



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
AREA ACADEMICA DE MATERIALES Y METALURGIA

*“Estudios electroquímicos preliminares en un reactor tipo prensa
para la recuperación de Ag proveniente de los efluentes de la
industria Fotográfica y Radiográfica”.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN CIENCIA DE LOS
MATERIALES

P R E S E N T A :
ANDY ALÁN MELO LÓPEZ.

DIRECTOR: Dr. VICTOR ESTEBAN REYES CRUZ.

Agradecimientos

A Dios, por permitirme vivir todo este tiempo, por darme lo que hasta ahora tengo, por que sé que el me cuida donde quiera que yo vaya y por darme la oportunidad de terminar mi carrera. Gracias Dios mío por escuchar mis suplicas y mis oraciones.

A mis padres:

*A quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo: Amor
A quines sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida para
formarme y educarme*

*A quienes la ilusión de su existencia ha sido convertirme en una persona de provecho
A quines nunca podré pagar todos sus desvelos, ni aun con las riquezas más grandes del
mundo. Por eso y muchísimo más... Gracias Mamá y Papá*

Los amo...

*A mi hermana Evelyn, por todas esas palabras de aliento y fortaleza a pesar de malos
tiempos... Gracias Hermanita preciosa.*

*A mis sobrinas Yedid, Yanira y Abigail, por ser parte de mi vida y por todo ese amor que
me dan las quiero mis niñas hermosas.*

*Agradezco mucho la paciencia, el apoyo y la comprensión de la niña más hermosa de este
mundo, que me dio la fortaleza para seguir adelante y cambió mi fatiga por calma y
amor... te amo Flor.*

*Quiero agradecerle ampliamente al Dr. Víctor E. Reyes C. Director de tesis, por creer en
mí y por depositar esa confianza en mí, porque con su paciencia, apoyo y conocimiento,*

fizo que el desarrollo de esta investigación saliera adelante. Gracias por que mediante su ejemplo ha creado en mí un espíritu de superación y dedicación. Mil gracias.

A la Dra. M. Aurora Veloz R, por su gran apoyo para la realización de mi tesis y por todos esos consejos que me han ayudado para formarme.

A cada uno de los miembros de toda mi familia, por el apoyo brindado para la conclusión de mis estudios.

A los compañeros de generación, Jorge J. Manuel, Daniel, Omar, Raúl, Josué Efraín, por ser los compañeros de clases, por cada una de las desveladas que pasamos juntos y por la convivencia que llevó a una gran amistad, esperando no termine solo en ésta etapa.

Muchas gracias Omar, por tú amistad, compañerismo, por saber escuchar cada uno de mis problemas y darme una palabra de aliento cuando yo la necesitaba. Gracias por ser el Hermano que nunca tuve.

A cada uno de mis catedráticos, durante mi estancia en la carrera, por todo su apoyo, paciencia y conocimiento que me brindaron. Gracias.

A mis amigos: Christian, Víctor, Diana, Carlos, Verónica, Raquel, Emmanuel Raúl. Muchas gracias por todos los momentos que hemos vivido juntos (muy buenos momentos). Amigos por siempre.

A la UAEH por formarme como profesionista y sentirme orgulloso de ser universitario.

INDICE

Resumen	i
Abreviaturas	iii
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	viii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	7
1.1 Procesos de separación que se llevan a cabo en la obtención de plata.	12
1.2 Antecedentes de los estudios electroquímicos de depósito de plata.	14
1.3 Reactor Electroquímico para la recuperación de plata.	17
1.4 Consideraciones teóricas de Transporte de Masa.	20
1.4.1 Difusión – Convección.	22
1.4.2 Recuperación de iones metálicos.	25
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1 Microelectrólisis en el reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP.	29
2.1.1 Estrategia experimental.	29
2.1.2 Dispositivo experimental.	29
2.2 Macroelectrólisis en el reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP.	34
2.2.1 Estrategia experimental.	34
2.2.2 Desarrollo experimental.	35
CAPÍTULO 3 MICROELECTRÓLISIS Y MACROELECTROLISIS EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO PRENSA FP01-EP	37
3.1 Estudio de Microelectrólisis	37
3.1.1 Estudio voltamperométrico de las soluciones provenientes de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.	38
3.1.2 Depósito de Ag sobre los diferentes electrodos en estudio.	37
3.1.3 Depósito de Ag sobre la superficie de acero inoxidable (Ag/A304).	39
3.1.4 Depósito de Ag sobre la superficie de titanio (Ag/Ti).	41
3.1.5 Depósito de Ag sobre la superficie de plata (Ag/Ag de alta pureza).	43
3.2 Parámetros electrocinéticos para el depósito de Ag utilizando técnicas voltamperométricas.	45
3.3 Estudio de Macroelectrólisis.	47
3.3.1 Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado.	48

3.3.2 Estudio de Macroelectrólisis a corriente controlada.	53
3.3.3 Estudio cronopotenciométrico en estado de difusión no estacionario de las soluciones EDFR.	54
3.3.3.1 Cronopotenciogramas en estado de difusión no estacionario para Ag/A304.	54
3.3.3.2 Cronopotenciogramas en estado de difusión no estacionario para Ag/Ti.	55
3.3.3.3 Cronopotenciogramas en estado de difusión no estacionario para Ag/Ag de alta pureza.	57
3.3.3.4 Curva j vs. E para Ag/A304.	58
3.3.3.5 Curva j vs. E para Ag/ Ti.	60
3.3.3.6 Curva j vs. E para Ag/ Ag de alta pureza.	61
3.4 Intervalo de corriente del depósito de Ag.	62
3.4.1 Variación de la concentración de Ag ⁺ a corriente controlada sobre A304.	64
3.4.2 Variación de la concentración de Ag ⁺ a corriente controlada sobre Ti.	65
3.4.3 Variación de la concentración de Ag ⁺ a corriente controlada sobre Ag de alta pureza.	67
3.4.4 Variación de la concentración de Ag ⁺ a macroelectrólisis de 54 minutos.	70
3.5 Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X.	72

CONCLUSIONES **81**

PERSPECTIVAS 84

REFERENCIAS 85

ANEXO "A" Absorción atómica para determinar la concentración de Ag. 90

ANEXO "B" Voltamperometría. 92

ANEXO "C" Cronoamperometría. 94

ANEXO "E" Certificado de análisis químico del electrodo de Ag de alta pureza. 96

ANEXO "F" Transporte de masa. 97

RESUMEN

Actualmente, la industria hidrometalúrgica realiza la recuperación de metales preciosos, como la plata, a partir de yacimientos con muy bajos contenidos. Siendo México el principal productor de plata en el ámbito mundial y dado el agotamiento de las principales minas, el tema de la recuperación de este metal adquiere una importancia especial para México. En un trabajo previo se encontraron las condiciones energéticas [26] (de potencial y corriente) para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica mediante un estudio electroquímico fundamental. Los resultados de este trabajo previo son aplicados a un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP para verificar la recuperación de plata proveniente de los efluentes de la industria Fotográfica y Radiográfica sobre electrodos de titanio, acero inoxidable (A304) y plata de alta pureza (99.999%).

En este trabajo se hace una breve descripción de los principales estudios electroquímicos que se han realizado para la recuperación de plata en diferentes soluciones. También, se propone la estrategia experimental de microelectrólisis y macroelectrólisis con técnicas electroquímicas, de voltamperometrías, cronoamperometrías y cronopotenciometrías.

En el estudio de microelectrólisis se utilizó la técnica voltamperométrica para conocer las condiciones energéticas donde se lleva a cabo el depósito de plata proveniente de los desechos de los efluentes de la industria Fotográfica y Radiográfica, sobre diferentes electrodos. Es de suma importancia mencionar, que los intervalos de potencial de depósito de plata encontrados en este trabajo tienen un desplazamiento hacia potenciales más catódicos al ser comparados con el estudio previo [26], debido a las diferentes condiciones hidrodinámicas. También, en el estudio de macroelectrólisis se utilizó la técnica cronoamperométrica y cronopotenciométrica en estado de difusión estacionario, para corroborar el

intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el depósito de plata para cada electrodo.

Por otra parte, en el estudio de macroelectrólisis se presenta el comportamiento de la disminución de la concentración de plata sobre los diferentes electrodos utilizados como cátodos cuando se cambia la corriente de reducción de la plata en los intervalos de -0.05 A a -0.14 A para Ti y A304, respectivamente, y para la plata de -0.02 a -0.10 A, para las macroelectrólisis, encontrando que el material más adecuado para llevar a cabo la recuperación de plata es el electrodo de A304.

Finalmente, se verificó el depósito que quedó adherido sobre los electrodos utilizados en este trabajo, realizando un estudio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) sobre productos de reducción retirados mecánicamente de las superficies de A304, Ti y Ag de alta pureza y posteriormente un estudio de Difracción de Rayos X (DRX), sobre los depósitos de los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, después de realizar una microelectrólisis de 54 minutos.

ABREVIATURAS.

A304	Acero inoxidable – AISI 304.
EDFR	Solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria Fotográfica y Radiográfica.
ppm	Partes por millón.
FP01-EP	Filtro prensa a escala piloto.
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X

LISTA DE FIGURAS.

Figura		Pág.
1.1	Indicador de producción y precios de la plata.	9
1.2	Demanda de plata.	10
1.3	Demanda de plata en el sector fotográfico.	11
1.4	Esquema de un proceso electroquímico	21
1.5	Modelo de la capa límite de Difusión-Convección, para procesos electroquímicos que están limitados por transferencia de masa A) perfil de la capa de difusión de Nernst, B) perfiles de concentración a diferentes valores de corriente, C) curva I-E controlada por transporte de masa.	23
1.6	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.	26
2.1	Partes del Reactor Electroquímico FP01-EP utilizado para realizar las microelectrólisis y macroelectrólisis a escala piloto	30
2.2	Electrodos utilizados para realizar las Microelectrólisis y Macroelectrólisis a escala piloto	31
2.3	Diagrama esquemático del sistema hidráulico.	32
2.4	Sistema hidráulico utilizado en la realización de la microelectrólisis y macroelectrólisis a escala piloto.	33
2.5	Red de madera para romper burbujas dentro de los recipientes del reactor electroquímico FP01-EP	33
2.6	Equipo PARC 263A conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 10 A.	34
3.1	Voltamperograma obtenido sobre un electrodo de A304 (Área de 64.3 cm ²) en una solución EDFR.	39
3.2	Voltamperograma obtenido sobre un electrodo de Ti (Área de 64.3 cm ²) en una solución EDFR.	41
3.3	Voltamperograma obtenido sobre un electrodo de de alta pureza (Área de 64.3 cm ²) en una solución EDFR.	43
3.4	Depósito obtenido sobre un electrodo de A304 después de hacer una	51

	macroelectrólisis a potencial controlado.	
3.5	Depósito obtenido sobre un electrodo de Ti después de hacer una macroelectrólisis a potencial controlado.	52
3.6	Depósito obtenido sobre un electrodo de Ag de alta pureza después de hacer una macroelectrólisis a potencial controlado.	52
3.7	Cronopotenciograma obtenido para la reducción del ion AgS_2O_3^- , sobre un electrodo de A304 en una solución EDFR.	55
3.8	Cronopotenciograma obtenido para la reducción del ion AgS_2O_3^- , sobre un electrodo de tl en una solución EDFR.	56
3.9	Cronopotenciograma obtenido para la reducción del ion AgS_2O_3^- , sobre un electrodo de Ag de alta pureza en una solución EDFR.	57
3.10	Curva j Vs. E construida a partir de los transitorios de la figura 3.7.	59
3.11	Curva j Vs. E construida a partir de los transitorios de la figura 3.8.	60
3.12	Curva j Vs. E construida a partir de los transitorios de la figura 3.9.	61
3.13	Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata presentes en la solución EDFR, en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada en un electrodo de A304.	64
3.14	Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata presentes en la solución EDFR, en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada en un electrodo de Ti.	66
3.15	Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata presentes en la solución EDFR, en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada en un electrodo de Ag de alta pureza.	68
3.16	Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata presentes en la solución EDFR, en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada en un electrodo de A304, Ti y Ag de alta pureza.	71
3.17	Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR sobre depósitos de la superficie de A304.	73

3.18	Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR sobre depósitos de la superficie de Ti.	74
3.19	Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR sobre depósitos de la superficie de Ag de alta pureza.	75
3.20	Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR sobre el precipitado formado después de la electrólisis sobre el electrodo de Ag de alta pureza.	76
3.21	Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.09 A para el electrodo de A304.	77
3.22	Difractograma obtenido de un patrón de Plata de alta pureza	77
3.23	Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.08 A para el electrodo de Ti.	78
3.24	Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.05 A para el electrodo de Ag de alta pureza.	78
3.25	Difractograma obtenido de la cinta de grafito donde se colocaron los depósitos obtenidos de los diferentes electrodos.	78
3.26	Difractograma obtenido del precipitado formado después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.05 A para el electrodo de Ag de alta pureza.	79
B.1	(a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo en una voltamperometría de barrido lineal.	92
B.2	(a) Esquema 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.	93
C.1	(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.	95

C.2 Representación esquemática del cambio de los perfiles de concentración de la especie O. C_o (E1) representa la concentración de O fijada mediante el establecimiento del potencial E1. C_o^b es la concentración de O en el seno de la solución. 95

LISTA DE TABLAS.

Tabla	Pag.
1.1 Países productores de Plata en el mundo	8
1.2 Producción de Plata por metal de origen	8
1.3 Tecnologías comparativas de la recuperación y tratamiento de plata.	13
1.4 Relación entre la concentración del ion metal con diferente diseño de celda.	19
3.1 Intervalos de potencial, sobrepotenciales de cristalización y densidades de corriente máximas de reducción donde se lleva a cabo el depósito de plata.	46
3.2 Intervalos de potencial impuestos en las macroelectrólisis a potencial controlado, y sus corrientes correspondientes de reducción donde se lleva a cabo el depósito de plata en la solución EDFR.	50
3.3 Comparación del intervalo de potencial del depósito de plata sobre A304, Ti, y Ag de alta; obtenidos con la técnica de cronopotenciometría y voltamperometría en estado de difusión estacionaria.	63
5.2 Porcentaje de recuperación de plata a partir de una solución EDFR a escala piloto, para una corriente máxima de recuperación, sobre los tres electrodos en estudio.	69

INTRODUCCIÓN

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje. Hace algunos años, el principal foco de atención se centraba en el reciclaje de productos post-consumidos, un ejemplo de ello es el aluminio proveniente de las latas de refresco. Actualmente, hay más interés en el reciclaje de los desechos industriales, debido a la necesidad de controlar las emisiones atmosféricas, así como el beneficio económico que esto representa. Un ejemplo de desecho industrial que puede ser reciclado es la plata, cuya importancia es tal, que países como EE.UU., Japón, Alemania, Reino Unido y China se han centrado en la recuperación de este metal [1].

Para usos donde no se involucran procesos fotográficos y radiográficos, la plata es utilizada en forma metálica. Sus desperdicios (“basura”) consisten en chips trabajados, limaduras y otras pequeñas piezas de plata; en cualquier caso, la gran mayoría de ésta termina reciclándose a través de la fundición y únicamente se tiene una pequeña porción como desperdicio.

Por otro lado, en los procesos de la industria fotográfica y radiográfica el 100% de la plata usada es desechada como desperdicio, ya sea como desechos sólidos o en solución lo cual representa el 23% de la producción mundial (6,045 Ton en el 2004). Esta última forma genera mayor problemática tanto en el manejo o movilización, como en su almacenamiento.

La industria del reciclaje de este metal ha existido desde hace décadas pero las tecnologías disponibles en la actualidad no satisfacen los requerimientos de máxima recuperación de plata, ni los niveles ambientales requeridos de menos de 5 ppm [2, 4].

La creación de un sistema eficaz de reciclaje no puede darse espontáneamente ya que requiere de I) la planificación de las etapas del proceso, II) del estudio de la viabilidad económica, protección ambiental y recursos naturales y III) de la innovación tecnológica.

Considerado que México es el principal productor de plata a escala mundial (generando 3,085 Ton de Ag en el 2004) y dado el agotamiento de las principales minas; el tema de la recuperación de este metal adquiere una importancia especial para el país. Por esta razón, es vital que México se involucre a sí mismo en el desarrollo de tecnologías propias que respondan a las necesidades particulares de la recuperación de plata de los efluentes y de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica. Logrando esto mediante el diseño y uso de unidades de procesos (reactores) cada vez más eficientes y versátiles. Lo anterior permitirá llevar a cabo la reutilización de la plata 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.

Los procesos de recuperación electroquímica de plata de los efluentes de la industria fotográfica se han descrito con detalle en la literatura [3, 5] y muestran la conveniencia de utilizar el proceso de depósito electroquímico dado su bajo costo de recuperación [3]. Sin embargo el proceso de electrólisis sólo se ha utilizado en soluciones limpias concentradas (para este caso del orden 2000 a 12,000 ppm Ag, dado que presenta alta eficiencia de corriente. No obstante, en reactores convencionales de electrodos planos, con soluciones limpias diluidas (para los casos menores de 200ppm, la eficiencia es baja. Algunos trabajos publicados mostraron que la utilización de electrodos tridimensionales disminuye esta desventaja por medio del incremento del área específica y el uso de promotores de turbulencia, los cuales aumentan el coeficiente de transferencia de masa K_m [6, 9, 10, 11 y 12], haciendo más eficiente el depósito.

El uso de un reactor electroquímico como una alternativa para la recuperación de metales, puede competir con los métodos tradicionales, sólo si éste puede ofrecer una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. Esto dependerá, principalmente, del diseño del reactor electrolítico.

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. Se han desarrollado diferentes reactores tipo filtro prensa para diversos procesos industriales, dentro de los cuales se encuentran el reactor ElectroCell AB, el reactor FM01-LC y el reactor FM21. En este tipo de reactores se han logrado incrementar el transporte de masa de las especies electroactivas [13].

Por otro lado, los reactores antes mencionados también han sido objeto de modificaciones estructurales con el fin de lograr la optimización de las condiciones operacionales.

Ante lo expuesto en los párrafos anteriores, se puede plantear que la utilización de electrodos tridimensionales en un reactor electroquímico tipo prensa, podría ser la forma más adecuada para obtener altos coeficientes de transferencia de masa de las especies electroactivas, que favorezcan el proceso del depósito de la plata. Sin embargo, antes de proponer esta combinación (electrodos tridimensionales y reactor por lotes) es necesario conocer las condiciones de operación óptimas para un reactor electroquímico al cual se le han hecho modificaciones en los distribuidores de flujo. Dicho reactor ha sido denominado FP01-EP y fue diseñado en la UAEH para operar con electrodos planos y tridimensionales.

En este trabajo se realiza un estudio preliminar del reactor electroquímico FP01-EP sobre diferentes electrodos planos, con la finalidad de encontrar las condiciones operacionales y la metodología necesaria para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de los efluentes de la industria fotográfica y

radiográfica (EDFR). Esto permitirá plantear la utilización del reactor FP01-EP como alternativa en el proceso de recuperación masiva de plata.

Los objetivos que se persiguen son:

Objetivo General

Determinar las condiciones experimentales para efectuar el depósito de plata proveniente de soluciones de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica, en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP sobre electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza.

Objetivos Particulares

- Identificar los intervalos de potencial a los cuales ocurren los procesos de óxido-reducción de Ag^+ en un reactor electroquímico tipo prensa sobre los diferentes sustratos con la técnica voltamperométrica.
- Determinar la influencia que tienen las condiciones hidrodinámicas del reactor FP01-EP en el proceso de recuperación de plata proveniente de la solución de EDFR, mediante la comparación con estudios a nivel laboratorio.
- Determinar si las condiciones energéticas de potencial encontradas en el proceso de microelectrólisis (con la técnica voltamperométrica) de la recuperación de la plata en el reactor FP01-EP permiten llevar a cabo el depósito de este metal en los diferentes electrodos utilizados como cátodos; utilizando macroelectrólisis a potencial controlado.
- Encontrar de manera más acotada en el reactor electroquímico FP01-EP, los potenciales y/o corrientes a los cuales se lleva el depósito de plata sobre los diferentes electrodos sin la reducción de medio (tiosulfato), utilizando

macroelectrólisis a corriente controlada.

- Identificar el material de electrodo más adecuado para realizar el depósito electroquímico de plata, de acuerdo con los resultados de la disminución de la concentración de plata en el reactor electroquímico FP01-EP.
- Verificar e Identificar la recuperación de plata resultante de los procesos de macroelectrólisis sobre los diferentes sustratos utilizando Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X.

Con el fin de generar el marco teórico adecuado y situar el interés del lector en el estudio realizado en este trabajo se presenta:

Una breve descripción de la demanda de plata en ámbito mundial. Además, la descripción de las investigaciones realizadas sobre algunos estudios referentes al electrodepósito de plata en diferentes soluciones y el electrodepósito en reactores electroquímicos (CAPITULO 1).

Se propone una estrategia experimental con técnicas electroquímicas a realizar en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP, que permita obtener información sobre el depósito de Ag a partir de soluciones de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica, dicha estrategia esta basada en estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis (CAPITULO 2).

Se realiza un estudio de microelectrólisis sistemático del depósito de Ag mediante técnicas voltamperométricas sobre sustratos de acero inoxidable A304, titanio, plata de alta pureza (99.999% de Ag); Con el fin de conocer las condiciones energéticas de potencial y/o corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata proveniente de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica (CAPITULO 3).

Además, se realiza un estudio de macroelectrólisis para el depósito de Ag mediante técnicas cronoamperométricas y cronopotenciométricas, que proporcione de manera más acotada los intervalos de potencial y corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de Ag proveniente de EDFR, sobre los sustratos de A304, Ti y Ag de alta pureza. Además de indicar cual es el electrodo más adecuado para tener una mayor recuperación de plata (CAPITULO 3).

Finalmente, se presentan las conclusiones generales obtenidas a partir de los resultados experimentales.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

Una de las actividades productivas de mayor relevancia para los países como Perú, Chile México, Estados Unidos, Canadá, China y Australia es la industria minera [1]. En México se cuenta con minas y plantas metalúrgicas con una elevada producción y cuya actividad está centrada principalmente en la explotación de minerales metálicos. Durante los últimos 5 años los principales metales que mantienen al alza la producción de la industria minero-metalúrgica del país son: la plata, el oro, el zinc, el plomo, los subproductos y los concentrados. Donde la producción de plata y oro son los principales generadores de ventas de este sector, debido a su valor económico; siendo la plata uno de los más significativos para nuestro país [1].

Geográficamente, algo más de la mitad de la plata extraída de minas proviene de América, donde México, Perú y los Estados Unidos son el primer, el segundo y el octavo mayor productor de este metal en el ámbito mundial, respectivamente. El tercer mayor productor es Australia (tabla 1.1).

De mayor importancia para el mercado es el tipo de mina de la que proviene la plata, la mayor parte de la plata surge como producto secundario de la extracción de otros metales. Sólo alrededor de un 30% de la producción proviene de minas en que la principal fuente de ingresos es la plata, las llamadas minas de extracción primaria de plata.

Como se indica en la tabla 1.2, más o menos la misma cantidad proviene de minas de plomo/zinc. Esto es importante porque el precio de la plata sólo tendrá repercusiones directas sobre la producción de minas de extracción primaria, lo que significa que la cantidad de plata extraída de las minas no primarias es más bien un resultado del precio de otros metales de origen explotados.

Tabla 1.1. Países productores de Plata en el mundo [37].

Países productores de Plata en el 2004 (toneladas)		
1.	México	3085
2.	Perú	3060
3.	Australia	2236
4.	China	1984
5.	Polonia	1362
6.	Chile	1331
7.	Canadá	1263
8.	Estados Unidos	1250
9.	Rusia	1179
10.	Kazajstán	640
11.	Bolivia	407
12.	Suecia	292
13.	Indonesia	267
14.	Marruecos	196
15.	Argentina	156
16.	Turquía	115
17.	Sudáfrica	100
18.	Irán	81
19.	Japón	75
20.	India	65

Tabla 1.2. Producción de Plata por metal de origen [37].

Producción de plata por metal de origen (ton.)				
	Producción del 2002	% del total	Producción del 2003	% del total
Primarias	5262.63	28%	5533.22	30%
Plomo/zinc	5816.26	31%	5576.77	30%
Cobre	4628.13	25%	4789.86	26%
Oro	2603.32	14%	2460.25	13%
otros	245.71	1%	164.85	1%

Ya que la actividad minera en el país data de algunos siglos atrás, México se enfrenta a una realidad no lejana en que la mayoría de sus principales menas de plata ricas (con altas concentraciones del metal) se agoten, ya que en la

AAML 2006 8

explotación minera actual del país los minerales que se trabajan son de bajo contenido de éste metal, constituyendo sólo el 0.027 % del valor mineral de la plata explotada [14].

Estudios de mercado realizados por la industria Peñoles [1] muestran que la producción minera de la plata en el mundo ha mantenido una línea de continuo crecimiento, a pesar de que a mitad de los años noventa se vio afectada esencialmente por el colapso en el sector electrónico por la recesión en EE.UU. y Japón y por los problemas financieros en las empresas tecnológicas.

La producción de la plata durante los años comprendidos entre 1995-2004 tuvo un crecimiento del 2.7% anual y la tendencia en los precios de la plata presentó un aumento a partir del 2003, como se muestra en la Figura 1.1 [1]. En 1994 la demanda de este metal era de 23,524 Ton., mientras que en el 2004 fue de 26,283 Ton. De esta producción los principales países que consumen este valioso metal son: EE.UU. con el 20%, India con un a14%, Japón con un 13%, Italia con 6%, otros con el 47 %.

