$

Al arreglar la ecuación E.25 se tiene:

$$\rho_{ST} = \frac{\Delta CM}{\tau_{ST}} \quad (Ec. E27)$$

La aplicación de las leyes de Faraday bajo condiciones de corriente constante permite que dw/dt se pueda expresar como [13]:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\phi Mi}{nF} \quad (Ec. E28)$$

Al arreglar la ecuación E.25 se tiene que:

$$\rho_{ST} = \frac{\phi Mi}{nFV_R} = \frac{\phi MjA}{nFV_R} \quad (Ec. E29)$$

La cual puede ser escrita en términos del coeficiente de transporte de masa, K_m :



$$\rho_{ST} = \frac{MAK_m C}{V_R} \quad (Ec. E30)$$



BIBLIOGRAFÍA

1. CHAIZE, T., La producción de plata en el mundo, [en línea]. 29 Febrero 2008 [citado 17 Abril 2008]. Disponible en Internet:
<<http://www.dani2989.com/gold/worldagprod208es.htm>>.
2. AFP, Producción de oro, cobre y plata suben en el 2008, Panorama Diario Edición Digital [en línea]. 23 Enero 2009 [citado 20 Febrero 2009]. Disponible en Internet:
<http://www.panoramadiario.com/finanzas/articulo/articulo/2/produccion-de-oro-cobre-y-plata-suben-en-el-2008/?no_cache=1>
3. SNMPE, Informe quincenal de la snmpe [en línea]. Marzo 2010 [citado 5 Mayo 2010]. Disponible en Internet:
<http://www.snmpe.org.pe/pdfs/informe_Quincenal/Mineria/EEE-IQ-35-206-JR.pdf>
4. Cámara Minera de México, La industria minera de México retos y oportunidades [en línea]. Disponible en internet:
<<http://www.camimex.org.mx/informe/laindustriamineramex.pdf>>
5. C. Lara V., plenaria del XV Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Hermosillo Sonora, México (2005).
6. NOM-CCA-017-ECOL/1993. *Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos*. NORMA Oficial Mexicana (1993)
7. M.T.Oropeza, C. Ponce de León y I. González, *Ingeniería Electroquímica Principios y Aplicaciones*, Ed. Sociedad Mexicana de Electroquímica, México, D. F., (1995).
8. T. Raju, S. Joon C., y I. Shik M., *Electrochemical recovery of silver from aqueous Ag (I)/Ag (II) redox mediator solution used in mediated electro oxidation process*, Korean J. Chem. Eng., 26(4) (2009), 1053-1057.



9. Environment Information from Kodak, *The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities*. Eastman Kodak Company, referencia J-212 (1999).
10. M.T. Oropeza, *Alternativas a la Recuperación no Contaminante de plata: Disolución y Formación de Electrodepósitos (Electrocristalización)*, Tesis de Maestría, UAM-I, México, D.F., (1991).
11. F. C. Walsh y D. Robinson. *Chemical Technology Europe*, May/June, (1995), 16.
12. D. Pletcher y F. C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*, 2nd Edn., Chapman & Hall, London (1990), p. 146.
13. F. C. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Inglaterra (1993), ISBN 84 95015 15 52 8.
14. J. Arthur and Forrest. *Current Distribution in a Chlor-Alkali membrane Cell experimental Study and Modeling*. *Desalination* 149 (1889) 375.
15. J. Gutiérrez B., y L. H. Horita P., *Recuperación de Plata*, Tesis de Licenciatura, UAM-I, México, D.F., (2003).
16. A. A. Wragg y A. A. Leontaritis. *Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors*. *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 1.
17. T.R. Ralph, M.L. Hitchman y F.C. Walsh. *Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters*. *Electrochim. Acta* 41 (1996) 591.
18. SNMPE, Informe quincenal [en línea]. Actualizado en Febrero 2009 [citado Julio de 2008]. Disponible en Internet: <<http://www.snmpe.org.pe>>
19. CAMIMEX, Informe anual 2009, del grupo de productores de metales no ferrosos, excluyendo al cobre. Disponible en Internet: <<http://www.camimex.org.mx/directorio/gproduc.html>>
20. U. S. Geological Survey, *Silver* [en línea]. Disponible en Internet: <<http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/mcs-2010-silver.pdf>>