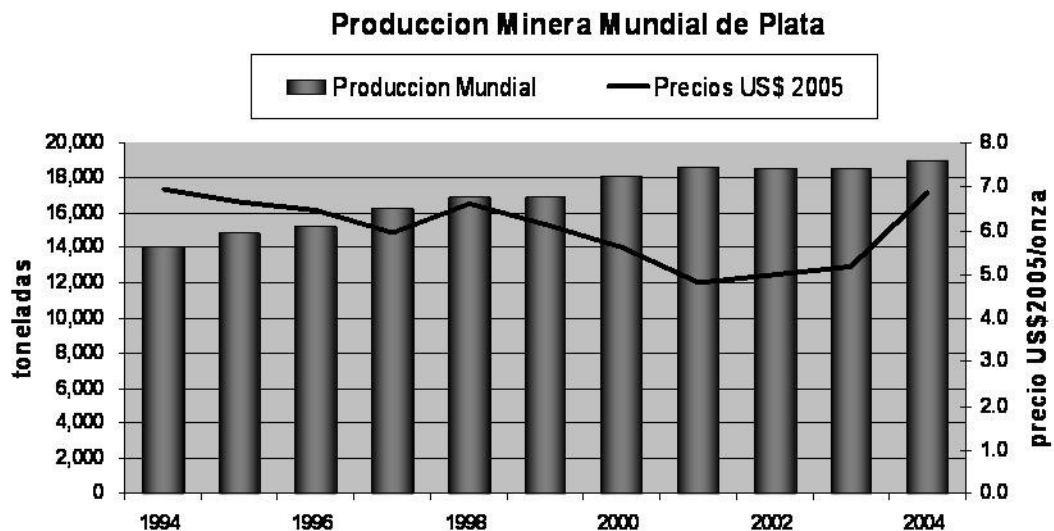


Figura 1.1. Indicador de producción y precios de la plata [1].

Además, el estudio de industrias Peñoles reveló que de la producción de plata generada en el 2005 se empleó el 4% para aplicaciones de acuñación, 18% para fines fotográficos y radiográficos, 32% para joyería y 44% para el sector industrial como se muestra en la figura 1.2. Por otra parte, mostró que la industria fotográfica se ha visto afectada, ya que la demanda de plata en los últimos 10 años disminuyó del 28% al 23% (figura 1.2), lo que se debió al renaciente sector electrónico y al aumento en el uso de cámaras digitales. Sin embargo, a pesar del avance de la tecnología de las imágenes digitales, la industria fotográfica y radiográfica sigue ofreciendo imágenes con mayor detalle y claridad. Este hecho ha mantenido en uso dicha industria, donde el 46% de la plata usada en el sector fotográfico es utilizada para aplicaciones radiográficas, como lo muestra la figura 1.3 y a la fecha las tecnologías disponibles no han dejado en desuso este sector, aunado a ello se prevé un mayor consumo de productos fotográficos en países como la India y China [1].

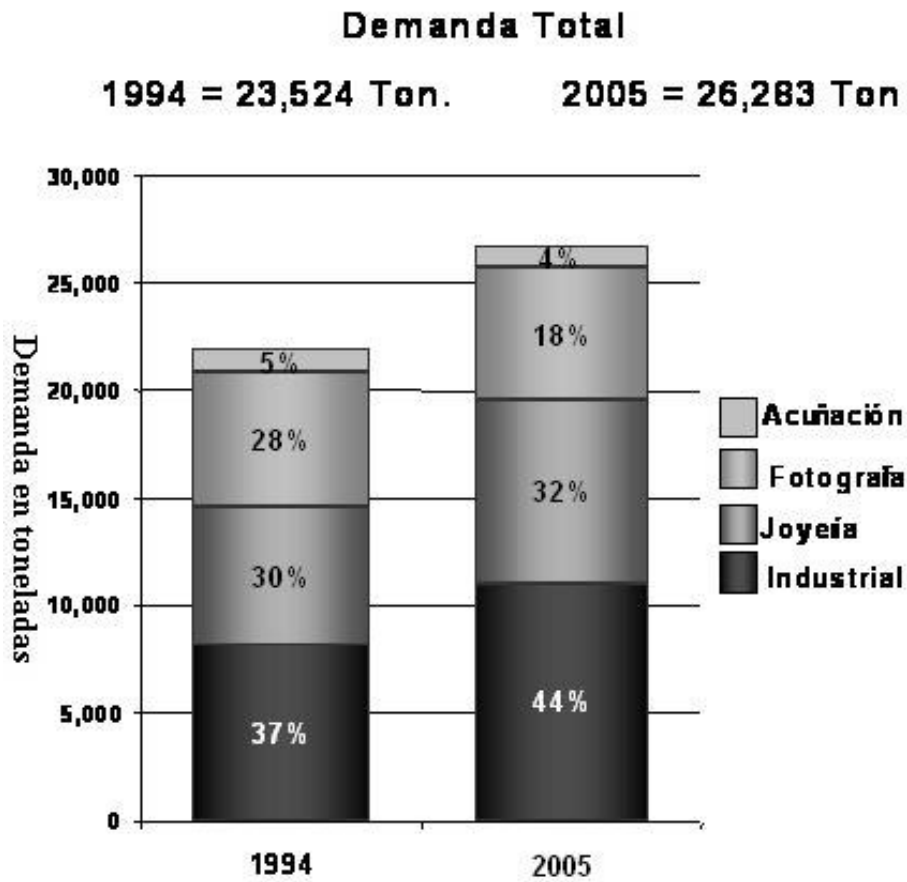


Figura 1.2. Demanda de plata [1].

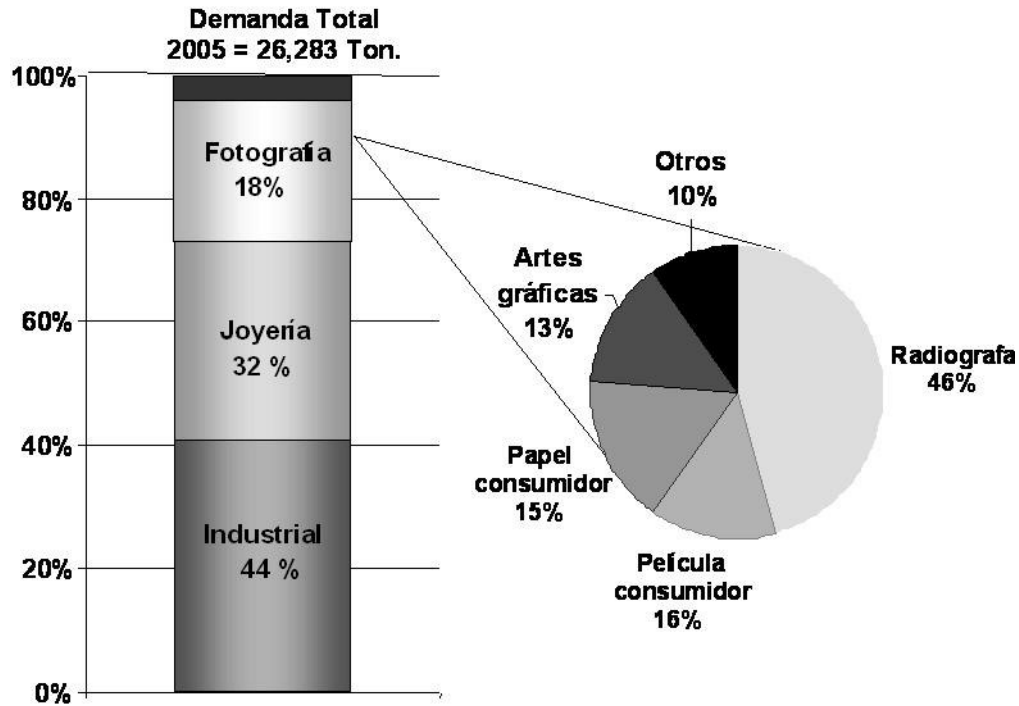


Figura 1.3. Demanda de plata en el sector fotográfico [1].

Por otro lado, información obtenida del Instituto de la Plata [37] reveló que la demanda de plata en el 2003 en el rubro de la manufactura creció un modesto 1.6%; en joyería y fabricación de cubiertos tuvo un repunte de 4.1% respecto al 2002; en lo industrial continuó su recuperación, con un aumento de 2.9%; en la fabricación de monedas presentó un crecimiento sólido de 7.5% y en la industria fotográfica presentó una nueva disminución, con una baja de 4.7%. como se ha visto, en el 2004 la demanda de plata se ve dominada por tres categorías principales: joyas, sector industrial e industria fotográfica. Estos representaron también un 31%, 40% y 22% de la demanda del 2003, respectivamente. Estos porcentajes han sido bastante estables aunque el porcentaje de la fotografía ha disminuido un poco en la última década. La demanda de acuñación presentó una ligera alza del porcentaje del total. La disminución en la manufactura fotográfica se vio aumentada fraccionalmente en 4.7% en el 2003, al reducirse la demanda a 6,098 t, viéndose reflejada esta disminución en los principales consumidores de plata, Japón y Estados Unidos. El descenso mundial de la demanda de plata se debió principalmente a dos hechos: En primer término, los temores por el

terrorismo, la neumonía atípica y el crecimiento poco dinámico de la economía de muchos países, tuvo consecuencias negativas para el turismo internacional, lo que produjo menores oportunidades para el uso de las cámaras. En segundo término, hubo nuevas incursiones de la tecnología digital, en especial en el mundo desarrollado. Otro punto a considerar es que la caída en la demanda de lingotes frescos por parte de la fotografía habría sido menor que la baja en el rubro de la manufactura. Esto se debe a que hubo una notoria baja de residuos fotográficos en muchos países.

Ya que la industria del reciclaje se está convirtiendo cada vez en una opción más viable y tomando en cuenta que México es el principal productor de plata en el ámbito mundial, es necesario que el país se involucre en el desarrollo tecnológico que le permita continuar con ese liderazgo que provoca un crecimiento económico muy importante.

Ante esto, se requiere un análisis de los métodos que se utilizan actualmente para la recuperación de plata a partir de los desechos en solución de la industria del revelado, con el fin de ubicar la etapa en la cual se podría incidir para lograr la optimización de dicho proceso.

1.1 Procesos de separación que se llevan a cabo en la obtención de plata

Entre los métodos químicos y electroquímicos que se conocen para remover la plata contenida en los líquidos fijadores desechados están los siguientes: 1) Desplazamiento metálico, 2) Intercambio iónico, 3) Precipitación química y 4) Recuperación electroquímica. Los cuales ya se han descrito con mayor detalle en la literatura [3, 5] y muestran la conveniencia de utilizar el proceso de recuperación electroquímica dado su bajo costo de recuperación como se muestra en la tabla 1.3 [3].

Tabla 1.3. Tecnologías comparativas de la recuperación y tratamiento de plata.

	Concentración de plata inicial típica (mgL ⁻¹).	Concentración de plata final típica (mgL ⁻¹).	Soluciones tratables.	Costos de capital (US\$)	Costos de operación
Electrólisis Terminal	2000 a 12000	50 a 250	La mayoría de las soluciones ricas en plata	2,000 a 30,000 dependiendo 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 dependiendo del tamaño y sofisticación del equipo	Bajo
Electrólisis en línea de la recirculación	Variable	0.5 a 15	La mayoría de las soluciones ricas en plata	50 a 3,000 requiere de un tanque y un sistema de bombeo para mejores resultados	Alta
Precipitación del sulfuro	Variable	0.1 a 1.0	La mayoría de las soluciones ricas en plata	2,000 a 10,000 "off the selt" equipo no variable	Medio
Precipitación	> 250	0.3 a 1.5	La mayoría de las soluciones ricas en plata	3,000 a 75,000 dependiendo en cierto grado de la automatización	Medio
Intercambio de ion (solamente para soluciones limpias)	< 30	0.1 a 1.0	Soluciones limpias y soluciones muy diluidas	10,000 a 100,000	Alta

Ya que en este trabajo tiene como finalidad el estudio de la tecnología que permita optimizar la recuperación electroquímica de plata es necesario primeramente conocer los estudios que se tienen acerca del electrodeposición de este metal.

1.2. Antecedentes de los estudios electroquímicos de depósito de plata.

Una breve descripción de algunos estudios referentes al electrodeposición de plata a partir de diferentes soluciones se describe a continuación:

En 1979, S. Nageswar **[15]** llevó a cabo un estudio a partir de investigaciones realizadas sobre la morfología de la plata 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 de la concentración de la solución y de la densidad de corriente.

En 1988, G.D. Adzic, D.M. Drazic y A.R. Despic **[16]** investigaron el crecimiento granular de plata electrodepositada a partir de una solución de nitrato de plata sobre un sustrato de carbón vítreo, donde se desarrolló una técnica potencioestática de tres pulsos para obtener un pequeño número de núcleos (entre 1 y 10) así como su crecimiento en granos cristalinos alargados.

En 1996, Sánchez y colaboradores **[17]** demostraron que la adsorción de plata a partir de una solución cianurada se presenta como un proceso cuasi-reversible en un electrodo de Carbón Vítreo a 20°C y que sus parámetros cinéticos son también función de la temperatura intervalo de (10-60°C), en donde la reducción de plata es rápida para altas temperaturas.

En 1997 Hubin y colaboradores **[18, 19]**, estudiaron el proceso de formación de núcleos de plata, a partir de una solución de tiosulfato preparada en laboratorio. Ellos 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.

En 1998, Palomar Pardavé y colaboradores [20] identificaron los diferentes procesos de nucleación de plata en medio amoniacal. En este trabajo se encontró que la plata puede formar núcleos bidimensionales o tridimensionales, lo cual depende 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 incorporación a la red de los ad-átomos (en el caso tridimensional).

En 1999 S. Ravaine, C. Breton, C. Mingotaud y F. Argoul [21] realizaron un estudio sistemático sobre la electrodeposición del ion plata en la superficie de una solución de nitrato de plata cubierta por DHP (dihexadecil fosfato). 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, es decir, 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).

En 2002, Reyes-Cruz y colaboradores [22] 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 y plata como para 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 nivel escala piloto.

En 2006, Ramírez Ortega [23] determinó el intervalo de potencial donde se deposita la plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y

radiográfica en soluciones de nitratos sobre materiales de diferente naturaleza utilizados como electrodos.

En 2006, Poisote Díaz **[38]**, encontró que es posible realizar el depósito selectivo de plata sobre un electrodo de Carbón Vítreo en soluciones complejas de tiourea a pH 2 que semejan las condiciones de lixiviación de un mineral.

De los antecedentes que corresponden propiamente al electrodepósito de plata a partir de soluciones de tiosulfatos se encuentran los siguientes:

En 1983, Enríquez Granados **[25]** determinó la influencia de los parámetros más importantes de la Hidrodinámica para recuperar plata proveniente de una solución Fotográfica en un reactor electroquímico, sin modificaciones de flujo de entrada, usando un electrodo tridimensional de acero inoxidable y una membrana para dividir el compartimiento catódico del anódico.

En Septiembre 2004 Alonso A. **[39]** encontró que es posible realizar el depósito selectivo de plata sobre diferentes materiales utilizados como cátodos, en presencia de soluciones amoniacales de tiosulfato con altas concentraciones de cobre con pH de 10.3 que semejan las condiciones de lixiviación de un mineral en un reactor a nivel laboratorio.

En el 2005 Palacios Resendiz. **[26]** estableció una metodología electroquímica sistemática para identificar el intervalo de potencial donde se deposita la plata proveniente de soluciones de tiosulfatos de la industria fotográfica y radiográfica sobre materiales de diferente naturaleza utilizados como electrodos.

De la revisión bibliográfica realizada se puede observar que hay muy pocos trabajos reportados que aborden el estudio electroquímico de la recuperación plata a partir de soluciones de tiosulfatos de la industria fotográfica y radiográfica, por lo que es necesario trabajar en este campo para tener nuevas y mejores tecnologías que aborden esta problemática.

1.3 Reactor Electroquímico para la recuperación de plata.

La Ingeniería electroquímica, o ciencia y tecnología de los procesos electroquímicos, surge como una rama de la Ingeniería Química a principios de los años setenta y desde entonces constituye una disciplina plenamente establecida. Su principal objetivo está centrado en el reactor electroquímico, tratando de dar al ingeniero de diseño los elementos necesarios para el escalamiento de los reactores electroquímicos o para la adaptación de reactores existentes a una operación específica.

En el método electroquímico se utilizan como unidades de proceso reactores electroquímicos, los cuales son generalmente de dos tipos 1) reactores de forma cilíndrica, donde los flujos de la solución son perpendiculares al flujo de corriente y 2) reactores de forma rectangular donde los flujos de la solución van paralelos al flujo de la corriente. Las principales desventajas que presenta el proceso electroquímico así, son: 1) baja eficiencia de corriente con soluciones diluidas de la especie iónica de interés, en celdas convencionales de electrodos planos, debido a que el proceso electroquímico se realiza en la interfase metal-solución y éste depende del área del electrodo; 2) impurezas en el metal recuperado (para este caso el sulfuro de plata) debidas a las limitaciones en la transferencia de masa de la especie iónica de interés a la interfase del cátodo.

El proceso de electrólisis sólo se ha utilizado en soluciones limpias concentradas (para este caso del orden 2000 a 12,000 ppm Ag y libre de sólidos,

tabla 1.3), dado que presenta alta eficiencia de corriente. Sin embargo, en reactores convencionales de electrodos planos con soluciones limpias diluidas (para el caso menores de 200 ppm, tabla 1.3), la eficiencia es baja. Algunos trabajos publicados mostraron que la utilización de electrodos porosos disminuye esta desventaja de la baja eficiencia del proceso electroquímico, por medio del incremento del área específica y el uso de promotores de turbulencia, los cuales aumentan el coeficiente de transferencia de masa **Km [6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12]**, haciendo más eficiente el depósito. Uno de estos trabajos **[4]**, mostró que es posible la recuperación de plata en un 40 %, a partir de soluciones lixiviantes de la industria hidrometalúrgica con bajas concentraciones de plata (del orden de 3 ppm) indicando la conveniencia de la presencia del proceso de electrolisis.

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. Se han desarrollado diferentes reactores tipo filtro prensa para diversos procesos industriales, dentro de los cuales se encuentran el reactor ElectroCell AB, el reactor FM01-LC y el reactor FM21. El primero de estos reactores se utiliza para estudios a nivel laboratorio, el siguiente en estudios a nivel planta piloto y el tercero es utilizado en escala industrial, principalmente para la producción de cloro-sosa **[9]**.

El uso de un reactor electroquímico como una alternativa para la recuperación de metales, puede competir con los métodos tradicionales, sólo si éste puede ofrecer una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. Esto dependerá, principalmente, del diseño del reactor electrolítico. La tabla 1.4 muestra una estimación de la máxima cantidad de recuperación de un ion metálico según el tipo de electrodo utilizado en dichas celdas **[27]**.

Tabla 1.4 Relación entre la concentración del ion metal con diferente diseño de celda.

Diseño de celda	Recuperación del metal (ppm)
Con electrodo plano	10^5 - 10^2
Con cilindro rotatorio	10^4 - 10^1
Con electrodos tridimensionales	10^3 - 10^{-1}

En la literatura se han realizado diferentes trabajos que estudian la forma de incrementar el coeficiente de transferencia de masa, K_m ya que en este trabajo permite lograr una mayor eficiencia en la recuperación electroquímica de metales. Entre los trabajos existentes se pueden citar los que utilizan el ferrocianuro, en un reactor FM01-LC, con electrodos planos de níquel que emplean promotores de turbulencia ó bien electrodos tridimensionales de níquel [11, 28].

En trabajos relacionados con la recuperación selectiva de plata [8] la magnitud de K_m (de 10^{-4} a 10^{-3} ms^{-1}) cuando se utiliza un electrodo de carbón vítreo reticulado en el mismo reactor (FM01-LC), es del mismo orden de magnitud al obtenido para el ferrocianuro. Los resultados de estas investigaciones demostraron que la utilización de electrodos tridimensionales incrementa el coeficiente de transferencia de masa, favoreciendo de esta forma los procesos electroquímicos controlados por el transporte de la especie electroactiva. Por otra parte, en otros trabajos se estudió el depósito de cobre o plomo sobre electrodos de carbón vítreo reticulado en reactores electroquímicos tipo filtro prensa, diferentes al reactor FM01-LC [27, 29, 30]. En éstos se obtuvieron valores de coeficientes del transporte de masa, K_m del orden de 10^{-5} a 10^{-6} ms^{-1} , cuya magnitud es similar a los K_m para el ferrocianuro obtenidos en electrodos planos de níquel, con y sin promotores de turbulencia respectivamente. Lo anterior indica que las características del reactor electroquímico utilizado para un proceso determinado, juegan un papel importante en el transporte de masa de las especies electroactivas.

Recientemente el tema de modificación de los reactores electroquímicos establecidos ha cobrado auge a favor de la obtención de las mejores condiciones operacionales de los mismos. Es por ello que, en la UAEH se realizó el diseño de un reactor modificado tipo FM01-LC al cual se le denominó FP01-EP, el cual permite la operación con electrodos planos y tridimensionales. Sin embargo, es necesaria la caracterización del mismo, por lo que en este trabajo se realiza el estudio preliminar del reactor electroquímico FP01-EP sobre diferentes electrodos planos, con la finalidad de encontrar las condiciones operacionales y la metodología necesaria para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica (EDFR). Esto permitirá plantear la utilización del reactor FP01-EP como alternativa en el proceso de recuperación masiva de plata y realizar posteriormente la comparación mediante el uso de electrodos tridimensionales.

1.4 Consideraciones teóricas de 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 escoge 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 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 por ambos, la transferencia de electrones y el transporte de masa. En la figura 1.4 se muestran 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 ésta 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.

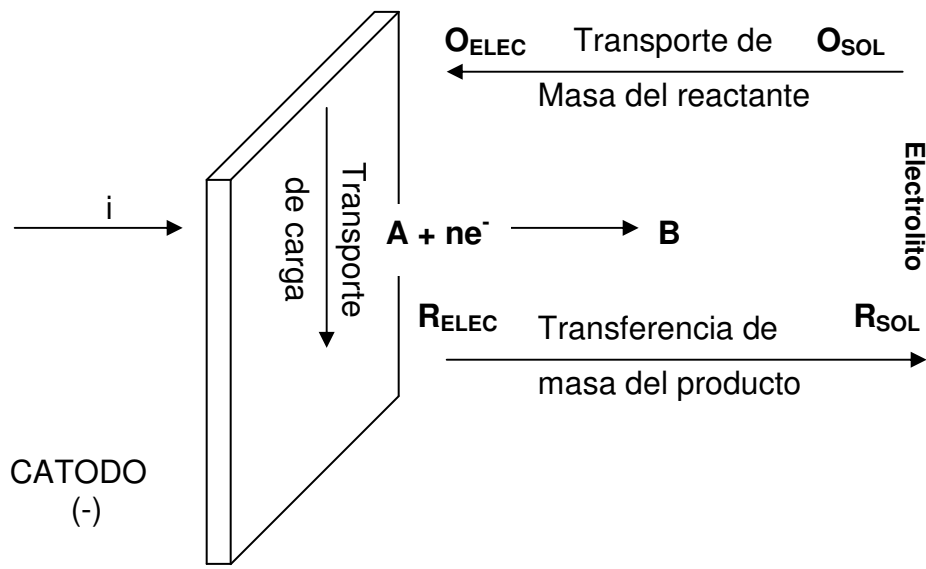


Figura 1.4. Etapas que involucran un proceso catódico $O + ne^- \rightarrow R$, donde O y R son especies en solución.

Las diferentes formas de transporte de masa para un proceso electroquímico son [40,41]:

- a).- Migración, 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 lleva a cabo por difusión, convección o por la combinación de estos dos.

1.4.1 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. Este modelo asume que la capa del electrolito cerca del electrodo puede dividirse en dos zonas, como se muestra la figura 1.5 A) 1) la capa cerca del electrodo de espesor δN , donde la difusión es la única forma de transporte de masa; y 2) fuera de esta capa ($x^3 \delta N$), el transporte de masa es principalmente por convección.

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 1.5 B). 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 muestre en la figura 1.5 C).

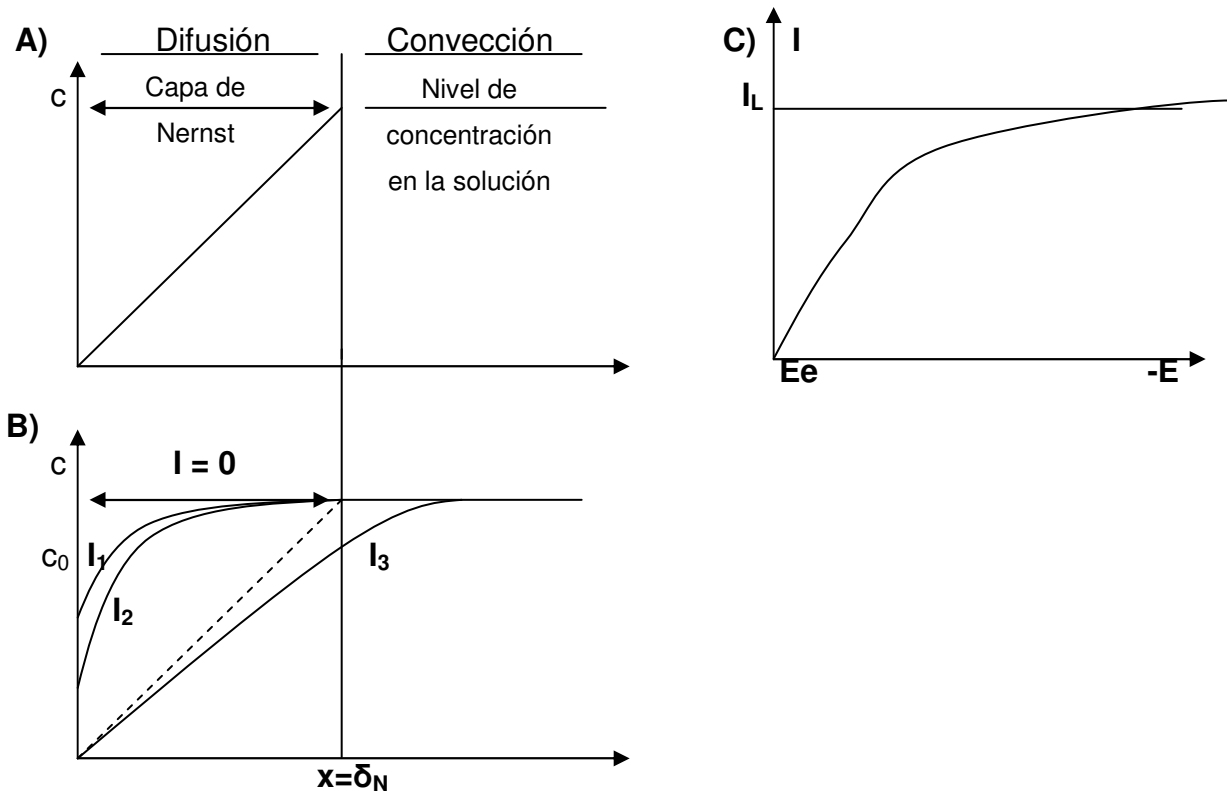


Figura 1.5 Curvas idealizadas. A) Perfil de la capa de difusión de Nernst. B) Perfil de concentración para diferentes valores de corriente. C) Curva corriente potencial para una reacción reversible (controlada por el transporte de masa).

La convección es la contribución predominante en la transferencia de masa en las celdas electro químicas usadas 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 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.
- c).- 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.

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 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 electro química 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:

$$i_L = nFK_mAC \quad (1.1)$$

Donde i_L es la corriente límite, n es el No. de átomos, K_m es el transporte de masa, C es la concentración y F es la constante de Fick.

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

a).- No hay reacciones secundarias.

b).- Hay una distribución uniforme de la corriente i y del potencial E .

c).- 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.

1.4.2 Recuperación de iones metálicos.

La recuperación de iones metálicos M^{n+} están basadas en el depósito electroquímico del metal.



El potencial de equilibrio termodinámico $E_{M/M}^{n+}$ de la reacción 1. 2 contra el electrodo normal de hidrógeno se describe por la ecuación de Nernst:

$$E_{M/M}^{n+} = E_{M/M}^{0n+} + (RT / nF) * \ln C_M^{n+} \quad (1.3)$$

Donde $E_{M/M}^{0n+}$ es el potencial estándar a $C_M^{n+} = 1$. Si el potencial del electrodo es más bajo que el potencial de equilibrio, $E < E_{M/M}^{n+}$, el depósito del ion M^{n+} toma lugar a sobrepotenciales catódicos $\eta = (E - E_{M/M}^{n+}) < 0$, mientras que a potenciales $E > E_{M/M}^{n+}$, la fase del metal es termodinámicamente inestable y se disuelve a sobrepotenciales anódicos $\eta = (E - E_{M/M}^{n+}) > 0$. 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.

$$C_M^{n+} = C^+ \exp [(nF/RT) (E - E_{M/M}^{0n+})] \quad (1.4)$$

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.

Una curva de polarización típica que ilustra el comportamiento del depósito electroquímico de iones metálicos, se muestra en la figura 1.6. En ésta figura

muestra las tres zonas en el que la curva i vs E puede dividirse, cuando el potencial se lleva a valores más negativos.

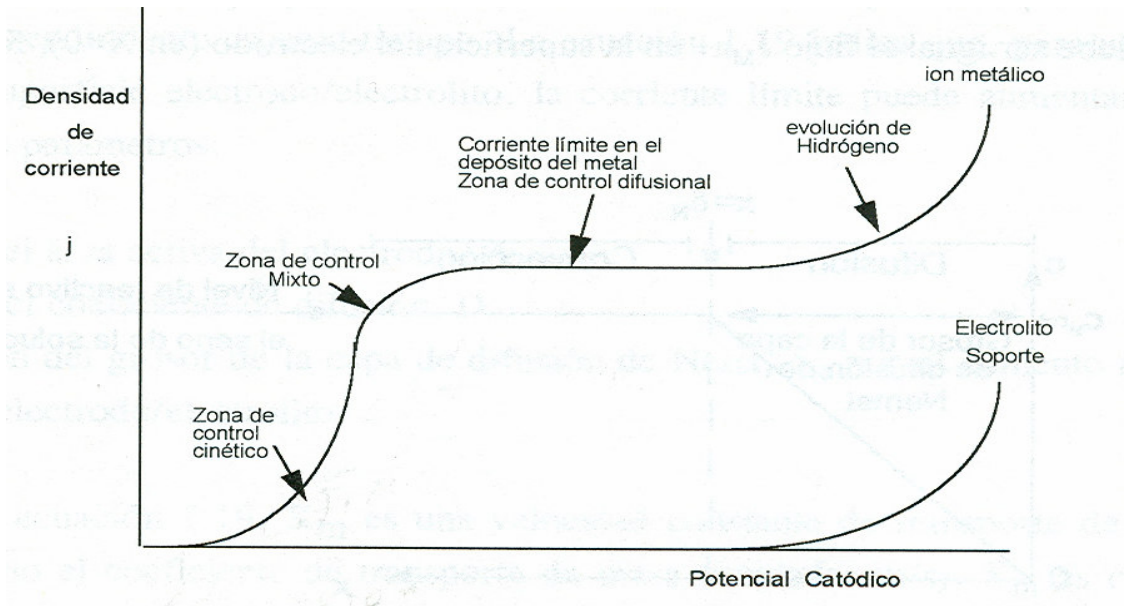


Figura 1.6 Curva de polarización típica en el depósito catódico de un metal.

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:

$$5J_0 < 0.05J_L$$

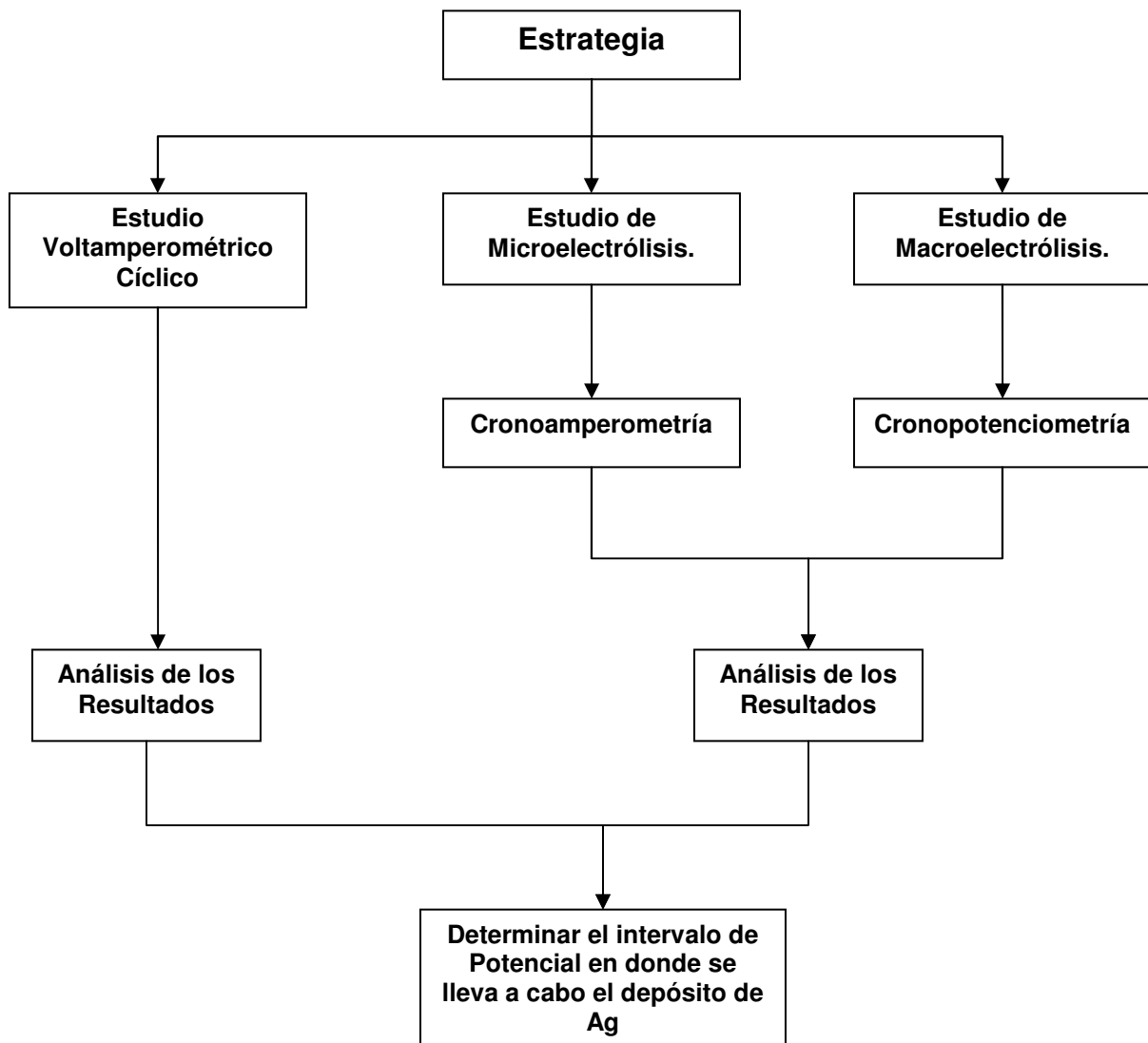
2. Región mixta. Si el potencial se hace más negativo ($E_1 - E_2$), la concentración de la superficie será mucho menor que en el resto de la solución y la influencia de la transferencia de masa en reacción será mayor. La grafica J vs E no será lineal. La región mixta comienza aproximadamente cuando:

$$J = 0.05J_L$$

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.

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El depósito electroquímico de metales preciosos como la plata en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica se clasifica como un proceso catódico a pesar de que los iones del metal son aniones. De esta manera el trabajo experimental desarrollado consistió en la estrategia plantada más adelante con el fin de estudiar y determinar las condiciones de potencial y/o corriente a imponer en el cátodo para llevar a cabo la recuperación de plata.



2.1.- MICROELECTRÓLISIS EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO PRENSA FP01-EP.

2.1.1.- Estrategia experimental.

1. Estudio de microelectrólisis utilizando la técnica voltamperométrica en una solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica para identificar, por una parte, las diferencias en las condiciones energéticas de la investigación fundamental del proceso electroquímico de recuperación de la plata [26] sobre electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza (certificado anexo E) respecto a las que se tiene en el reactor FP01-EP; y por otra, la influencia de las condiciones hidrodinámicas en el reactor para la recuperación de plata.
2. Determinar, a través del análisis de las respuestas voltamperométricas, el intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el depósito electroquímico selectivo de plata.

2.1.2.- Dispositivo experimental.

Para el estudio voltamperométrico, se utiliza un reactor electroquímico tipo prensa, con un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia). El reactor electroquímico denominado FP01-EP (figura 2.1) fue construido en el laboratorio de recubrimientos y corrosión de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. El compartimiento catódico y anódico no está separado por una membrana aniónica. La capacidad del reactor es de 280 ml. Como electrodos de trabajo se utilizaron A304, Ti y Ag de alta pureza, con un área geométrica de 64.3 cm^2 (figura 2.2 a), b) y c) respectivamente). Se utiliza un electrodo de referencia de sulfatos (ESS) y un contraelectrodo de Titanio (Figura 2.2 d)).

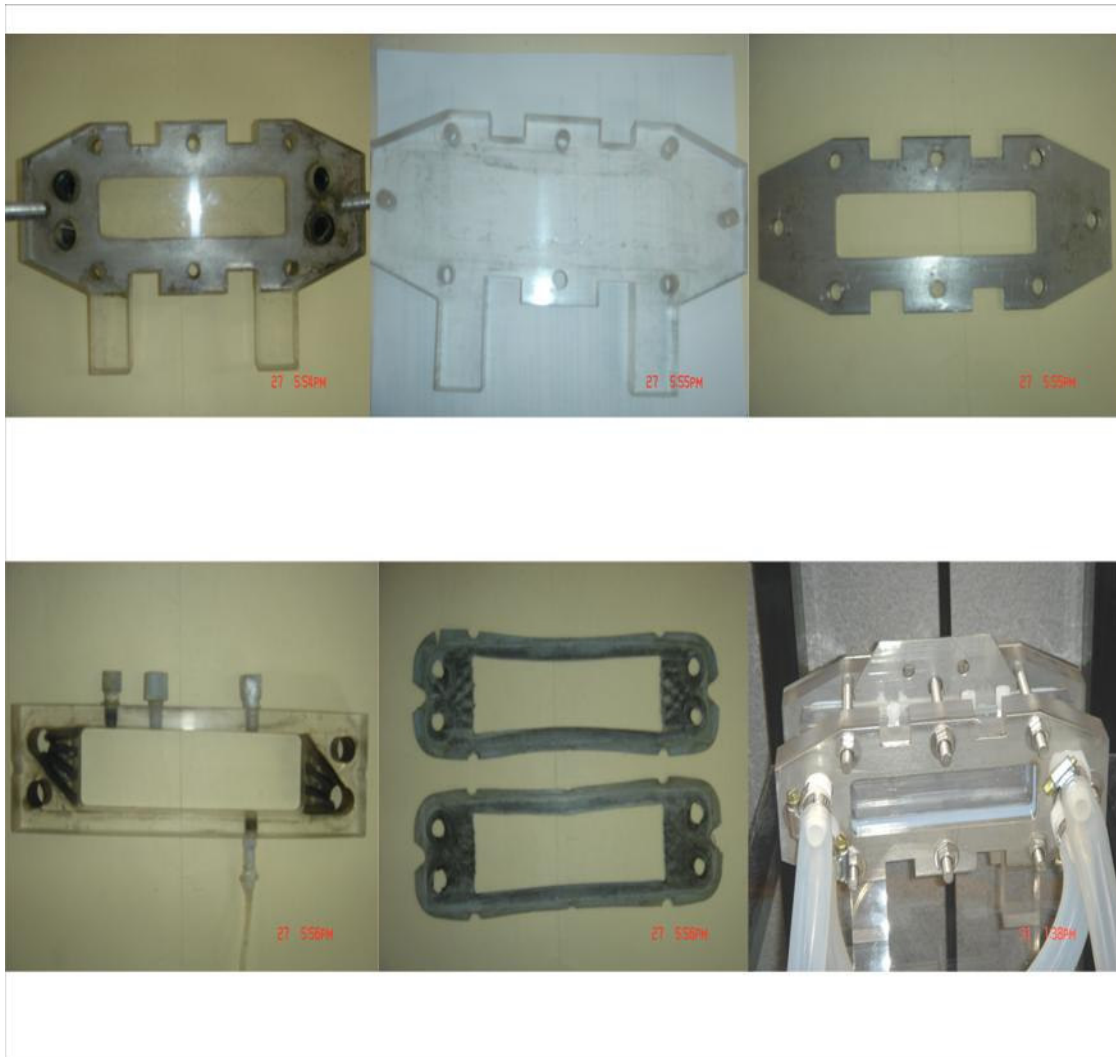


Figura 2.1. Partes del Reactor Electroquímico FP01-EP utilizado para realizar las microelectrólisis y macroelectrólisis a escala piloto.

Es importante mencionar que la utilización de membranas provoca inevitablemente caídas de potencial en la celda, es por ello que en este trabajo no se utilizaron ningún tipo de membranas en el reactor FP01-EP.

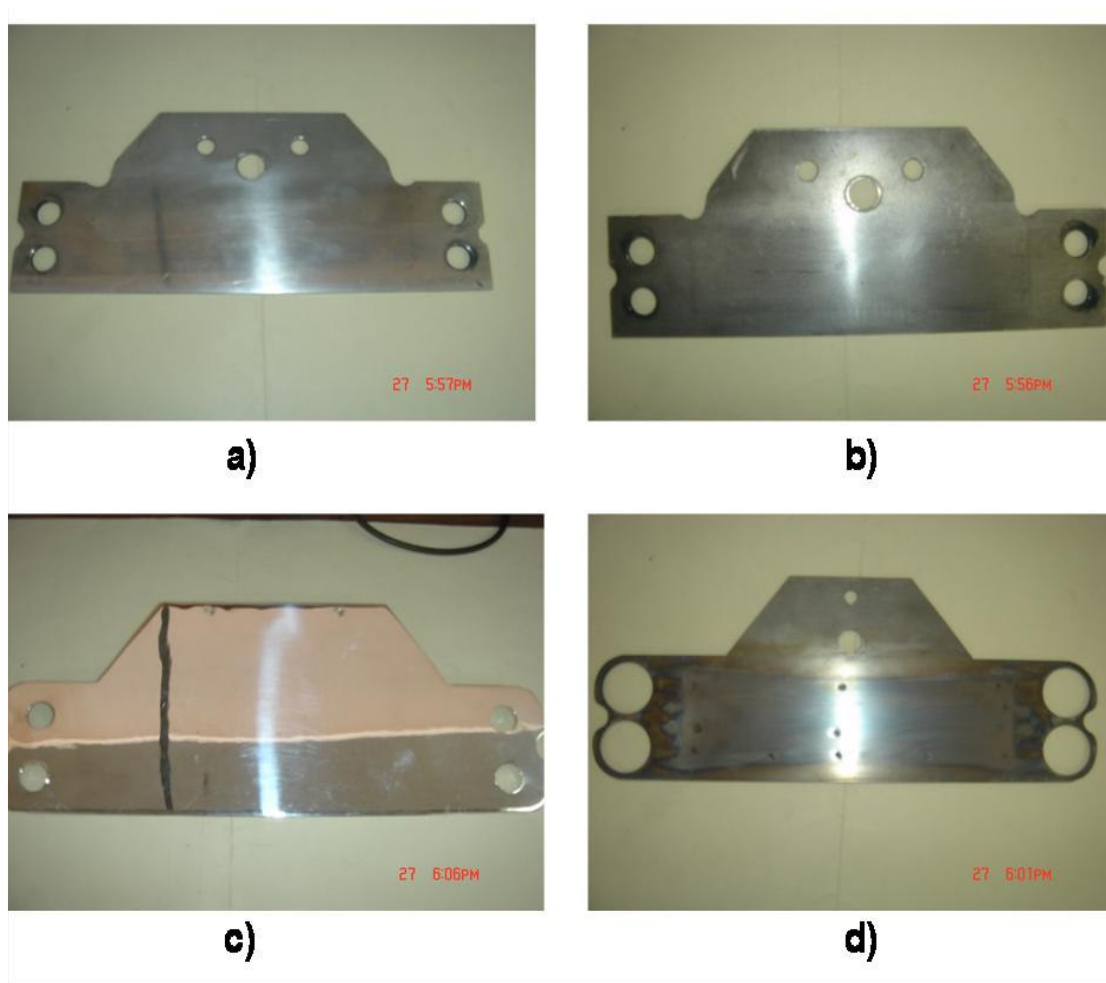


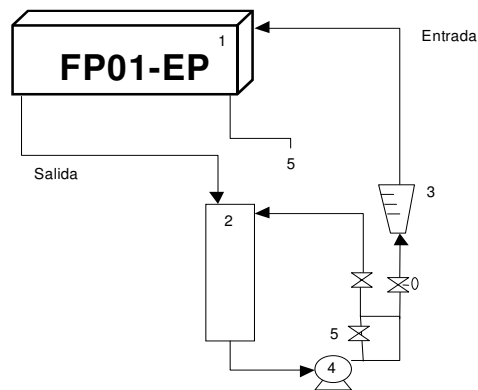
Figura 2.2. a) Electrodo de A304, b) Electrodo de Ti, c) Electrodo de Ag de alta pureza y d) Contraelectrodo de Ti. utilizados para realizar las Microelectrólisis y Macroelectrólisis a escala piloto

La solución utilizada para el estudio voltamperométrico de este trabajo fue:

Una solución $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ proveniente de los efluentes de los desechos de la industria Fotográfica y Radiográfica (EDFR).

Es importante mencionar que la solución no fue desoxigenada con nitrógeno debido a que a nivel industrial esto representa un costo grande. La solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria Fotográfica y Radiográfica fue suministrada por los laboratorios SEDICPA ubicado en la Cd. de Pachuca, Hgo.

Para el funcionamiento de este reactor electroquímico se diseñó y construyó un sistema hidráulico que permite trabajar la solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria Fotográfica y Radiográfica de forma segura (figuras 2.3 y 2.4). Se usó una bomba centrífuga marca Marathon Electric de 1 Hp de potencia para mantener la recirculación constante de la solución EDFR. En este trabajo el flujo volumétrico en el reactor FP01-EP se mantuvo constante en 7.5 Lmin^{-1} . También se generó una malla de madera para romper las burbujas dentro de los recipientes de la solución para tener menos turbulencia dentro del reactor FP01-EP, con un tamaño de 15 cm. de largo por 8 cm. de ancho y haciéndole perforaciones cada centímetro con un diámetro de $\frac{1}{4}$ de pulgada en un total de 130 perforaciones (figuras 2.5). Cabe destacar que este diseño dentro del recipiente permitió minimizar la espumación provocada por el flujo y las características de la solución. En la figura 2.5 se muestran las fotografías del diseño de la malla, así como la colocación dentro de los recipientes del reactor electroquímico FP01-EP.



- 1 Reactor Electroquímico FP01-EP, sin membrana
- 2 Contenedor de acrílico, capacidad 3 L (para solución electrolítica)
- 3 Flujómetro de 0 a 35 Lmin^{-1}
- 4 Bomba centrífuga de 1 HP
- 5 Puerto de muestreo

línea de circulación de la solución EDFR
 tubería de teflón de $1/2''$ (1 m)
 manguera Masterflex (teflón) de $1/2''$ (5 m)

Figura 2.3. Diagrama esquemático del sistema hidráulico

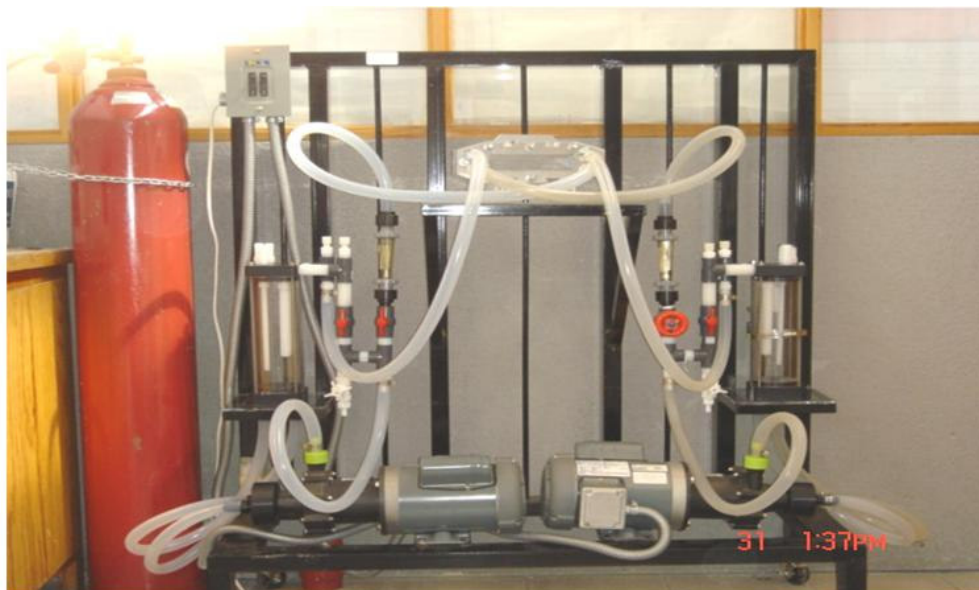


Figura 2.4. Sistema hidráulico: recipientes bombas y puertos de muestreo utilizados en la realización de la microelectrólisis y macroelectrólisis a escala piloto.



Figura 2.5. Red de madera para romper burbujas dentro de los recipientes del reactor electroquímico FP01-EP utilizado en la realización de la microelectrólisis y macroelectrólisis a escala piloto.

En la realización de microelectrólisis y macroelectrólisis se utilizó un potencióstato PARC 263A conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 10A. Las técnicas utilizadas en el PARC 263A, se manejan a través del software Power suite de la misma compañía (figura 2.6).



Figura 2.6. Equipo PARC 263A conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 10 A.

2.2.- MACROELECTRÓLISIS EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO PRENSA FP01-EP.

Con la información del estudio voltamperométrico de microelectrólisis en el reactor electroquímico FP01-EP, se procedió a realizar el estudio de macroelectrólisis a potencial y corriente controlada.

2.2.1.- Estrategia experimental

1. Estudio de macroelectrólisis a diferentes potenciales, a partir de los resultados obtenidos en el análisis del proceso catódico por voltamperometría, con la finalidad de determinar si se lleva a cabo el depósito selectivo de plata en los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza.

2. Estudio de macroelectrólisis a corriente controlada en un tiempo de 16 min con la finalidad de establecer de manera más acotada el intervalo de corriente del depósito selectivo de plata en el reactor FP01-EP sobre A304, Ti y Ag de alta pureza.
3. Determinar, a través del análisis de las respuestas cronopotenciométricas, el intervalo de corriente en el cual se lleva a cabo el depósito electroquímico selectivo de plata.
4. Estudio de macroelectrólisis a corriente controlada (en donde se tiene sólo la reducción de plata) de 54 minutos con la finalidad de determinar el porcentaje de recuperación de plata en el reactor electroquímico FP01-EP e identificar el material más adecuado para llevar a cabo el depósito selectivo de plata en el reactor.
5. Verificar el depósito obtenido en los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX) para garantizar la recuperación selectiva de plata sobre estas superficies.