21. CAMIMEX, Informe del grupo de productores de plantas de fundición y afinación de metales no ferrosos, excluyendo al cobre. Disponible en Internet: <<http://www.camimex.org.mx/informe/plantas.pdf>>
22. CAMIMEX, Boletín mensual Junio. Disponible en Internet: <<http://www.camimex.org.mx/boletin/mensuales/junio09.pdf>>
23. The silver institute, Silver Price [en línea]. Disponible en Internet: <<http://www.silverinstitute.org/priceuk.php#2009>>
24. Minería Chilena, Metales preciosos: oro y plata, mercado internacional y minería en Chile [en línea]. 23 Enero 2009. Disponible en Internet: <<http://www.mch.cl>>.
25. K. Guenter, *Silver Recycling from photographic solutions: review of the methods*, Chemical Labor Betr. 32 (1981), p40-48.
26. H. Fumio, *Electrode processes and Electrochemical engineering*, Plenum Press. New York, USA (1985).
27. M. I. Ismail, *Electrochemical reactors, their science and technology, part A: fundamentals, electrolyzers, batteries and fuel cells*; Elsevier Science Publishers B. V., Ámsterdam, Holanda (1989).
28. D. Pletcher y F. C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*, 2nd Edn., Chapman & Hall, London (1990) ISBN: 0 412 30410 4
29. F. Coeuret, *Introducción a la ingeniería electroquímica*, Edit. Reverté, Barcelona, España (1992).
30. D. A. McInnes, *The Principles of electrochemistry*. New York, USA (1990).
31. D. Pletcher. *A First Course in Electrode Processes*. RSC Publishing, UK (1991) ISBN: 978-1-85755-893-0.
32. J. S. Newman y W. Tedeman, *Electrochemical engineering*, 11, 353, 1978.
33. K. Jauttner, *Electrochemical techniques for a cleaner environment*, European school on electrochemical engineering, Toulouse, Francia (1995).
34. I. Rodríguez T., *Caracterización del transporte de masa para un reactor de flujo canal con electrodos bidimensionales*, Tesis de Maestría, UAM-I, D. F, México (1996).



35. K. Rajeshwar, J. G. Ibañez y G. M. Swain, *J. Appl. Electrochem.*, Reviews of electrochemistry, 1075, 1994.
36. F. Bernard, *Reactor systems for metal recovery and pollution control*, Cap. 38, Evolution of electrochemical reactor systems for metal recovery and pollution control, 555.
37. B. Fleet, *Electrochemical technologies for profit and progress*, Canadian Electrotechnologies Association, Toronto, Canadá (1998) p. 16.
38. C.J. Brown, F.C. Walsh y D. Pletcher. Mass transport and pressure drop in a laboratory filter-press electrolyser. *Trans. Int. Chem. Eng.* 73A (1994) 196.
39. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond y D. Robinson. Studies of Space-Averaged Mass Transport in the FM01-LC Laboratory Electrolyser. *J. of Appl. Electrochem.* 22 (1992) 631.
40. M. Griffiths, C. Ponce de León y F. C. Walsh, *Mass Transport in the Rectangular Channel of a Filter- Press Electrolyzer*. *AIChE J.*, 51 (2005) 682.
41. J. D. Genders y D. Pletcher (Eds.), *Electro synthesis from Laboratory to Pilot to Production*, The Electro synthesis Co. Inc., Lancaster, New Jersey (1991), p.219.
42. D. J. Picket. *Electrochemical Reactor Design*. 2nd Edition , Elsevier, Amsterdam (1979).
43. T. R. Ralph, M. L. Hitchman, J. P. Millington y F. C. Walsh. *The Importance of batch electrolysis conditions during the reduction of l-cystine hydrochloride*. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) D54.
44. D. Genders y N. Einberg, *Electrochemistry for a cleaner environment*, Edited by, The electrolysis co. Inc. East Amherst, New York (1992) 70.
45. A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd Edn., Wiley, USA (2000), ISBN 0 471 04372 9.
46. S. Nageswar, *Electrodeposition of silver on silver singlecrystals*. *Materials Chemistry* 4 (1979) 175-188.