2.2.2.- Desarrollo experimental

El proceso de macroelectrólisis del depósito de la especie electroactiva de Ag(I) a potencial controlado se llevó a cabo en el reactor FP01-EP para la solución EDFR, suponiendo que el potencial de reducción de cada metal es determinante en la selectividad y pureza del producto. Conociendo los intervalos de potencial de la reducción de la plata, se impusieron diferentes potenciales en el intervalo de -840 a -910 mV, -835 a 915 mV y -760 A 850 mV sobre los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, respectivamente. El flujo volumétrico para la solución EDFR en el reactor fue de 7.5 Lmin^{-1} .

El proceso de macroelectrólisis del depósito de la especie electroactiva de Ag a corriente controlada se llevó a cabo en el reactor FP01-EP para la solución EDFR, conociendo que al fijar la corriente se fija la velocidad de transformación de la reducción del metal en estudio. Se impusieron los intervalos de corriente de: -0.05 a -0.15 A, -0.05 a -0.15 A y -0.02 a -0.10 A, para los electrodos de A304, Ti y Ag, respectivamente, durante un tiempo de macroelectrólisis de 16 minutos. El flujo volumétrico para la solución EDFR fue de 7.5 Lmin^{-1} . (Sección 3.3.2).

El estudio de macroelectrólisis a corriente controlada para tiempos de 54 minutos. Las corrientes impuestas fueron de -0.09 A, -0.08 A y -0.05 A para los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, respectivamente. La velocidad del flujo volumétrico para la solución EDFR fue de 7.5 Lmin^{-1} .

El cambio de concentración total de Ag de las muestras sustraídas del compartimiento catódico (de 2 ml) a intervalos de tiempo regulares, fue evaluado utilizando de Espectrometría de Absorción Atómica marca Perkin Elmer de la solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria Fotográfica y Radiográfica (En el anexo A se explica el procedimiento analítico utilizado en este trabajo). La concentración normalizada de Ag reportados en este trabajo, tiene el ajuste del volumen de las muestras tomadas del compartimiento catódico.

El estudio de la morfología del depósito de plata obtenido después de realizar las macroelectrólisis cuando se impone una corriente de -0.09 A, -0.08 A y -0.05 A para los electrodos de A304, Ti y Ag, respectivamente, se realizó usando un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-6300. Las imágenes se realizaron usando electrones secundarios a 20 kV. La caracterización del depósito de plata adherido a las superficies de los electrodos en estudio fue obtenida por un difractómetro de Rayos X Phillips X'pert (sección 3.5).

CAPÍTULO 3 MICROELECTRÓLISIS Y MACROELECTROLISIS EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO PRENSA FP01-EP.

3.1 ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS

En el estudio previo [26] se mencionó que es posible efectuar un depósito selectivo de plata proveniente de soluciones de desecho de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica, sobre acero inoxidable A304, Ti y Ag, que son materiales de interés para uso industrial. Con esta información se puede plantear el traslado de las condiciones energéticas al reactor electroquímico FP1-EP, mediante estudios de Microelectrólisis en este reactor. En esta sección se van a comparar los resultados del estudio voltamperométrico a nivel laboratorio [26] y a nivel escala piloto.

3.1.1. Estudio voltamperométrico de las soluciones provenientes de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica.

Las curvas voltamperométricas aportan una primera información acerca de los procesos 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.

Los estudios realizados de microelectrólisis con técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas (la descripción de estas técnicas se encuentran en el anexo B y C) que anteceden a esta investigación [26] determinaron el intervalo de potencial y corriente donde se realiza el depósito selectivo de plata en diferentes sustratos utilizados como cátodos. Además de determinar que las condiciones hidrodinámicas de la solución juegan un papel importante en el

proceso de recuperación de la plata proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica (solución EDFR).

Ante lo expuesto en el párrafo anterior, se hace necesario realizar un estudio de microelectrólisis en el reactor electroquímico tipo prensa denominado FP01-EP para determinar la influencia que tienen las condiciones hidrodinámicas en la recuperación de plata. El estudio de microelectrólisis en el reactor FP01-EP se lleva a cabo realizando voltamperometrías sobre los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza y se comparó con los resultados de microelectrólisis a nivel laboratorio del estudio previo.

3.1.2 Depósito de Ag sobre los diferentes electrodos en estudio.

Las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 presentan la comparación voltamperométrica de la solución de EDFR en estado de difusión estacionario: a nivel laboratorio (curva a, trabajo previo [26] y a nivel escala piloto (curva b) a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} sobre los sustratos de A304, Ti y Ag de alta pureza. La literatura ha mostrado que este tipo de sustratos son eficientes en la recuperación selectiva de plata y otros iones metálicos, además de que son utilizados en aplicaciones industriales [15, 16, 22]. De manera cuantitativa, los procesos de reducción se miden a través del potencial necesario para que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de -1 mA cm^{-2} ($E_{-1\text{mAcm}^{-2}}$); en cada estudio este potencial se utiliza como parámetro de comparación. Es importante mencionar que la densidad de corriente -1 mAcm^{-2} fue elegida por que esta cruza todas las curvas voltamperométricas, de la solución EDFR utilizada en este trabajo.

3.1.3. Depósito de Ag sobre la superficie de A304.

La figura (3.1) muestra la comparación voltamperométrica obtenida sobre un electrodo de A304 de la solución EDFR a escala laboratorio y la obtenida en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP a escala piloto.

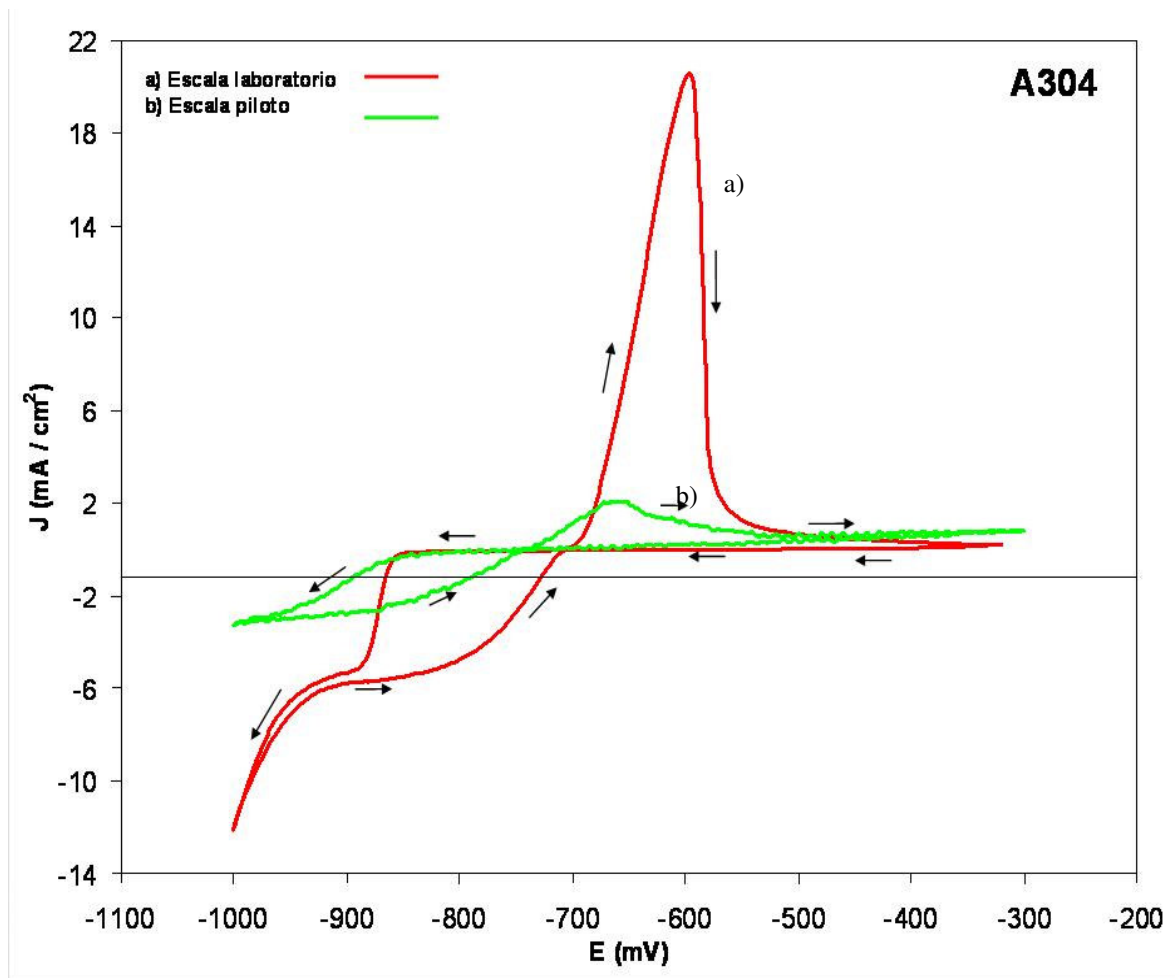


Figura 3.1. Voltamperograma en estado de difusión estacionario del depósito de plata sobre un electrodo de A304 (Área de 64.3 cm^2) en una solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica: a) trabajo previo y, b) este trabajo. Velocidad de barrido de 20 mV seg^{-1} .

En la curva a) correspondiente a la solución EDFR a escala laboratorio del trabajo previo [26]; se observó que los procesos de reducción y oxidación de plata se encuentran en el intervalo de -850mV a -950mV (fig. 3.1a) y de -690mV a -560mV (fig. 3.1a) respectivamente. También se observó que en el barrido inverso

en la reducción todos los potenciales de depósito tienen una densidad de corriente más negativa para un mismo potencial. Este comportamiento se le atribuyó a que la reducción de plata se está llevando a cabo ahora sobre una superficie de plata. Además, se observó un desplazamiento en el proceso de oxidación hacia potenciales más positivos cuando se agita la solución respecto a cuando no se agita (curva no presentada en este trabajo), atribuido a una mayor cantidad de Ag depositada en la superficie de A304 durante el barrido directo. Finalmente, se apreció que las densidades de corriente de reducción y oxidación son mayores, debidos al aumento de la transferencia de masa causada por la agitación de la solución respecto a la solución EDFR sin agitar (curva no presentada en este trabajo).

En la respuesta voltamperométrica de la curva b se observa un proceso de reducción que empieza a partir del potencial -840 mV (fig. 3.1b) y otro de oxidación en el intervalo de potencial -708 mV a -576 mV (fig. 3.1b), estos procesos pueden ser atribuidos al depósito y disolución de la plata, respectivamente. Esta atribución se da ya que se encuentran en intervalos similares a los observados en el estudio previo [26] (curva a y b respectivamente). Además, se observa un desplazamiento en el proceso de reducción hacia potenciales más negativos ($E_{-1\text{mAcm}^{-2}} = -890 \text{ mV}$, fig. 3.1 curva b) con respecto a la solución EDFR a escala laboratorio ($E_{-1\text{mAcm}^{-2}} = -863 \text{ mV}$, fig. 3.1 curva a) y un desplazamiento hacia potenciales menos positivos del proceso de oxidación. También se aprecia una considerable disminución de densidad de corriente del proceso de reducción y el pico de oxidación cuyo comportamiento se discutirá al final de este párrafo. Por otra parte, se observa que en el barrido inverso de reducción en la curva (fig. 3.1b), para todos los potenciales de depósito, se tiene una densidad de corriente más negativa para un mismo potencial. Esta tendencia es característica de la depositación de un metal sobre una superficie de diferente naturaleza. El comportamiento de la respuesta voltamperométrica del desplazamiento del proceso de reducción y la disminución de la densidad de corriente en el pico de oxidación (fig. 3.1 curva b), puede ser atribuido a que las

condiciones hidrodinámicas de la solución EDFR en el reactor son diferentes, dando lugar a que la reducción del medio se desplace a potenciales menos negativos afectando la cantidad de plata recuperada.

3.1.4. Depósito de Ag sobre la superficie de Ti.

La figura (3.2) muestra la comparación voltamperométrica, obtenida sobre un electrodo de Ti, de la solución EDFR a escala laboratorio y en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP a escala piloto.

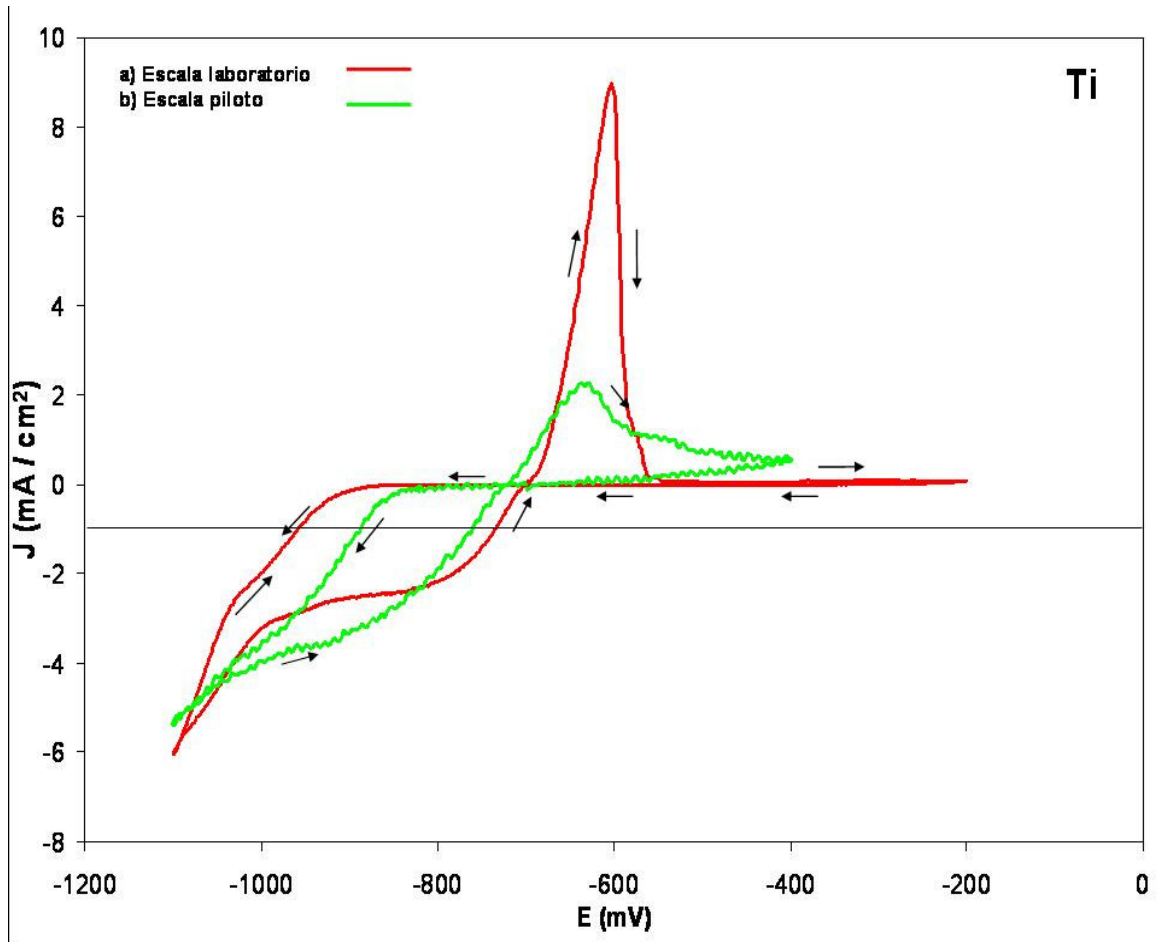


Figura. 3.2. Voltamperograma en estado estacionario del depósito de plata sobre un electrodo de Ti (Área de 64.3 cm^2) en una solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica: a) solución de Ag proveniente de la solución EDFR a escala laboratorio y b) solución de Ag proveniente de la solución EDFR a escala piloto. Velocidad de barrido de 20 mV seg^{-1} .

En la respuesta voltamperométrica de la solución EDFR a escala laboratorio fig. 3.2 curva a), se apreció que el proceso de reducción de la Ag^+ inicia a un potencial de -900 mV y termina en -1030 mV fig. 3.2 curva a), mientras que su correspondiente proceso de oxidación se encuentra en el intervalo de -700 mV a -560 mV fig. 3.2 curva a). Además, en el barrido inverso se puede apreciar que a potenciales menos negativos que -1088mV se tiene que las densidades de corriente de reducción toman valores más negativos para un mismo potencial.

En la figura 3.2 se observa que para la curva (b) correspondiente a la solución EDFR a escala piloto se presenta un proceso de reducción que empieza a partir de potencial de -760 mV fig. 3.2 curva b) y un proceso de oxidación que se encuentra en el intervalo de potencial de -710 mV a -577 mV fig. 3.2 curva b), nuevamente estos procesos son atribuidos al depósito y disolución de la plata sobre la superficie de titanio. También se tiene un desplazamiento en el proceso de reducción hacia potenciales menos negativos ($E_{-1\text{mAcm}^{-2}} = -892$ mV, curva b) con respecto a la solución EDFR a escala laboratorio ($E_{-1\text{mAcm}^{-2}} = -952$ mV, curva a); El desplazamiento antes mencionado puede ser atribuido a que se está reduciendo además de la Ag^+ , el medio. En el barrido inverso de reducción (Fig. 3.2 curva b) se observa que la densidad de corriente toma valores más negativos para un mismo potencial, a potenciales menos negativos que -1049 mV. Por otra parte, se observa que el proceso de oxidación se encuentra desplazado a potenciales menos positivos y una disminución en la densidad de corriente del proceso de oxidación con respecto a la solución EDFR a escala piloto (fig. 3.2 curva a). Este comportamiento es similar al observado en la respuesta voltamperométrica sobre el sustrato de A304 y es atribuido nuevamente a que la reducción del medio se esta lleva a cabo a potenciales menos negativos.

3.1.5. Depósito de Ag sobre la superficie de Ag de alta pureza.

La figura (3.3) muestra la comparación voltamperométrica obtenida sobre un electrodo de Ag de la solución EDFR a escala laboratorio y en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP a escala piloto.

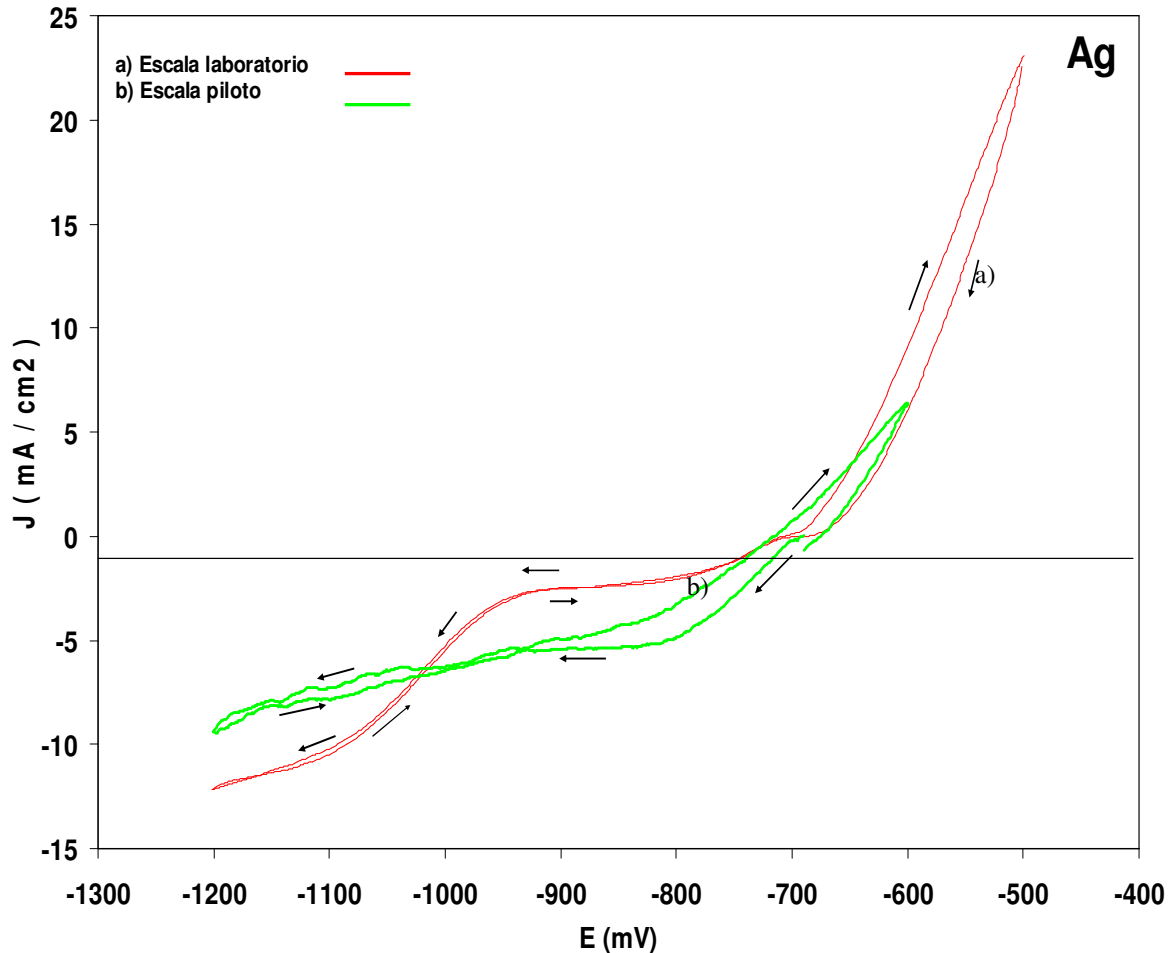


Figura 3.3. Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Plata de alta pureza (Área de 64.3 cm^2) en una solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica: a) solución de Ag proveniente de la solución EDFR a escala laboratorio y b) solución de Ag proveniente de la solución EDFR a escala piloto. Velocidad de barrido de 20 mV seg.^{-1} .

En la figura 3.3 curva a) correspondiente a la solución EDFR a escala laboratorio se presentan dos procesos de reducción, el primero debido al depósito de la Ag en el intervalo de potencial de -680 mV a -950 mV fig. 3.3 curva a), y el segundo proceso se atribuyó a la reducción del medio en el intervalo de potencial

de -970 mV a -1100 mV fig. 3.3 curva a). En el barrido inverso sólo se presenta un aumento considerable en la densidad de corriente de la disolución de la Ag a partir de un potencial de -670 mV fig. 3.3 curva a). También, se observó un desplazamiento de los procesos de reducción y oxidación del depósito y disolución de la plata hacia potenciales más positivos respecto a la solución EDFR sin agitar, a escala laboratorio (curva no presentada), así como un aumento en las densidades de corriente de 3.77 veces para el proceso de reducción y de 1.79 veces para el proceso de oxidación. Este comportamiento se le atribuyó a un aumento en el transporte de masa de las especies iónicas presentes en la solución.

Es importante mencionar que en este trabajo de investigación no se presenta un voltamperograma a un potencial más positivo, ya que representaría únicamente la disolución del electrodo.

En la curva (b) de la figura 3.3 correspondiente a la solución EDFR a escala piloto, se observa un proceso de reducción, debido al depósito de Ag que se lleva a cabo en un intervalo de potencial de -705 mV a -923 mV fig. 3.3 curva b) y también otro proceso de reducción, que se le atribuye a la reducción del medio que empieza a partir de un potencial de -926 mV. Además, se aprecia un desplazamiento en el proceso de reducción hacia potenciales menos negativos ($E_{-1mAcm}^{-2} = -738$ mV, fig. 3.3 curva b) con respecto a la solución EDFR a escala laboratorio ($E_{-1mAcm}^{-2} = -744$ mV, fig. 3.3 curva a). Por otra parte, en el barrido inverso de reducción (Fig. 3.3 curva b) se observa que a potenciales menos negativos de -1195 mV se tiene que las densidades de corriente toman valores menos negativos para un mismo potencial. Finalmente, se tiene un desplazamiento hacia potenciales menos positivos del proceso de oxidación y una disminución en la densidad de corriente de disolución de la plata depositada en el barrido directo con respecto a la solución EDFR a escala laboratorio. Este comportamiento al igual que en los electrodos de A304 y Ti es atribuida a que las

condiciones hidrodinámicas en el reactor FP01-EP son diferentes, de manera que la reducción del medio se está llevando a cabo a potenciales menos negativos y afecta el proceso de recuperación de plata.

3.2 Parámetros electrocinéticos para el depósito de Ag^+ utilizando técnicas voltamperométricas.

Los datos arrojados por el estudio voltamperométrico, tales como el intervalo de potencial y sobrepotencial de cristalización para el depósito de Ag proveniente de las soluciones de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica (EDFR) de las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 curvas a y b, en estado de difusión estacionario son mostrados en la tabla 3.1

La tabla 3.1 muestra el intervalo de potencial donde se genera el depósito de plata para la solución EDFR a escala laboratorio (trabajo previo) y para la solución EDFR a escala piloto en estado de difusión no estacionario el cual es diferente para los tres sustratos en estudio (Ti, A304 y Ag). En la tabla 3.1 también se aprecia que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de la Ag^+ proveniente de la solución EDFR a escala laboratorio es más negativo que el intervalo de potencial de la solución DSFR a escala piloto, sobre los sustratos A304 y Ti; mientras que para el electrodo de Ag es menos negativo.

En esta misma tabla se observa también que las densidades de corriente máximas de reducción de la solución EDFR a escala laboratorio presentan valores más negativos para los electrodos de A304 y Ti con respecto a la solución EDFR a escala piloto; mientras que para el electrodo de Ag las densidades de corriente máximas de reducción son menores. Por otra parte, en la tabla también se presentan los sobrepotenciales de cristalización que se requieren para llevar a cabo el depósito de plata proveniente de la solución EDFR sobre los electrodos de A304, Ti y Ag. En esta tabla se aprecia que los sobrepotenciales de cristalización para el depósito de plata sobre los 3 electrodos en estudio a nivel escala piloto

son menores que los que se tiene a nivel laboratorio, También se puede observar que los materiales que requieren menos energía para llevar a cabo el depósito de los iones Ag^+ en la solución EDFR en el reactor FE01-EP son: el electrodo de Ag, seguidos del electrodo de Ti y finalmente del electrodo de A304.

Tabla 3.1. Intervalos de potencial, sobrepotenciales de cristalización y densidades de corriente máximas de reducción donde se lleva a cabo el depósito de plata: a) solución EDFR a nivel laboratorio y b) solución EDFR a escala piloto; cuando se utilizan la técnica de voltamperometría en estado de difusión estacionaria sobre los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza.

Sustrato	Solución EDFR nivel laboratorio.			Solución EDFR nivel escala piloto.		
	E vs. ESS/mV		j mAcm ⁻² máxima de reducción	E vs. ESS/mV		j mAcm ⁻² máxima de reducción
	Potencial	Sobre potencial		Potencial	Sobre potencial	
A304	-850 a -940	-190	-2.9	-755 a -850	-145	-0.27
Ti	-880 a -1020	-420	-1.43	-760 a -840	-140	-0.12
Ag de alta pureza	-690 a -950	-10	-0.92	-705 a -923	0	-5.50

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que el material que requiere menos energía para llevar a cabo el depósito de los iones Ag^+ de la solución EDFR a escala piloto es el electrodo de Ag de alta pureza, seguido del electrodo de Ti y finalmente el electrodo de A304 en base al sobrepotencial. Mientras que basándose en la densidad de corriente es la Ag, seguido del A304 y finalmente el Ti; debido a que se tiene mayor especie electroactiva de plata transformada. Resultando el mejor material el electrodo Ag de alta pureza debido a que en él se tiene una mayor transformación y se requiere de un sobrepotencial mínimo para llevar a cabo el proceso de reducción de la plata. Sin embargo, el desplazamiento de la reducción del medio a potenciales menos negativos puede dar como resultado que el electrodo de Ag no sea el más indicado para realizar el depósito selectivo de plata, como se verá en la sección 3.3 de este capítulo.

Es importante mencionar que los resultados de esta investigación en los electrodos difieren a los observados en el trabajo a nivel laboratorio, donde se

realiza el depósito de plata proveniente de los efluentes de la industria fotográfica [26] ya que las condiciones hidrodinámicas de la solución EDFR en el reactor juega un papel muy importante en el estudio electrocinético de la depositación de iones metálicos, dando lugar a que la reducción de la plata y del medio se desplace a potenciales menos negativos afectando la cantidad de plata recuperada. Es por ello que las condiciones hidrodinámicas de la solución se deberán de tomar en cuenta cuando se realice el depósito masivo de Ag proveniente de la solución EDFR en el reactor FP01-EP.

La información electroquímica obtenida hasta este momento mostró que es necesario realizar un estudio electrocinético de macroelectrólisis para determinar el intervalo de potencial y/o corriente donde se lleva a cabo el depósito de la Ag; ya que la superficie utilizada como electrodo y las condiciones hidrodinámicas, tienen un papel importante en la determinación de las condiciones energéticas a imponer en un proceso electroquímico para llevar a cabo la recuperación de plata.

3.3 ESTUDIO DE MACROELECTRÓLISIS.

En la sección 3.1 se abordó el estudio de microelectrólisis de depósito de plata en medios tiosulfatos sobre sustratos de Ti, A304 y Ag de alta pureza. Observándose que el potencial de reducción de este metal puede determinar la selectividad y pureza del producto final (depósito simultáneo de plata y el medio), por lo que la presencia de tiosulfato (medio) no interfiere en la reducción de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Con la información hasta aquí obtenida es posible plantear el estudio electrocinético de macroelectrólisis del depósito de Ag proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica. Los estudios de macroelectrólisis se refieren a la relación que existe entre el área superficial del electrodo y la concentración de las especies electroactivas presentes en la disolución electrolítica; donde la relación de área del electrodo/concentración de la especie electroactiva, es grande. Está relación grande da origen a que las

perturbaciones en la interfase cambien la concentración de la solución de tal manera que se tiene una disminución considerable de la especie electroactiva para este caso es la disminución de la $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ al llevarse a cabo el proceso electroquímico.

Es importante mencionar que en esta sección se realiza el estudio preliminar de macroelectrólisis en el reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP a través de los resultados encontrados en el estudio de microelectrólisis de la recuperación de plata proveniente de la solución EDFR.

El estudio preliminar de esta unidad de proceso se lleva a cabo variando los siguientes parámetros:

- ◆ El potencial catódico impuesto sobre electrodos de Ti, A304 y Ag de alta pureza. La finalidad de este estudio es trasladar las condiciones energéticas del proceso de reducción de plata al reactor FP01-EP, tomando en cuenta los resultados de la sección 3.1.
- ◆ La corriente catódica impuesta sobre electrodos de Ti, A304 y Ag de alta pureza. De esta forma se pretende establecer la diferencia que existe en el depósito de plata cuando se impone un potencial catódico o una corriente en el reactor FP01-EP; así como determinar el porcentaje de recuperación de plata.

3.3.1. Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado.

En la sección 3.1 se establecieron los intervalos de potencial del depósito electroquímico de plata sobre electrodos de Ti, A304 y Ag de alta pureza. La macroelectrólisis se efectuó a potencial controlado en el intervalo de -840 a -910 mV, -835 a -915 mV y -760 a -850 mV, sobre electrodos de Ti, A304 y Ag de alta

pureza respectivamente a una velocidad de flujo lineal del electrolito de 7.5 Lmin^{-1} . Es importante mencionar que estos intervalos caen dentro de los potenciales que se impusieron en el estudio previo que permitieron verificar el depósito selectivo de plata [26].

Los resultados del traslado de las condiciones energéticas del proceso de microelectrólisis del depósito de Ag proveniente de la solución EDFR al reactor electroquímico FP01-EP sobre los sustratos de Ti, A304 y Ag de alta pureza se muestran en la tabla 3.2.

En la tabla 3.2, se aprecia que en el electrodo de A304 conforme el potencial se hace más negativo se tiene una disminución en el tiempo de macroelectrólisis. En el electrodo de Ti se observa que al igual que en el A304 conforme el potencial se hace más negativo también existe una disminución en los tiempos de electrolisis. Finalmente el electrodo de plata presenta la misma tendencia en la disminución de tiempos de electrólisis a la observada en los electrodos Ti y A304. Este comportamiento puede ser atribuido a que se tiene una velocidad de depositación grande de plata que modifica las condiciones energéticas de las superficies de Ti, A304 y Ag de alta pureza, lo que puede ocasionar que la plata depositada en estas superficies desplace la reducción del medio a potenciales menos negativos. Un alto incremento de área, debida a los probables productos del proceso de reducción de plata sobre los materiales en estudio y la probable reducción del medio dan lugar a que haya un sobrepotencial en el potenciostato que termina el proceso de macroelectrólisis antes del tiempo planeado.

Tabla 3.2 Intervalos de potencial impuestos en las macroelectrólisis a potencial controlado, y sus corrientes correspondientes de reducción donde se lleva a cabo el depósito de plata en la solución EDFR a escala piloto; sobre los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza.

Electrodo	E (mV) de los Voltamperogramas	i (mA) de reducción de los Voltamperogramas	Tiempo de Macroelectrólisis (min)
A304	-840	-8	20
	-850	-15.5	18
	-860	-24	15
	-870	-32	12
	-880	-50	9
	-890	-70	6
	-900	-88	6
Titanio	-910	-110	6
	-835	-13	20
	-845	-14.6	18
	-855	-26	14
	-875	-73	11
	-890	-70	9
	-900	-90	7
Plata de alta pureza	-915	-117	5
	-760	-218	13
	-840	-342	10
	-850	-344	8

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran las superficies de los electrodos de A304, Ti y Ag después de realizar los estudios de macroelectrólisis a potencial controlado (cronoamperometría) para dos potenciales impuestos en los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza.



Figura 3.4. Depósito obtenido sobre un electrodo de A304 después de hacer una macroelectrólisis a potencial controlado de: -840 mV para la figura 3.4a y -910 mV para la figura 3.4b en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica.

En las figuras 3.4 a), 3.5 a) y 3.6 a) se observa que para tiempos de macroelectrólisis pequeños se tiene una recuperación de plata significativa sobre la superficie de los electrodos de A304, Ti y Ag, lo cual confirma lo expuesto anteriormente de que se tiene una velocidad de transformación grande del proceso de depósito de Ag. Por otra parte, al cambiar el potencial a valores más catódicos se aprecia que la plata depositada está modificando la superficie de los tres electrodos en estudio (figuras 3.4 b), 3.5 b) y 3.6 b)) dando lugar a que la reducción del medio se lleve a cabo a potenciales menos negativos y a tener un sobre potencial en el potenciostato. La atribución de la reducción del tiosulfato se hace evidente al observarse que en el depósito de plata de las superficies en estudio se tiene una apariencia oscura (figuras 3.4 b), 3.5 b) y 3.6 b).

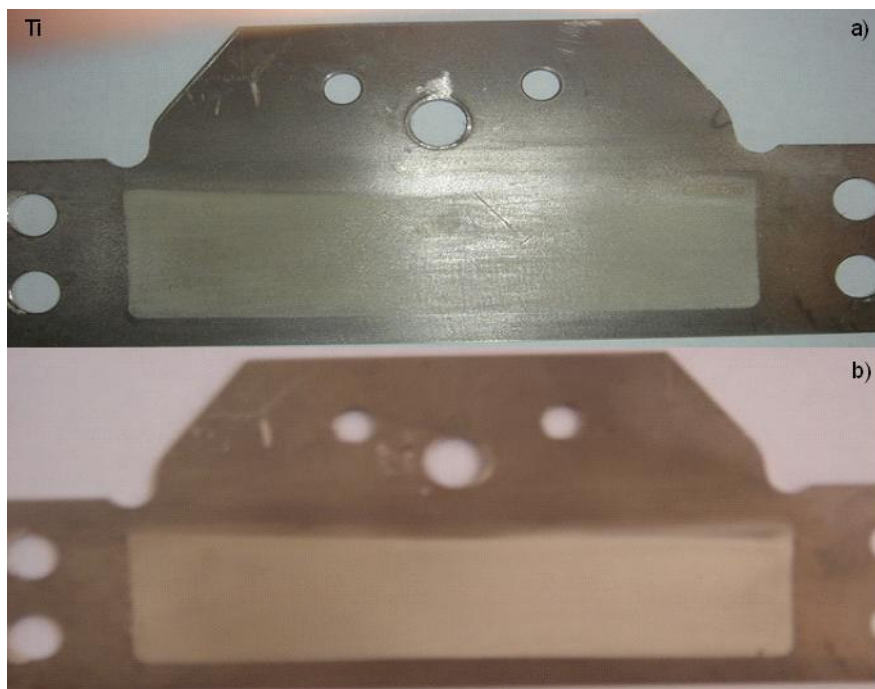


Figura 3.5. Depósito obtenido sobre un electrodo de Ti después de hacer una macroelectrólisis a potencial controlado de: -835 mV para la Fig. 3.5a) y -915 mV para la fig.3.5b) en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica.

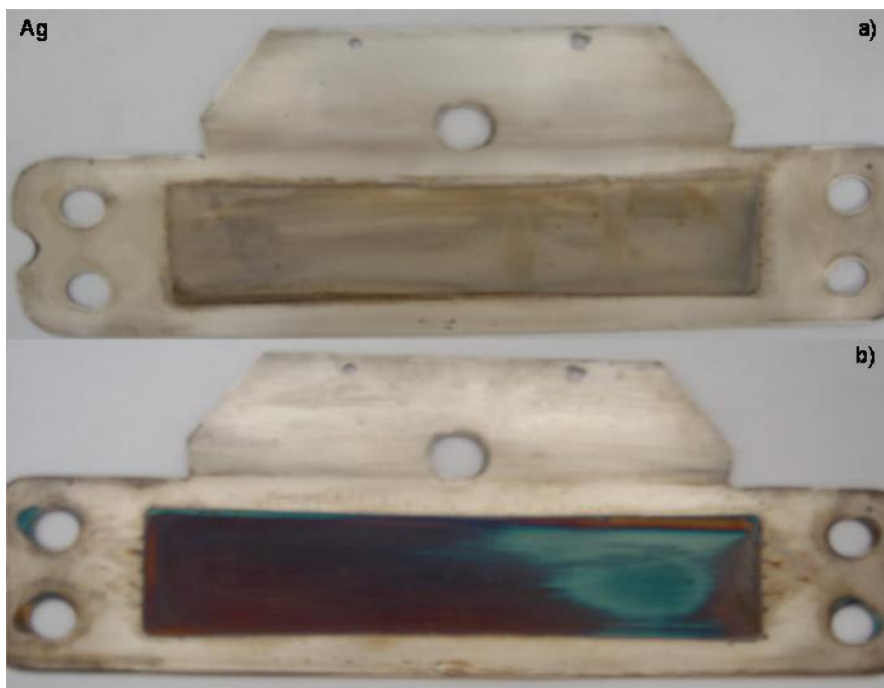


Figura 3.6. Depósito obtenido sobre un electrodo de Ag después de hacer la macroelectrólisis a potencial controlado de: -760 mV para la fig. 3.6a) y -850 mV para la fig.3.6b) en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica.

Los resultados de macroelectrólisis mostraron que no se tienen tiempos constantes de macroelectrólisis que permitan observar una tendencia en la variación del porcentaje de recuperación de plata en el reactor FP01-EP al cambiar el potencial. Es por ello que se fijó la velocidad de transformación del $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (estudio de macroelectrólisis a corriente controlada), utilizando para ello un intervalo de corrientes menores a los reportados en la tabla 3.2.

3.3.2 Estudio de Macroelectrólisis a corriente controlada.

A nivel industrial es más fácil imponer una corriente que un potencial, es por ello que la realización de un estudio de macroelectrólisis a corriente controlada permitir establecer la diferencia que existe en la recuperación de Ag con respecto a cuando se impone un potencial. Si, aunado a esto, se tiene la limitante en el potencióstato de que no se permite la realización de una macroelectrólisis a potencial controlado, la macroelectrólisis a corriente controlada (estudio cronopotenciométrico) es una alternativa viable para la caracterización del reactor.

Las macroelectrólisis a corriente controlada se realizaron en los intervalos de -0.05 a -0.15 A, -0.05 a -0.15 A y -0.02 a -0.10 A para los electrodos de Ti, A304 y Ag de alta pureza, respectivamente, a una velocidad lineal de flujo de 7.5 Lmin^{-1} y a un tiempo de 16 minutos. Estas corrientes fueron obtenidas a partir del estudio voltamperométrico de la sección 3.2. La variación de la concentración de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ durante la macroelectrólisis de la solución EDFR del reactor electroquímico, se determinó por absorción atómica.

3.3.3 Estudio cronopotenciométrico en estado de difusión no estacionario de las soluciones EDFR.

Cronopotenciometría.

La Cronopotenciometría es una técnica galvanostática, en la que se hace pasar una corriente constante a través del electrodo de trabajo y se registra el cambio del potencial con respecto al tiempo; la descripción más detallada de esta técnica se explica en el anexo D.

Los resultados obtenidos por esta técnica, para el depósito de Ag sobre Ti, A304 y Ag de alta pureza se presentan a continuación.

3.3.3.1 Cronopotenciogramas en estado de difusión no estacionario para Ag/A304.

En la figura 3.7 se muestran los transitorios galvanostáticos sobre un electrodo de A304 en el intervalo de corriente de -0.06 a -0.15 A.

En la figura 3.7 se observa, que conforme la corriente toma valores más catódicos el potencial toma valores más negativos para todo el tiempo de macroelectrólisis. Por otra parte, se tiene que en todo el intervalo de corriente los potenciales presentan prácticamente la misma pendiente, lo cual indica que la especie electroactiva de Ag de la superficie no se ha terminado, debido a la alta concentración de esta en la solución EDFR. También se aprecia que en el intervalo de corrientes de -0.07 a -0.09 A, el potencial es prácticamente el mismo hasta un tiempo de 14 minutos. Después de la corriente de -0.09 A, el potencial cambia. Este incremento en la corriente puede ser atribuido a que el depósito de plata ya no se está realizando en la superficie de A304 sino sobre la plata

depositada. Finalmente a una corriente de -0.11 A se observa un incremento más en el potencial, el cual puede ser atribuido a que se está realizando, además de la reducción de la plata, la reducción del medio.

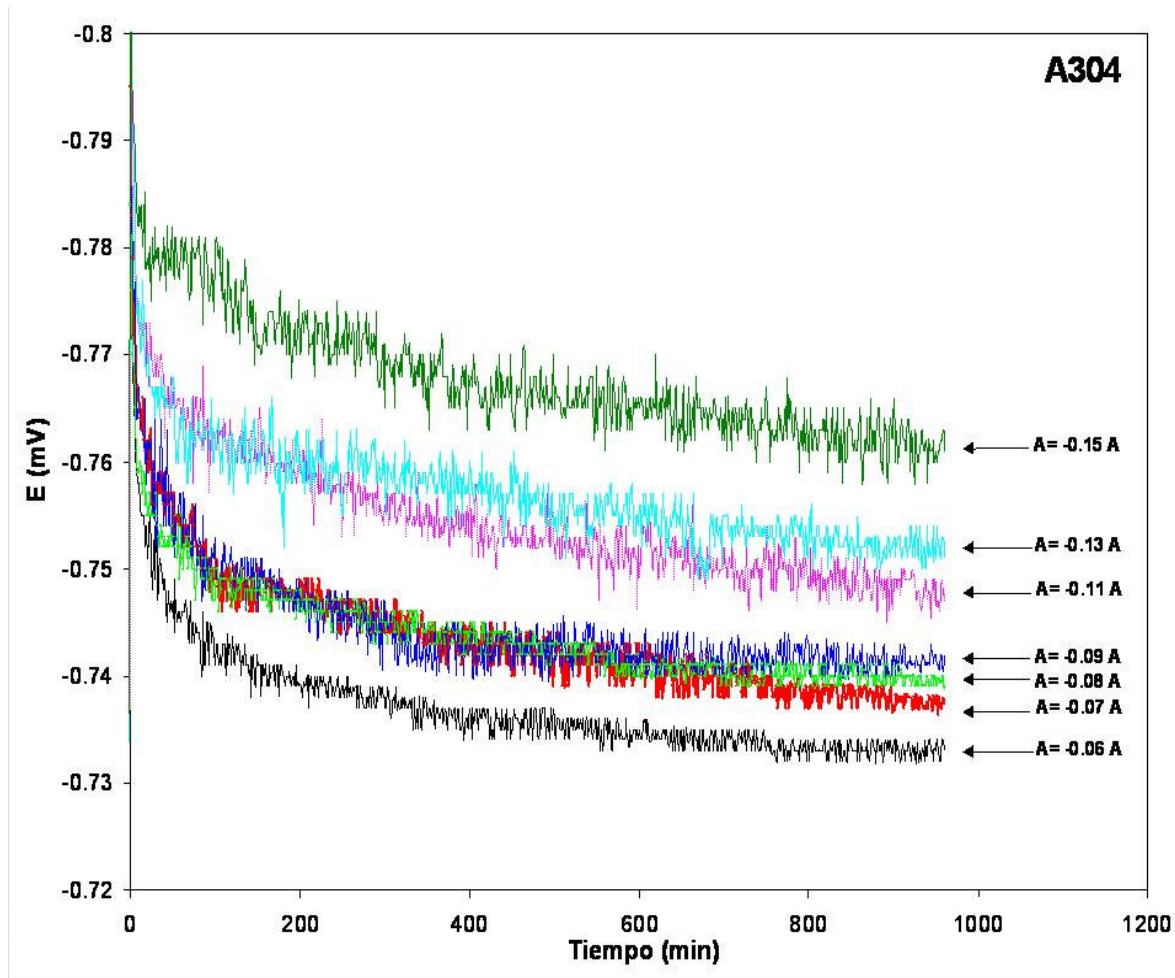


Figura 3.7. Cronopotenciograma obtenido para la reducción del ion AgS_2O_3^- , sobre un electrodo de A304 en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica. Las diferentes corrientes impuestas al electrodo se ilustran en la figura.

3.3.3.2 Cronopotenciogramas en estado de difusión no estacionario para Ag/Ti.

El intervalo de corriente aplicada sobre el electrodo de Ti para realizar el estudio potenciométrico fue de -0.05 a -0.15 A . En la figura 3.8 se muestran los transitorios galvanostáticos en el intervalo de corriente señalado.

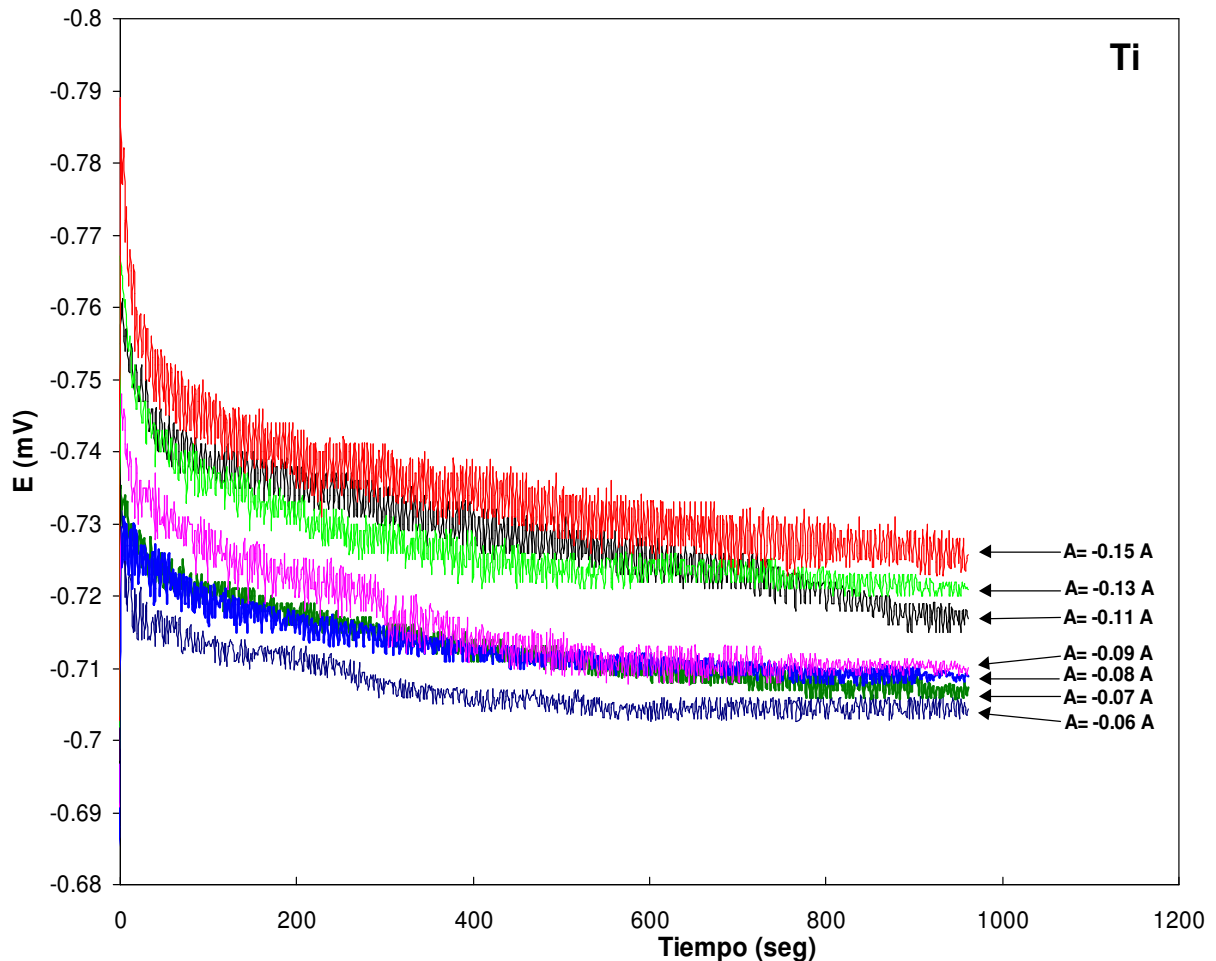


Figura 3.8 Cronopotenciograma obtenido para la reducción del ion $AgS_2O_3^-$, sobre un electrodo de Ti en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica. Las diferentes corrientes impuestas al electrodo se ilustran en la figura.

En la figura 3.8 se aprecia que el electrodo de Ti presenta el mismo comportamiento en los transitorios galvanostáticos, al observado en A304. En él se tiene que al incrementar la corriente de reducción, el potencial va tomando valores más negativos. Además, se observa que en todo el intervalo de corriente impuesto los potenciales prácticamente presentan la misma pendiente, indicando que la especie electroactiva de Ag de la superficie aún no se acaba. Por otra parte, se observa que a intervalos de densidades de corriente de -0.07 a -0.09 A los potenciales son prácticamente los mismos para todo el tiempo de macroelectrólisis. También se aprecia que a corrientes más negativas de -0.09 A el potencial cambia nuevamente a valores más negativos, lo cual puede ser

atribuido a que el depósito de plata ya no se está llevando a cabo sobre la superficie de Ti, sino sobre una superficie de plata depositada. Es importante resaltar que en este material no se observa un cambio notorio en el incremento de potencial a corrientes más negativas que nos indique que además de la reducción de plata se está llevando a cabo la reducción del medio.