47. G.D. Adzic, D.M. Drazic y A.R. Despic. *A method of obtaining a small number of nucleation sites and growing large cristal grains*. J. Electroanal. Chem., 239 (1988) 107-111.
48. H. Sánchez, E. Chainet, B. Nguye, P. Ozil y Y. Meas, *Electrochemical Deposition of Silver from Low Cyanide Concentration Bath*. Journal of Electrochemical Society, 143 (1996) 12799-2804.
49. A. Hubin, W. Simons y D. Gonnissen, *Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulphate complexes: Part I: Modelling of the silver nuclei formation during the induction period*. J. of Electroanalytical Chemistry, 433 (1997) 1-2.
50. A. Hubin, W. Simons y D. Gonnissen, *Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulphate complexes: Part II. Analysis of current transients*, J. of Electroanalytical Chemistry, 435 (1997) 1-2.
51. M. Palomar, *Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficies mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D*. Tesis de Doctorado, UAM-I, D. F., México (1998).
52. S. Ravaine, C. Breton, C. Mingotaud y F. Argoul. *Electrodeposition of two-dimensional silver films under dihexadecyl phosphate monolayers*. Materials Science and Engineering C 8-9 (1999) 437-444.
53. V. I. E. Ajiwe y I. E. Anyadiegwu, *Recovery of silver from industrial wastes, cassava solution effects*, J. Separation and Purification Technology 18 (2000) 89-92.
54. B. Pollet, J. P. Lorimer, S. S. Phull y J. Y. Hihn, *Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solution*, J. Ultrasonic Sonochemistry 7 (2000) 69-76.
55. N. Nakiboglu, D. Toscali y I. Yasa, *Silver recovery from waste photographic films by enzymatic method*, Turk J. Chem. 25 (2001) 349-353.



56. V. Reyes, C. Ponce de León, I. González y M. T. Oropeza, *Electrochemical Deposition of Silver and Gold from cyanide Leaching Solutions*. J. Hydrometallurgy. 65 (2002) 187-203.
57. N. Nakiboglu, D. Toscali y G. Nisli, *A novel silver recovery method from waste photographic films with NaOH stripping*, Turk J. Chem. 27 (2003) 127-133.
58. P. C. Holloway, K. P. Merriam y T. H. Etsell, *Nitric acid leaching of silver sulphide precipitates*, J. Hidrometallurgy 74 (2004) 213-220.
59. K. G. Adani, R. W. Barley y R. D. Pascoe, *Silver recovery from synthetic photographic and medical X-ray process effluents using activated carbon*, J. Minerals Engineering 18 (2005) 1269-1276.
60. G. M. Zarkadas, A. Stergiou y G. Papanastasiou, *Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO₃ solutions*, J. Electrochimica Acta 50 (2005) 5022-2031.
61. P. A. Ramírez O., *Estudio electroquímico preliminar para depositar Ag proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica*. Tesis de Licenciatura, UAEH, Hidalgo, México (2006).
62. A. A. Melo, *Estudios electroquímicos preliminares en un reactor tipo prensa para la recuperación de Ag proveniente de los efluentes de la industria Fotográfica y Radiográfica*. Tesis de Licenciatura UAEH, Hidalgo, México (2006).
63. P. Khunprasert, N. Grisdanurak, J. Thaveesri y W. Puttitavorn, *Radiographic film waste management in Thailand and cleaner technology for silver leaching*, J. of Cleaner Production 16 (2008) 28-36.
64. V. E. Reyes, *Recuperación Selectiva de Doré (Au-Ag) de Disoluciones Provenientes de la Lixiviación de Minerales, Utilizando un Reactor Electroquímico FM01-LC*. Tesis de Doctorado, UAM-I, D. F., México (2002).
65. M. Hernández, *Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de plata en disoluciones acuosas de etilamina y amoniaco*. Tesis de Doctorado, UAM-I, D. F., México (1999).



66. J. K. Hammond, D. Robinson, C. J. Brown, D. Pletcher y F. C. Walsh, *Mass transport studies in filterpress monopolar (FM-Type) electrolyser II – laboratory studies in the FM01-LC reactor*. Dechema-Monographs, Vol. 123-VCH Verlagsgesellschaft (1991) 299.
67. M.T. Oropeza, C. Ponce de León y I. González, *Principios y Aplicaciones de los procesos electroquímicos*, Ed. Sociedad Mexicana de Electroquímica, D. F., México (2000).