3.3.3.3 Cronopotenciogramas en estado de difusión no estacionario para Ag^+/Ag de alta pureza.

En la figura 3.9 se muestran los transitorios galvanostáticos del electrodo de plata de alta pureza (99.999%) en el intervalo de corriente de -0.02 a -0.09 A, los cuales fueron determinados en el estudio voltamperométrico de la sección 3.3.4.

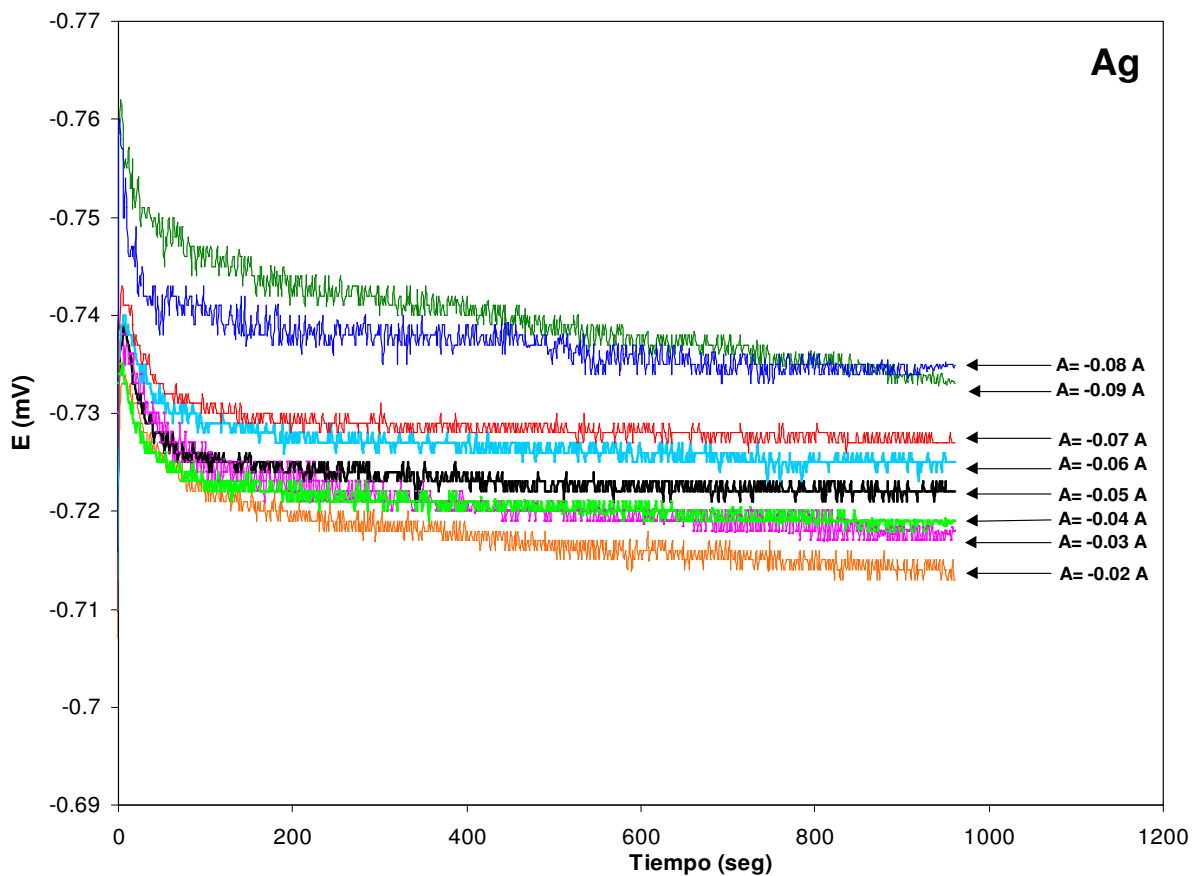


Figura 3.9. Cronopotenciograma obtenido para la reducción del ion AgS_2O_3^- , sobre un electrodo de Ag de alta pureza en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica. Las diferentes corrientes impuestas al electrodo se ilustran en la figura.

En la figura 3.9 se observa, al igual que en los electrodos de A304 y Ti, que el potencial catódico va tomando valores más negativos conforme la corriente se va haciendo más negativa, lo que indica que el proceso de reducción de la plata está controlado por la cinética de la reacción. En la figura 3.9, también se aprecia que en todo el intervalo de corrientes, (-0.02 a -0.09 A), los transitorios galvanostáticos no presentan un cambio de pendiente en el potencial para todos los intervalos de tiempo estudiado (0 a 960 s), lo cual puede indicar que aún se está reduciendo la misma especie electroactiva de plata en la superficie. Además, en el gráfico podemos apreciar que en intervalos de corrientes de -0.03 a -0.04 A, el potencial es prácticamente el mismo. Finalmente, en la figura 3.9 se puede observar que al igual que en el electrodo A304, existe un incremento importante en el potencial a corrientes mayores de -0.07 A, el cual puede ser atribuido a que se está realizando, además de la reducción de la plata, la reducción del medio.

En este trabajo de investigación se realizaron curvas j vs. E para cada electrodo de A304, Ti y Ag de alta pureza, a partir de los datos experimentales de los transitorios galvanostáticos a 16 minutos de macroelectrólisis presentados anteriormente, con la finalidad de corroborar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de la plata proveniente de la solución EDFR sin la interferencia de la reducción del medio $[(S_2O_3)_2^{3-}]$.

3.3.3.4 Curva j vs. E para Ag/A304.

La figura 3.10 muestra el comportamiento de la corriente contra el potencial del proceso de reducción de la Ag^+ (curvas j vs. E) proveniente de la solución EDFR sobre el electrodo de A304.

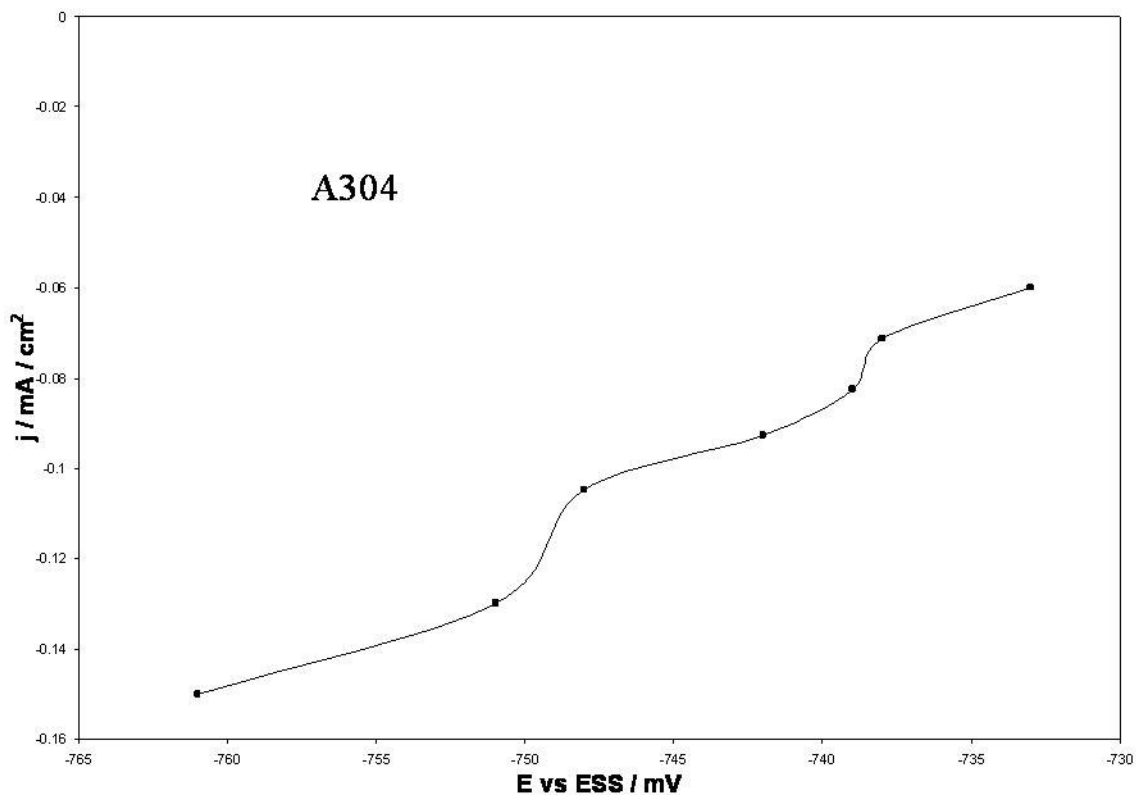


Figura 3.10. Curva j vs. E construida a partir de los transitorios de la figura 3.7. La corriente se muestra a un tiempo t , de cada una de las diferentes corrientes (i) impuestos en un electrodo de A304.

En la figura 3.10 se observa que sobre el electrodo de A304 se tienen tres diferentes zonas de potencial: a) en el intervalo de -733 mV a -738 mV donde la corriente va cambiando paulatinamente conforme cambia el potencial: este comportamiento se atribuye a los procesos de nucleación de la plata; b) en el intervalo de -738 mV a -748 mV donde el incremento de la corriente es más grande, el cual puede ser atribuido al depósito masivo de plata y c) en el intervalo de potencial de -748 mV a -761 mV donde la corriente catódica toma valores más negativos, este comportamiento en la corriente puede ser atribuido a que en estos potenciales se tiene la reducción de la plata y la reducción del medio $[(S_2O_3)_2^{3-}]$

3.3.3.5 Curva j vs. E para Ag^+/Ti .

Al igual que en el electrodo A304, se realizaron las curvas j vs. E para el electrodo de Ti, con la finalidad de corroborar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de la plata proveniente de la solución EDFR, las cuales se obtienen a partir de los datos experimentales de los transitorios presentados anteriormente.

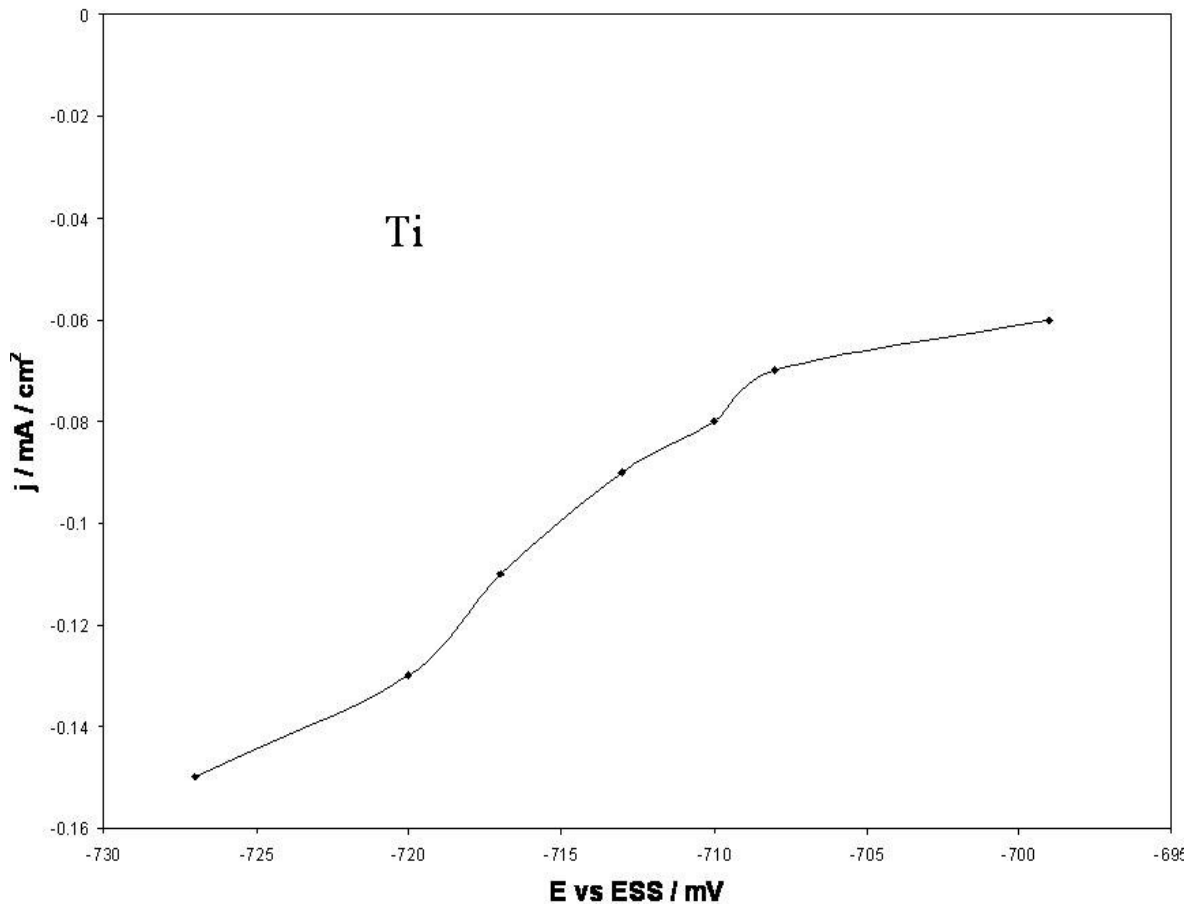


Figura 3.11. Curva j vs. E construida a partir de los transitorios de la figura 3.8. La corriente se muestra a un tiempo t de 16 minutos, cada uno de las diferentes corrientes (E) impuestas sobre un electrodo de Ti.

En la figura 3.11 se observa que sobre el electrodo de Ti se tienen tres diferentes zonas de potencial: a) en el intervalo de -699 mV a -708 mV donde la corriente casi no cambia al irse incrementando el potencial catódico, lo cual se atribuye a los procesos de nucleación de la plata, b) en el intervalo de -708 mV a -720 mV donde la corriente cambia más rápidamente conforme el potencial va

haciéndose más negativo, el cual puede ser atribuido al depósito masivo de plata y c) a partir del potencial de -720 mV donde se tiene una disminución en la corriente al tomar valores menos negativos al incrementar el potencial de reducción. Esta disminución se puede atribuir a que el depósito de plata ya no se está llevando a cabo sobre la superficie de Ti sino sobre una superficie de plata depositada.

3.3.3.6 Curvas j vs. E Ag/Ag de alta pureza.

La figura 3.12 muestra el comportamiento de la corriente-potencial del proceso de reducción de la plata (curvas j vs. E) proveniente de la solución EDFR sobre el electrodo de Ag de alta pureza.

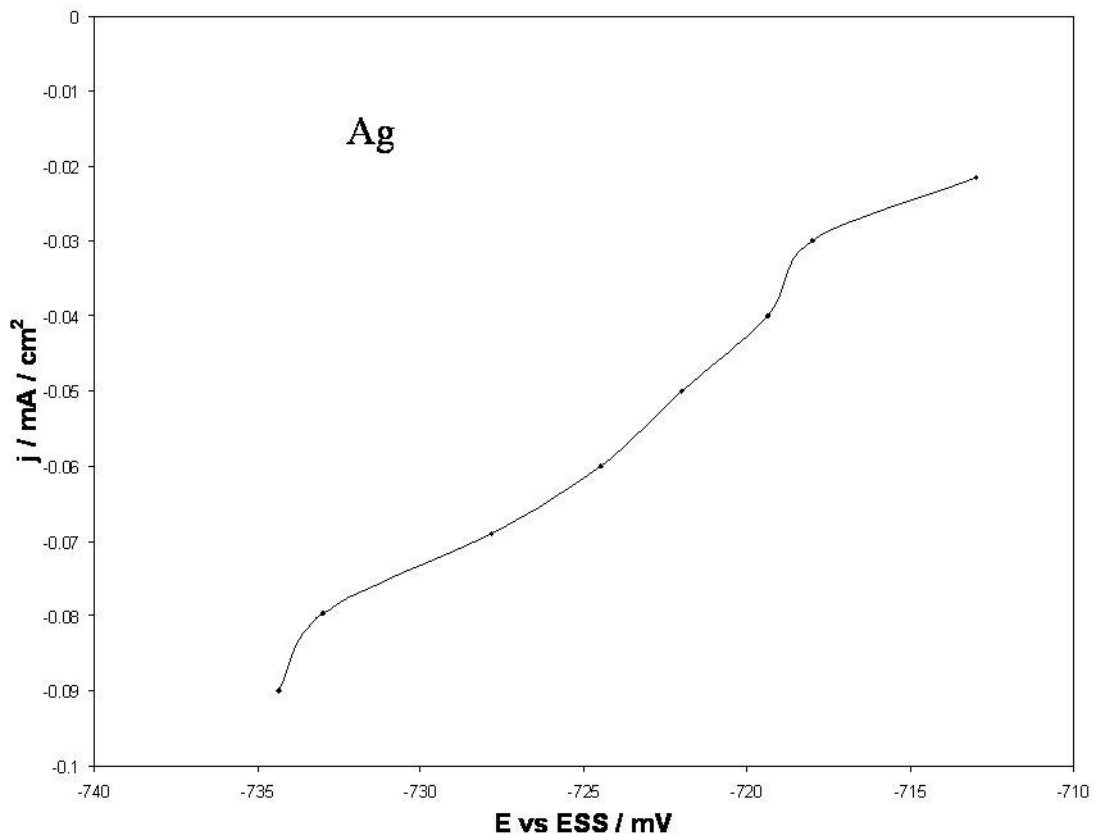


Figura 3.12. Curva j vs. E construida a partir de los transitorios de la figura 3.9. La densidad de corriente se muestrea a un tiempo t , de cada uno de los cronopotenciogramas obtenidos a diferentes corrientes (i) impuestas en un electrodo de Plata de alta pureza.

En la figura 3.12, se aprecia que se tienen dos zonas bien definidas de potencial antes de la reducción del medio: a) en el intervalo de -713 mV a -718 mV donde conforme el potencial se hace más catódico no se tiene un incremento considerable en la corriente de reducción: este comportamiento es atribuido al proceso de nucleación de la plata y b) en el intervalo de potencial de -718 mV a -733 mV donde conforme la corriente catódica aplicada en el electrodo de Ag se hace más negativa el potencial toma valores más negativos, lo cual se le atribuye al proceso de reducción masivo de la plata. Por otra parte, a partir del potencial de -733 mV se tiene que los transitorios galvanostáticos presentan un cambio en la corriente a valores más negativos conforme el potencial de hace más catódico. Este comportamiento en la corriente catódica se atribuye a la reducción de plata y a la reducción del medio

Los resultados del análisis de los transitorios cronopotenciométricos indican que a corrientes de reducción mayores, se tiene una modificación importante en la superficie de los tres electrodos en estudio, que interfieren en el depósito selectivo de plata al tener una influencia en la corriente debida a una reacción secundaria como la reducción del tiosulfato.

3.4 Intervalo de corriente del depósito de Ag.

En la tabla 3.3 se resumen los resultados obtenidos de los intervalos de corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata utilizando la técnica de cronopotenciometría en estado de difusión no estacionario proveniente de la solución EDFR. Estos resultados son comparados con los intervalos de corriente obtenidos por la técnica voltamperométrica en estado de difusión no estacionario del estudio de microelectrólisis en el reactor FP01-EP.

En esta misma tabla se observa que el intervalo de corriente donde se lleva a cabo el depósito de plata, es diferente para los tres sustratos en estudio y la magnitud de corriente es mucho más pequeña (de al menos 2 órdenes de

magnitud) con respecto a los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico. Lo anterior se debe a que en la técnica voltamperométrica la superficie se modifica conforme se incrementa el potencial, además de que el análisis de los transitorios cronopotenciométricos muestran la influencia en la corriente de una reacción secundaria, que disminuye el intervalo de densidad de corriente donde se lleva a cabo la reducción selectiva de plata. Lo anterior indica que el intervalo de corrientes a imponer, para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de la solución EDFR sobre los diferentes sustratos, es el observado con la técnica cronopotenciometría.

Tabla 3.3 Comparación del intervalo de corriente del depósito de plata sobre A304, Ti y Ag de alta pureza; obtenidos con la técnica de cronopotenciometría y voltamperometría en estado de difusión estacionario.

Sustrato	Intervalo de corriente del depósito de plata obtenido con cronopotenciometría I (A)	Intervalo de corriente del depósito de plata obtenido con voltamperometría. I (A)
A-304	-7.7E-4 a -1.7E-3	-0.03 a -0.21
Ti	-7.7E-4 a -2E-3	-0.06 a -0.21
Ag de alta pureza	-3.1E-4 a -1.3E-3	-1.02 a -5.50

Con el fin de determinar el intervalo de corriente donde se lleva a cabo la recuperación selectiva de Ag se realiza la determinación de la disminución de la concentración de ésta en la solución, a partir de los estudios de macroelectrólisis a corriente controlada de la sección 3.3.2.

3.4.1 Variación de la concentración de Ag a corriente controlada sobre A304.

La figura 3.13 muestra 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 -0.05 a -0.15 A sobre el electrodo de A304 (64.3 cm^2), a una velocidad lineal de flujo de 7.5 Lmin^{-1} y a un tiempo de macroelectrólisis de 16 minutos.

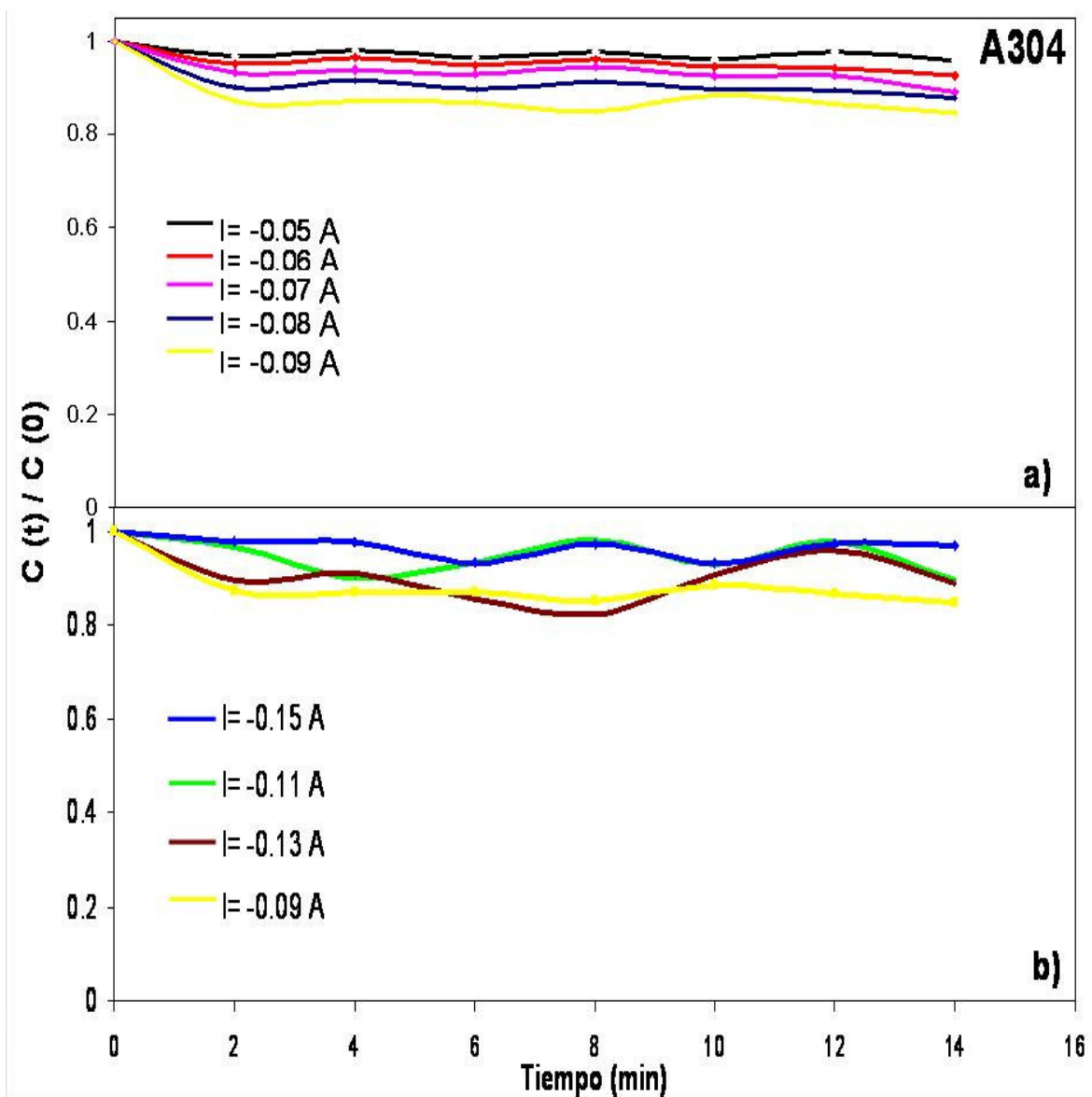


Figura 3.13. Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata presentes en la solución industrial, en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada, en un intervalo de -0.06 a -0.15 A, sobre un electrodo de A304 (área 64.3 cm^2) y una velocidad del electrolito de 7.5 Lmin^{-1} .

En la figura 3.13 se observa que la variación de la concentración normalizada de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, disminuye con respecto al tiempo de electrólisis, para las ocho corrientes impuestas sobre el electrodo de A304. También se observa que en el intervalo de las primeras cuatro corrientes se tiene un incremento en la recuperación de plata conforme se hace más catódica la corriente (fig. 3.13a). Este comportamiento se debe a que se está realizando el depósito masivo de plata sobre la superficie de A304. Por otra parte, en el intervalo de corrientes de -0.11 A a -0.15 A, la recuperación de plata disminuye conforme la corriente toma valores más negativos (fig. 3.13b) de tal forma que se tiene menos recuperación de plata a la obtenida con corriente de -0.09 A. Este comportamiento es debido a que la corriente que pasa por la celda está realizando a demás del depósito de Ag la reducción del $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, sobre la superficie modificada de A304.

3.4.2 Variación de la concentración de Ag a corriente controlada sobre Ti.

En la figura 3.14 se muestra la variación de la concentración de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis (16 minutos), cuando se impone una corriente en el intervalo de -0.06 A a -0.15 A sobre un electrodo de Titanio (64.3 cm^2), a una velocidad lineal de flujo de 7.5 Lmin^{-1} .

En esta figura se aprecia que el electrodo de Ti presenta el mismo comportamiento al observado en el electrodo de A304 de que la variación de la concentración normalizada de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ disminuye conforme el tiempo de electrólisis aumenta en las siete corrientes que se impusieron sobre él. De igual forma se observa que en las primeras cuatro corrientes impuestas (-0.05 A a -0.08 A) en el Ti el porcentaje de la recuperación de plata se incrementa conforme la corriente se va haciendo más negativa (fig. 3.14a).

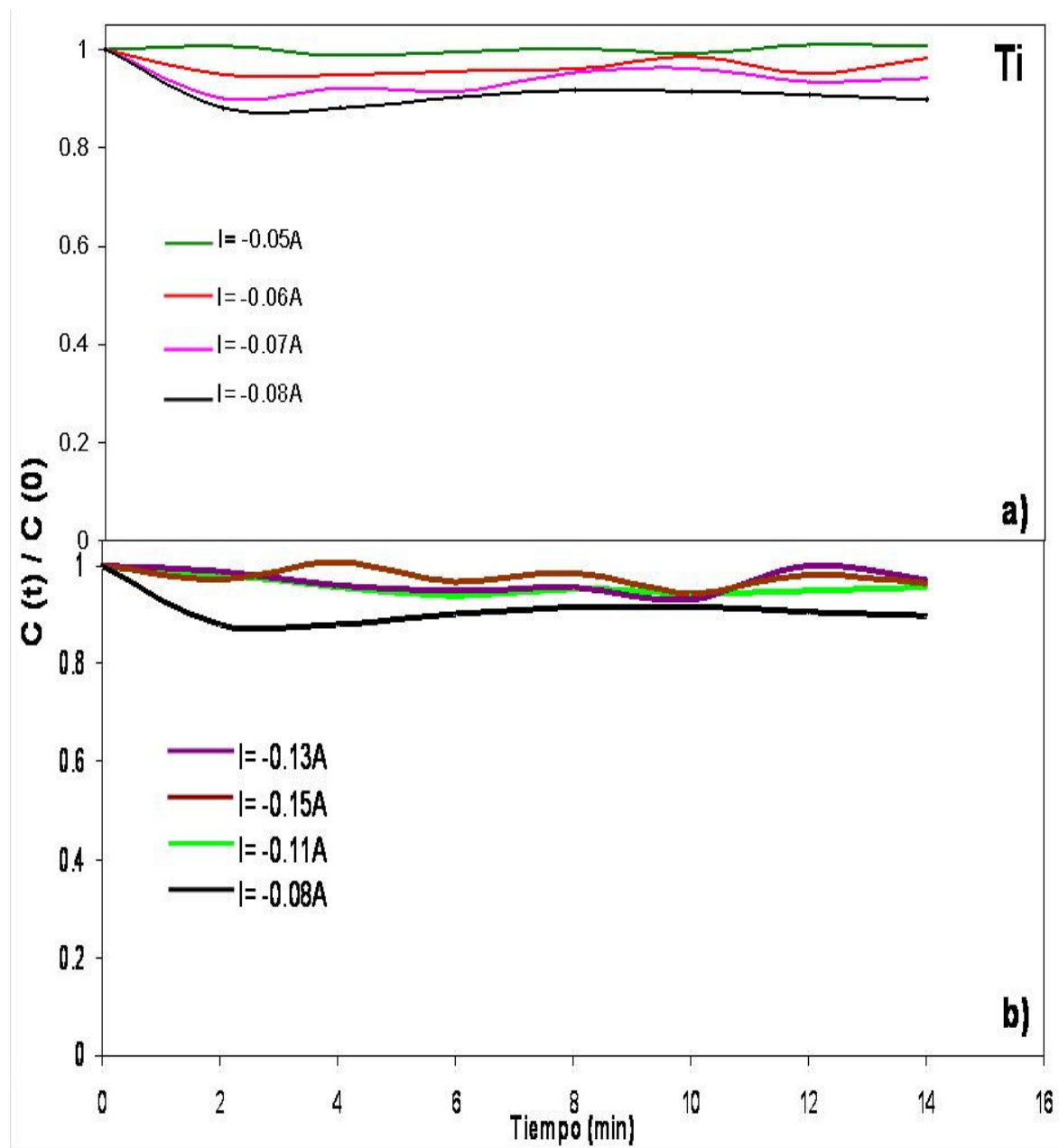


Figura 3.14. Variación de la concentración normalizada de la especie química de plata presente en la solución industrial en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada, en el intervalo de -0.06 a -0.15 A, sobre un electrodo de Ti (área 64.3 cm^2) y una velocidad del electrolito de 7.5 Lmin^{-1} .

Este comportamiento en el incremento del porcentaje de la recuperación de plata es atribuido nuevamente al depósito masivo de plata sobre la superficie de Ti. Finalmente se aprecia que al igual que el A304, el Ti presenta el mismo comportamiento de una disminución en la recuperación de plata cuando se

imponen corrientes de reducción más negativas a la corriente donde se tiene la máxima recuperación de plata (-0.09 A a -0.15 A, fig. 3.14 b), lo cual se debe a la reducción del tiosulfato. Es importante destacar que en el análisis de los transitorios cronopotenciométricos no se apreció la influencia de la reducción del $(S_2O_3)_2^{3-}$ en este electrodo. Sin embargo, la disminución en el porcentaje de recuperación de plata a valores menores a los que se tiene en la corriente donde se presenta el mayor depósito de plata indica que se está llevando a cabo la reducción del tiosulfato sobre una superficie modificada de Ti.

3.4.3 Variación de la concentración de Ag a corriente controlada sobre Ag de alta pureza.

La figura 3.15 muestra el cambio de la concentración normalizada $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de electrólisis. Estas electrólisis se efectuaron imponiendo una corriente en el intervalo de -0.06 A a -0.15 A, sobre un electrodo de Ag de alta pureza (64.3 cm^2), un tiempo de 16 minutos y con una velocidad lineal de flujo de 7.5 Lmin^{-1} .

En esta figura se observa, que la variación de la concentración normalizada de $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ disminuye con respecto al tiempo de electrólisis para cada una de las ocho corrientes para un mismo tiempo de electrólisis, También se observa que hay un aumento en la disminución de la concentración normalizada de este metal conforme se hace más catódica la corriente en el intervalo de -0.02 A a -0.05 A (figura 3.15 a), atribuido a que se está llevando a cabo el depósito masivo de plata sobre la superficie del electrodo de Ag de alta pureza. Por otra parte, en las macroelectrólisis realizadas a corrientes de reducción más negativas el porcentaje de recuperación de plata es menor con respecto al que se tiene cuando se impone la corriente de -0.05 A. Este comportamiento de una menor cantidad de recuperación de plata a valores de corriente más negativos se debe a la corriente que pasa por la celda que está realizando el depósito de Ag y la reducción de $(S_2O_3)_2^{3-}$.

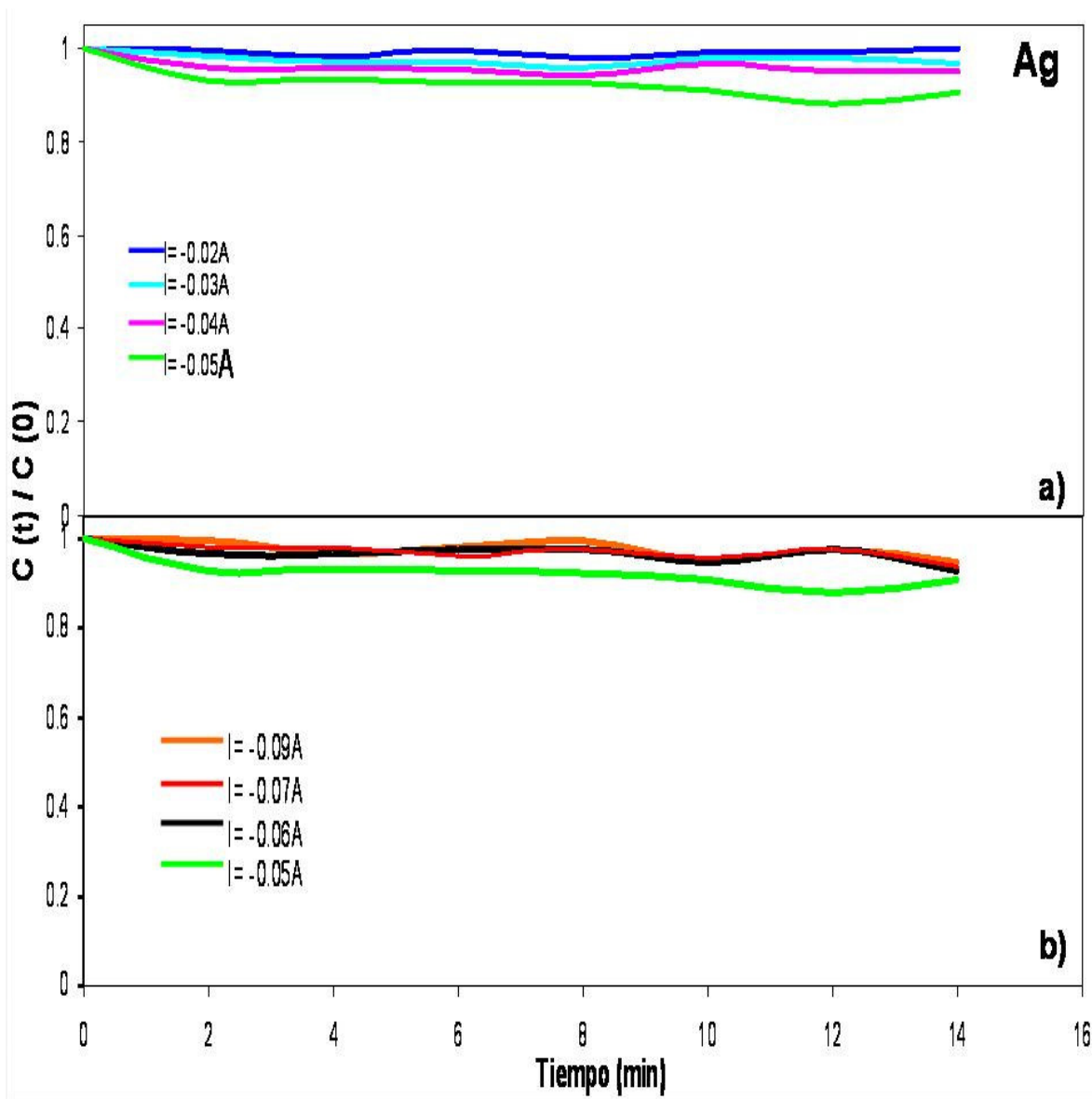


Figura 3.15. Variación de la concentración normalizada de la especie química de plata presente en la solución industrial, en función del tiempo de electrólisis cuando se impone una corriente controlada en un intervalo de -0.06 a -0.15 A, sobre un electrodo de Ti (área 64.3 cm^2) y una velocidad del electrolito de 7.5 Lmin^{-1} .

A través del análisis del estudio de variación de la concentración de plata se determina que los intervalos de corriente a imponer para llevar a cabo la recuperación selectiva de plata proveniente de las soluciones EDFR son: -0.05 A a -0.09 A, -0.05 A a -0.08 A y -0.02 A a -0.05 A, para los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, respectivamente.

Con la finalidad de conocer cual de los electrodos utilizados en las macroelectrólisis en el reactor FP01-EP se cuantifica el porcentaje de recuperación de plata para los diferentes electrodos en estudio.

Tabla 3.4 Porcentaje de recuperación de plata a partir de una solución EDFR a escala piloto, para una corriente máxima de recuperación, sobre los tres electrodos en estudio (área 64.3 cm²) y una velocidad de flujo lineal del católito de 7.5 Lmin⁻¹. El tiempo de macroelectrólisis es 16 minutos.

Electrodo	Tiempo de Electrólisis (min)	Corriente máxima de recuperación en (A)	% de recuperación de Ag de la solución
A304	16	-0.09 A	14.4
Ti	16	-0.08 A	11.2
Ag de alta pureza	16	-0.05 A	10.66

En la tabla 3.4 se observa que las máximas corrientes de reducción para llevar a cabo la recuperación selectiva de plata en los electrodos de A304, Ti y Ag son: -0.09 A, 0.08 A y -0.05 A respectivamente. Estas magnitudes de corriente y porcentaje de recuperación muestran que el mejor electrodo para realizar el proceso de macroelectrólisis del depósito selectivo de plata es el A304. Sin embargo, los resultados que se tienen del proceso de macroelectrólisis de esta investigación han puesto en evidencia que se tiene una importante modificación en la superficie de los tres electrodos en estudio lo cual modifica las condiciones energéticas de corriente y potencial, además de la concentración interfacial de la especie iónica de tiosulfato de plata. Las modificaciones anteriores pueden ocasionar según lo reportado en la literatura [39] de que la concentración de tiosulfato de plata en la interface sea baja (limitados por el transporte de masa de la especie de plata Anexo F) y la corriente aplicada en la celda haga que los iones

de tiosulfato reaccionen para formar sulfuros, los cuales a su vez forman sulfuro de plata de acuerdo a las siguientes expresiones:



Es importante mencionar que el comportamiento de la variación de la concentración de la especie iónica de tiosulfato de plata en los intervalos de corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata, muestra que el proceso de reducción de plata está controlado por el transporte de masa de la especie de plata. Es por ello que se requiere verificar si las modificaciones en las superficies de los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza cambian el control del transporte de masa de la especie iónica de tiosulfato de plata, a estar limitado por el transporte de masa de esta especie (una descripción más amplia se presenta en el anexo E). Para verificar lo anteriormente expuesto se realiza un estudio de macroelectrólisis a un tiempo de 54 minutos en las máximas corrientes de recuperación de plata la cuales son: -0.09 A, -0.08 A y -0.05 A para los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza respectivamente.

3.4.4 Variación de la concentración de Ag a macroelectrólisis de 54 minutos.

La figura 3.16 muestra la variación de la concentración de Ag con respecto a la concentración inicial, $C(t)/C(0)$, en función del tiempo de macroelectrólisis, cuando se impone una corriente en el intervalo de -0.09 A, -0.08 A y -0.05 A sobre los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, respectivamente, con una área de 64.3cm^2 cada electrodo, y a una velocidad lineal de flujo de 7.5Lmin^{-1} .

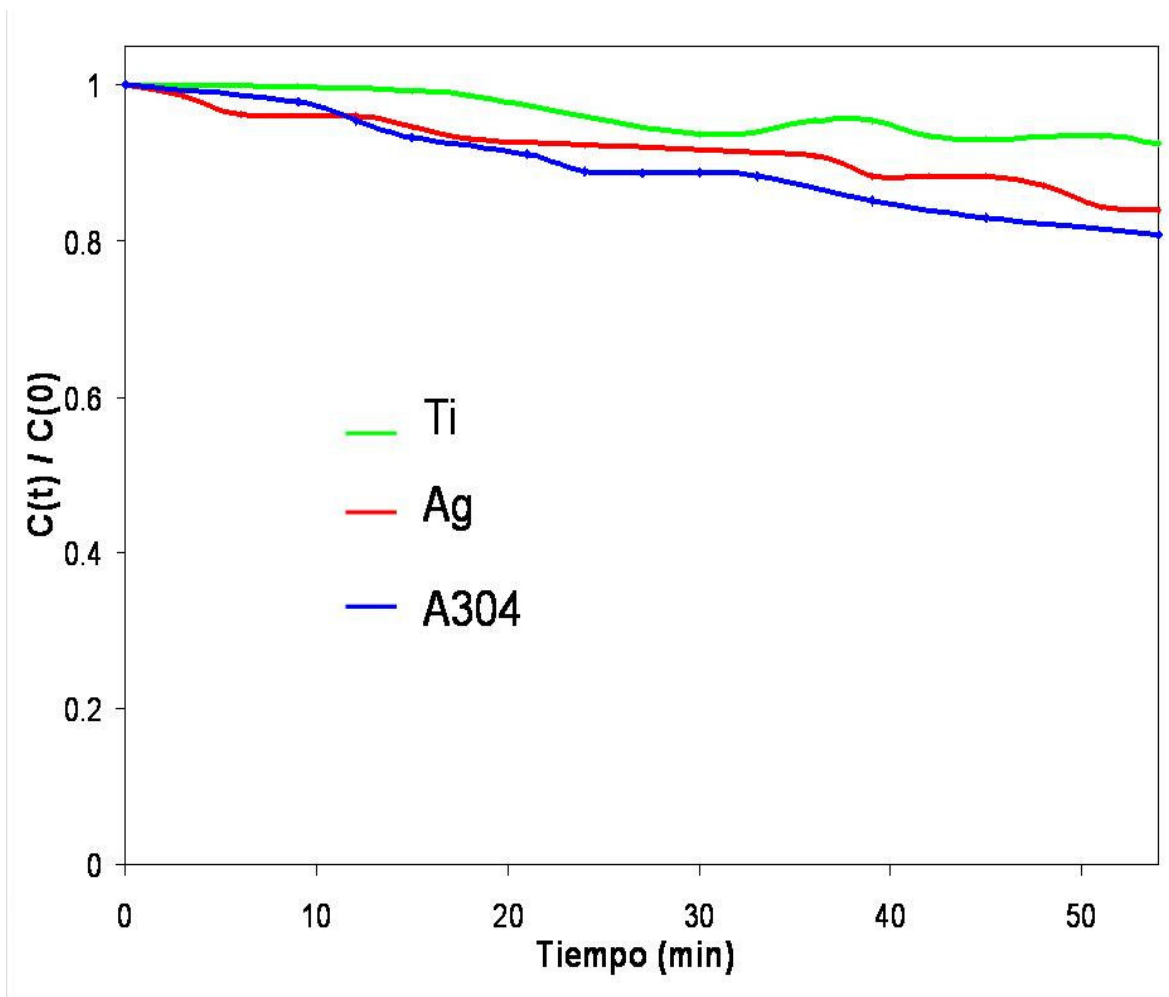


Figura 3.16. Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata presentes en la solución EDFR a escala piloto, en función del tiempo de macroelectrólisis cuando se impone una corriente controlada de -0.09 A, -0.08 A y -0.05 A, sobre un electrodo de A304, Ti y Ag de alta pureza respectivamente (área 64.3 cm^2) y una velocidad del electrolito de 7.5 Lmin^{-1} .

En la figura 3.16 se observa que la variación de la concentración normalizada de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, disminuye con respecto al tiempo de electrólisis para los tres electrodos. También, se observa que hasta un tiempo de 10 minutos el electrodo de Ag de alta pureza presenta un porcentaje de recuperación mayor con respecto al electrodo de A304 y Ti, y después de este tiempo el porcentaje de recuperación para este electrodo sólo es mayor para el electrodo de Ti. Por otra parte, se observa que el electrodo de A304 presenta un mayor porcentaje en la disminución de concentración de plata para $t > 10$ min de electrólisis respecto al que se tiene con los electrodos de Ti y Ag de alta pureza. Finalmente, para un

tiempo de macroelectrólisis de 54 minutos se tiene que la recuperación de plata es de 7.6% para el electrodo de Ti, 16% para el electrodo de Ag y 19.3% para el electrodo de A304.

Los resultados de este estudio muestran que el mejor electrodo para llevar a cabo la recuperación de plata es el A304 y que el proceso de reducción de plata sigue siendo controlado por el transporte de masa de la especie iónica de plata.

Con el fin de verificar el depósito que quedó adherido sobre los electrodos utilizados en este trabajo, se realizó un estudio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) sobre productos de reducción retirados mecánicamente de las superficies de A304, Ti y Ag de alta pureza y posteriormente un estudio de Difracción de Rayos X (DRX), sobre los depósitos de los electrodos de A304, Ti y Ag de alta pureza, después de realizar una macroelectrólisis de 54 minutos.

3.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX)

En las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se presentan las imágenes obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del depósito de plata a una corriente de -0.09 A impuesta en el electrodo de A304 (figura 3.17), de -0.08 A impuesta en el electrodo de Ti (figura 3.18), de -0.05 A para el electrodo de Ag de alta pureza (figura 3.19) y al precipitado de obtenido de la macroelectrólisis en el electrodo de plata. Las imágenes sobre las superficies de A304, Ti y Ag de alta pureza se obtuvieron usando electrones secundarios.

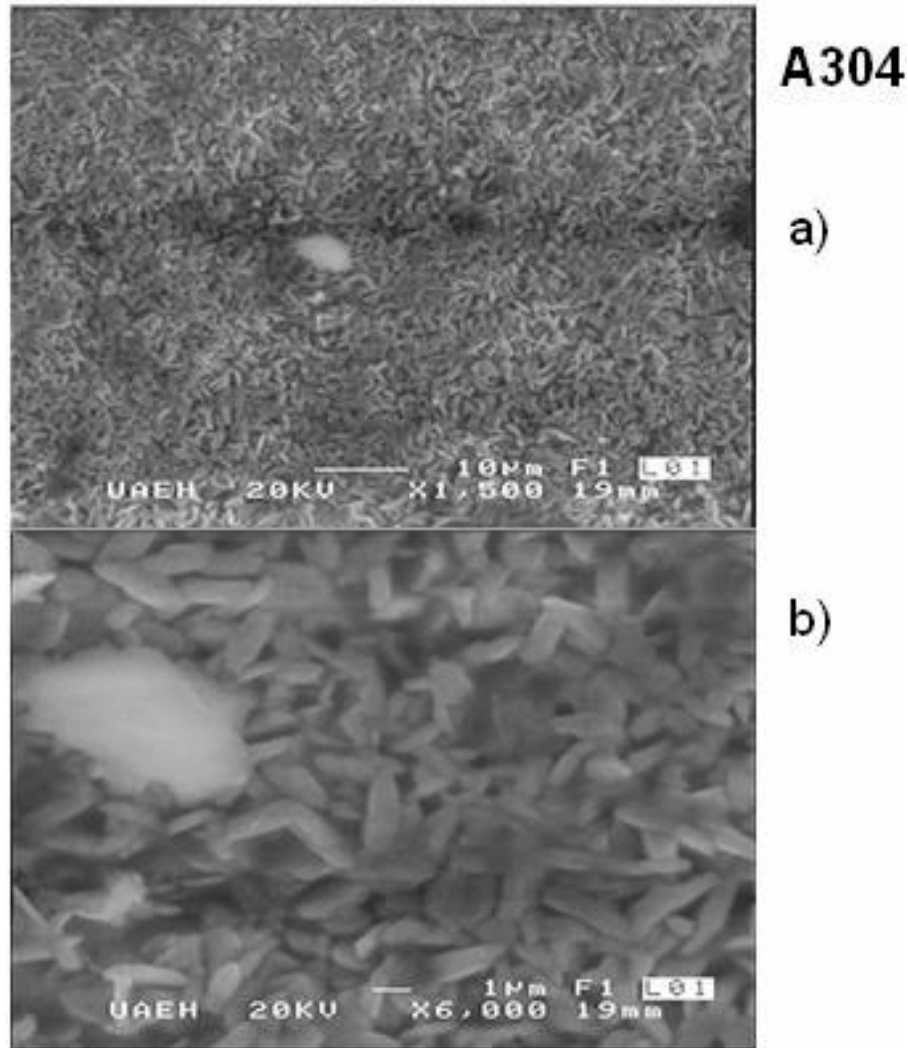


Figura 3.17. Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.09 A. La imagen de los depósitos de la superficie de A304 se realizó usando electrones secundarios a 20Kv.

En la imagen a de la figura 3.17 a) se observa el depósito masivo de los núcleos metálicos provenientes de la superficie de A304, los cuales pueden atribuirse al depósito de plata. Por otra parte, al realizar el aumento en la imagen se observa una forma regular de los núcleos metálicos depositados. Es importante mencionar que la imagen macroscópica de los productos del depósito masivo de plata sobre el electrodo de A304 presentó polvos metálicos adheridos a esta superficie y después una lámina metálica delgada sobre los polvos.

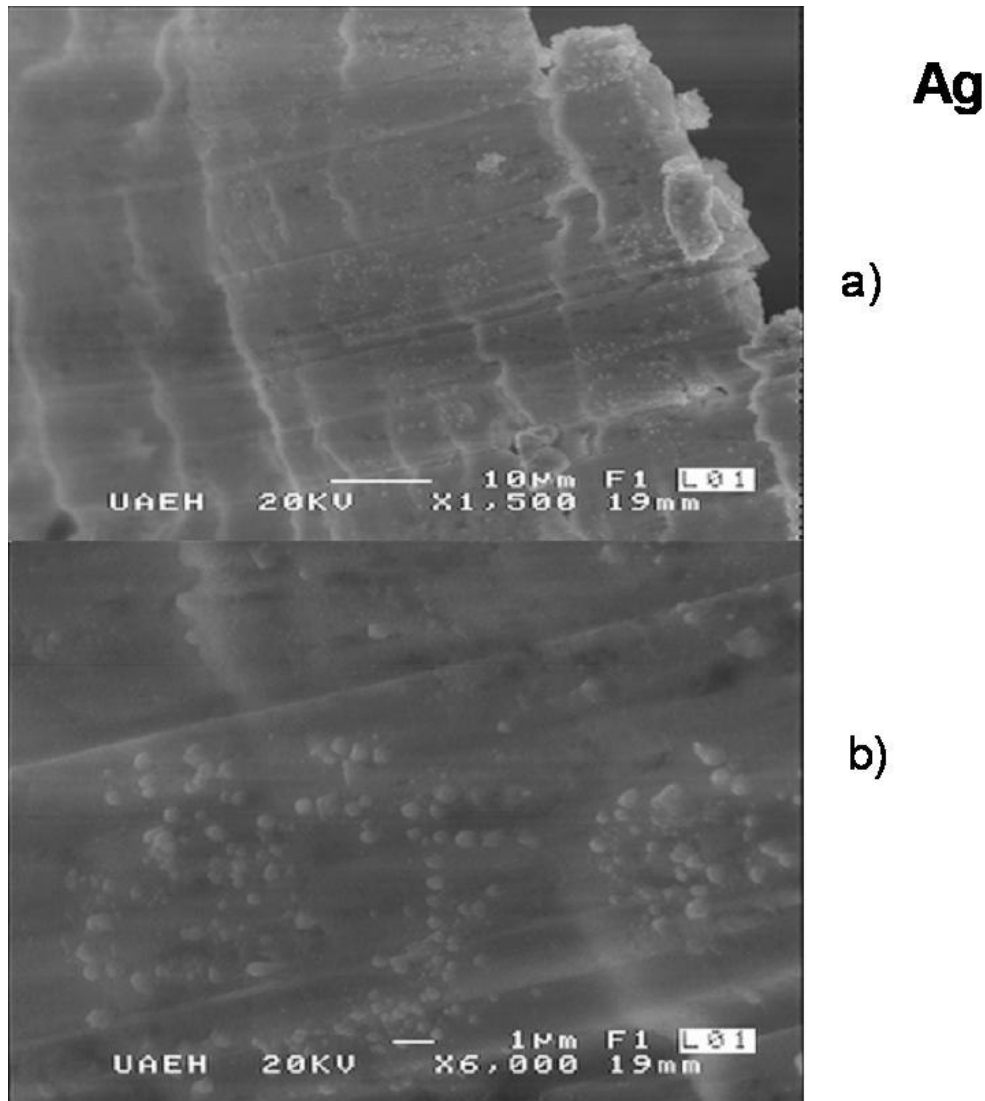


Figura 3.18. Imagen de la Microscopía Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.08 A. La imagen de los depósitos obtenidos de la superficie de Ti se realizó usando electrones secundarios a 20Kv.

En la figura 3.18 a) se aprecian núcleos metálicos provenientes de la superficie de Ti, los cuales son atribuidos nuevamente al depósito de plata. Además, al incrementarse los aumentos en la imagen se observa una morfología de grano en forma de aguja que son características de la plata y que ya han sido reportadas anteriormente [13]. En este electrodo no se presenta una lámina como resultado de depósito masivo de Ag como el obtenido en el A304.

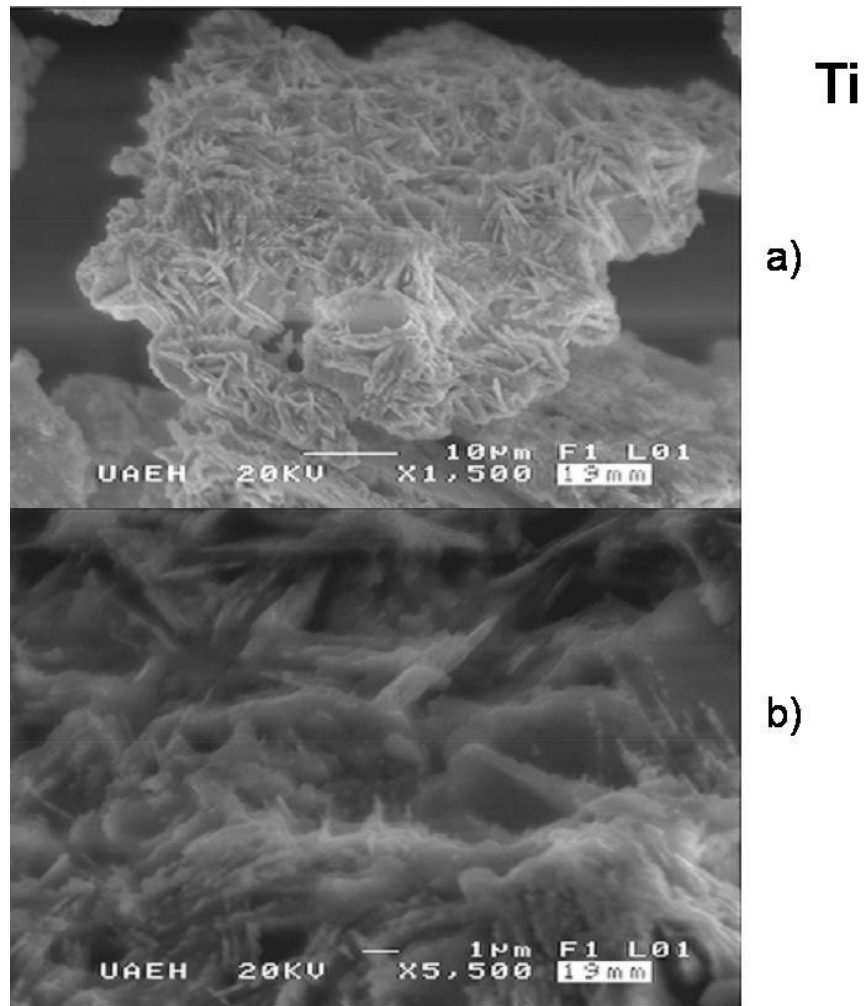


Figura 3.19. Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.05 A. La imagen de los depósitos de la superficie de Ag de alta pureza se realizó usando electrones secundarios a 20Kv.

En la imagen de la figura 3.19 a) se observa al igual que en los electrodos anteriores el depósito masivo de los núcleos metálicos provenientes de la superficie de Ag de alta pureza, tales núcleos son atribuirse al depósito de plata. Por otra parte, al incrementar los aumentos en la imagen se aprecia una forma esférica que es característica de la plata y también ha sido reportada en trabajos anteriores [13]. Es importante mencionar que en este electrodo no se tiene un producto masivo de núcleos metálicos en la superficie del electrodo de alta pureza. Este comportamiento puede ser atribuido a que no se tiene una buena

adherencia de los núcleos de plata ó a que la plata está reaccionando con el medio formando sulfuro de plata el cual precipita en la solución. Siendo esta última la más probable por la presencia de precipitados en la solución de EDFR después de realizar el proceso de macroelectrólisis.

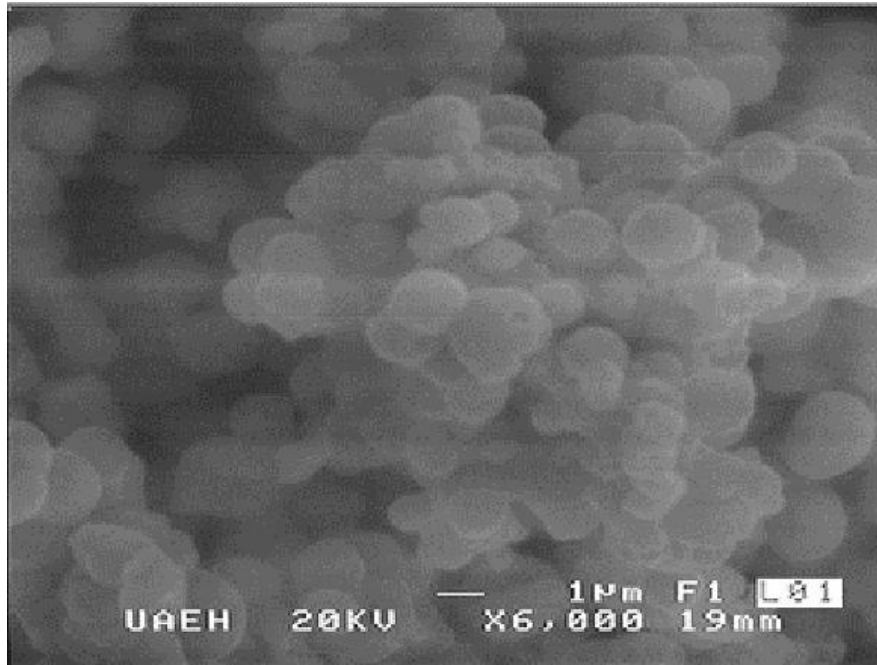


Figura 3.20. Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, del precipitado formado después de la electrólisis sobre el electrodo de Ag de alta pureza.

En la imagen a de la figura 3.20 se observan núcleos esféricos provenientes de los depósitos de la superficie de Ag de alta pureza, tales núcleos pueden ser atribuidos a precipitados de plata o sulfuros de plata.

Los núcleos observados en los depósitos obtenidos de las superficies en estudio pueden ser depósitos de plata o sulfuros de plata, de la solución EDFR, por lo que se requiere un análisis de Difracción de Rayos X para verificar que el depósito que se tiene en las imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de las superficies de A304, Ti y Ag de alta pureza, se debe sólo al depósito selectivo de Ag.

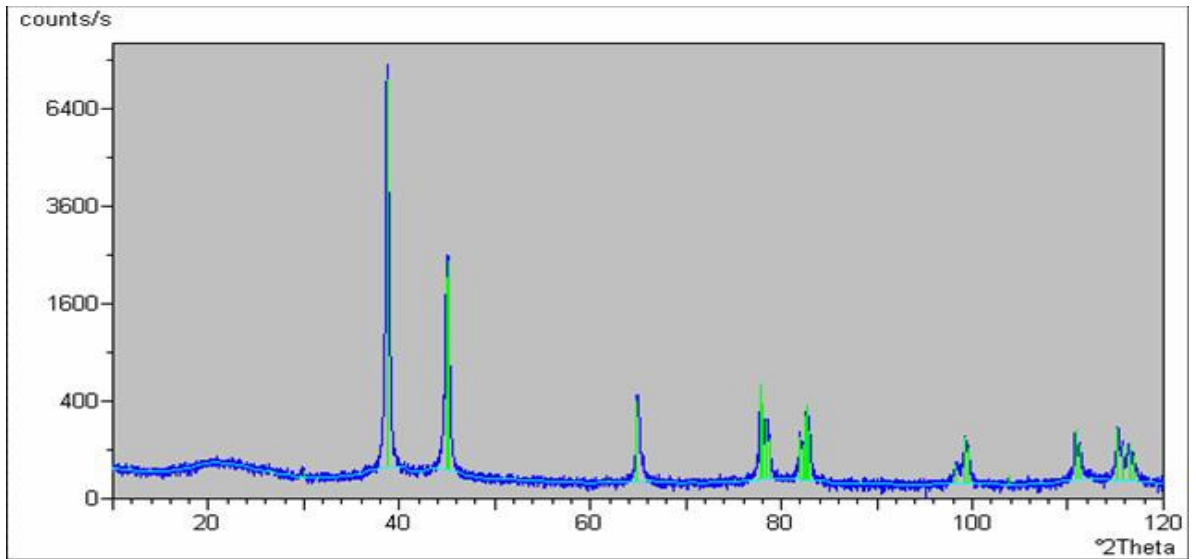


Figura 3.21. Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.09 A para el electrodo de A304.

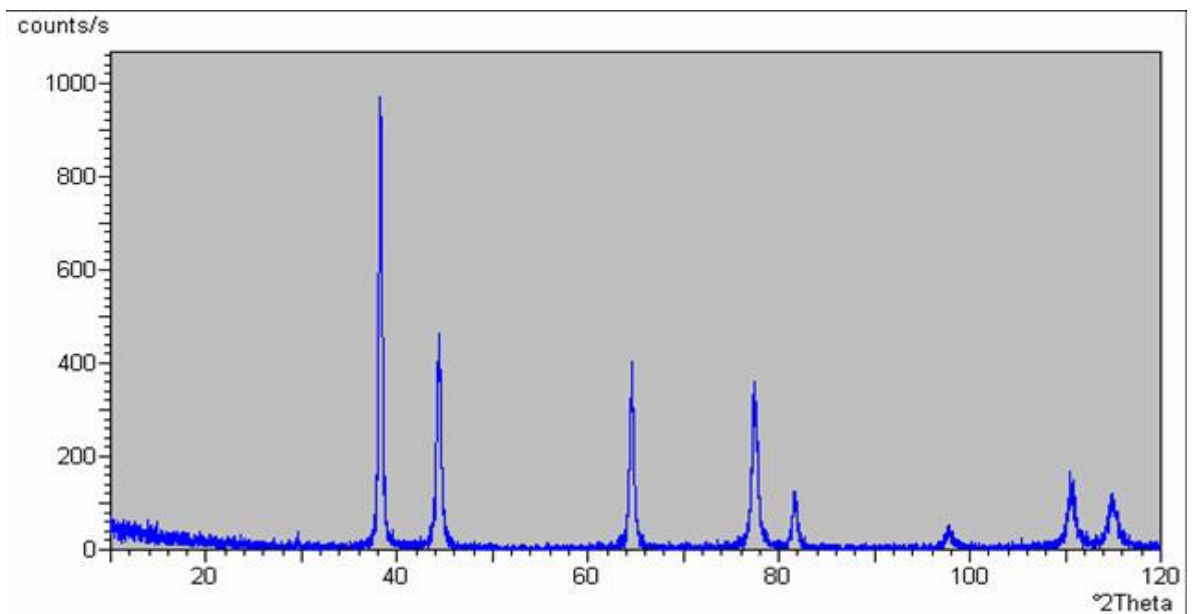


Figura 3.22 Difractograma obtenido de un patrón de Ag de alta pureza.

En la figura 3.21 se observan los picos de la respuesta de la Difracción de Rayos X de los depósitos de la superficie de A304 corresponden a la presencia de plata y son iguales a los observados en la difracción de un patrón de Ag de alta pureza mostrado en la figura 3.22.

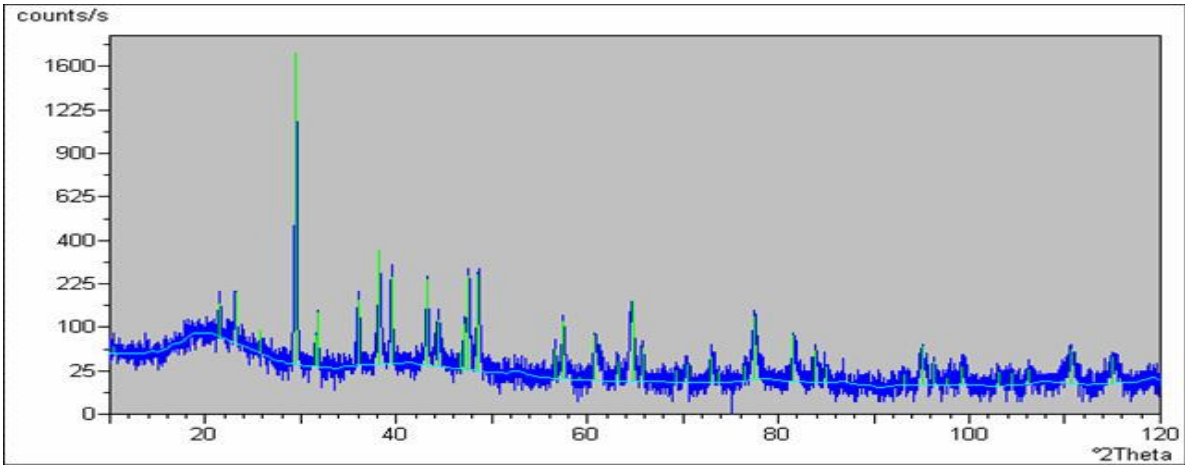


Figura 3.23. Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.08 A para el electrodo de Ti.

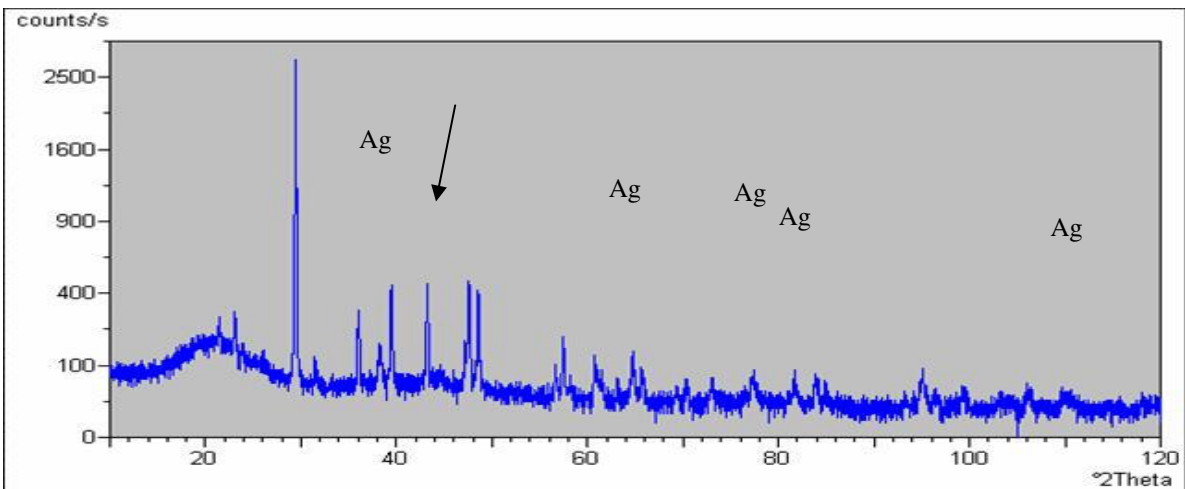


Figura 3.24. Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.05 A para el electrodo de Ag de alta pureza.

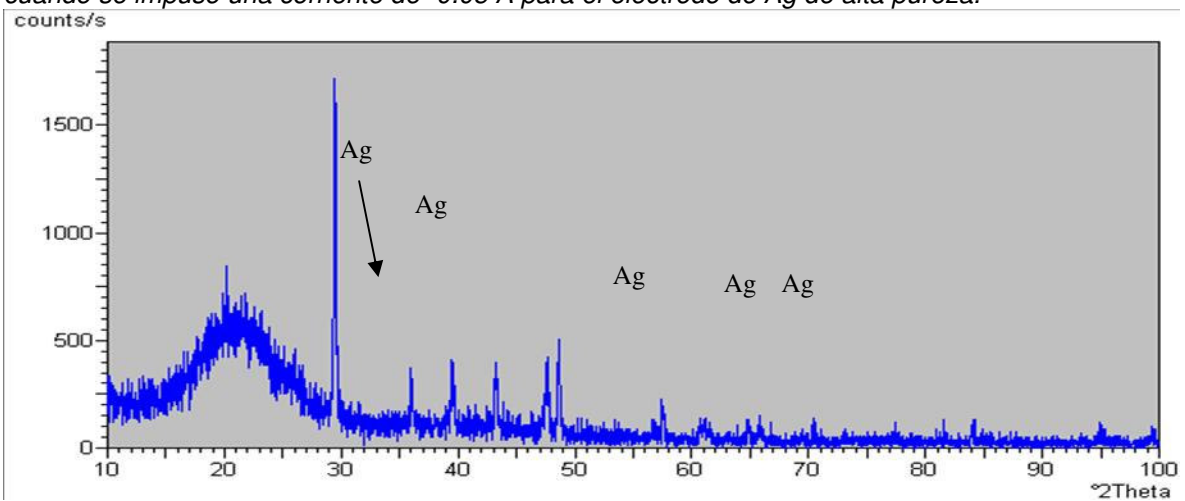


Figura 3.25. Difractograma obtenido de la cinta de grafito donde se colocaron los depositos obtenidos de los diferentes electrodos.

Los difractogramas de Ti y Ag (fig. 3.23 y 3.24) no es posible identificar los picos principales de Ag por lo que la concentración debe de ser menor de alrededor del 5%. Debido a que no se dispone de los resultados del análisis químico con las muestras que se obtuvieron en difractometro, no ha sido posible identificar las fases principales presentes en estas muestras. Además, de que las fases del soporte donde se montaron las partículas dificultaron esta tarea (Ver difractograma de la fig. 3.25).

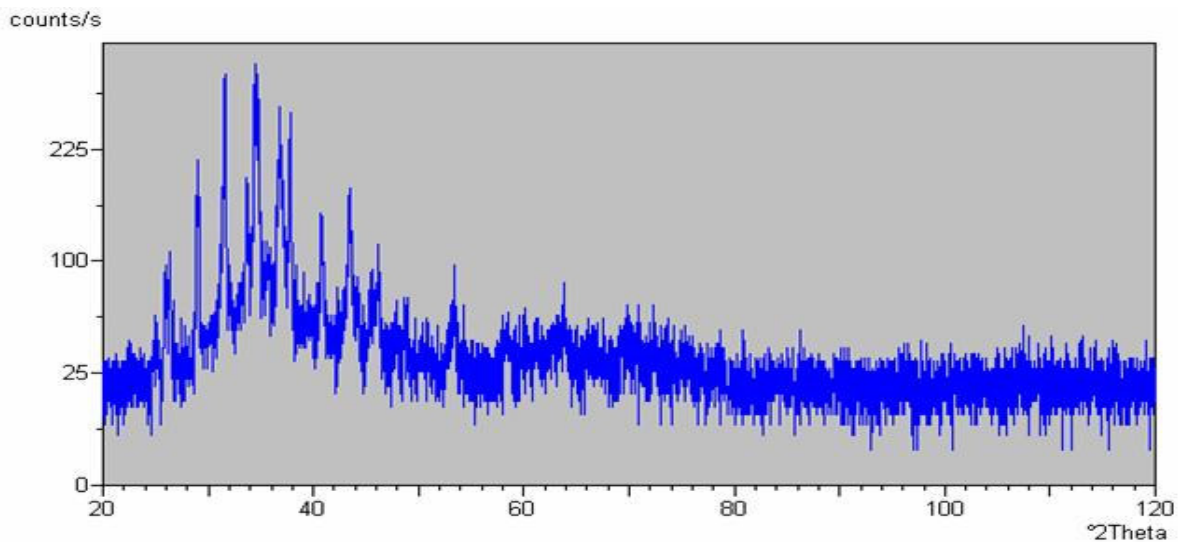


Figura 3.26. Difractograma obtenido del precipitado formado después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.05 A para el electrodo de Ag de alta pureza.

Finalmente en la figura 3.26 se aprecian los picos de la respuesta de la Difracción de Rayos X de los precipitados obtenidos después de realizar la macroelectrólisis en el electrodo de Ag los cuales corresponden al sulfuro de plata (patrón 14-0072).

Al realizar la comparación de los difractogramas de la plata depositada sobre A304, Ti y Ag con el correspondiente a un patrón de Ag de alta pureza figura 3.22 (ver certificado en anexo E) se aprecia que sólo el electrodo de A304 tiene la misma respuesta en los planos. Sin embargo, las señales de las respuestas adicionales en las superficies de Ti y Ag que se observan son debidas a la señal de la plata depositada, en menor concentración y a la señal del material

base donde se pegaron los polvos (cinta de grafito) de plata recuperados electroquímicamente.

Los resultados obtenidos de este estudio mostraron la adherencia del depósito de Ag después de la macroelectrólisis sobre la solución EDFR en la superficie de A304 y Ti. Además, de confirmar que los núcleos metálicos observados en la microscopia electrónica de barrido sobre el electrodo de A304 son sólo debidas a la Ag metálica recuperada electroquímicamente. Por otra parte, estos resultados confirman que en los intervalos de corriente determinados en la sección 3.3.2 para los electrodos de A304 y Ti se está controlado por el transporte de masa de la especie iónica de tiosulfato de plata; mientras que para el electrodo de Ag se está limitado por el transporte de masa ya que se tiene una precipitación de sulfuro de plata en la solución EDFR.

Es de suma importancia aclarar que en la presente investigación no se tiene un porcentaje mayor al 20% en la recuperación de plata a pesar de haber hecho macroelectrólisis a corriente controlada de 54 minutos, esto debido a que se requiere la optimización del proceso a través de estudios donde de se realice principalmente la variación de flujos volumétricos de la solución EDFR el reactor FP01-EP y el incremento del área superficial de los materiales utilizados como cátodos (con electrodos tridimensionales). Sin embargo, los resultados de este trabajo de investigación dan la pauta para realizar la optimización del proceso de recuperación de plata proveniente de la solución EDFR en el reactor FP01-EP.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación, se establecieron los requisitos necesarios para realizar un estudio sistemático que permitiera conocer las condiciones energéticas bajo las cuales se lleva a cabo el depósito selectivo de plata en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP, sobre diferentes materiales de interés comercial como son el acero inoxidable A304, Titanio y Plata de alta pureza, estableciéndose las siguientes conclusiones:

- El estudio voltamperométrico de la solución EDFR en el reactor permitió observar que la respuesta electroquímica de reducción y oxidación observadas sobre los sustratos de A304, Ti y Ag de alta pureza son debidas al depósito y la disolución de la plata y no a otra especie iónica que pudiera estar presente en la solución proveniente de las placas fotográficas y radiográficas.
- El estudio voltamperométrico también determinó que las condiciones hidrodinámicas tienen un papel importante en el proceso de recuperación de plata debido a que se tiene una disminución importante en la densidad de corriente de los picos de disolución de plata depositada en el barrido directo sobre los 3 electrodos al realizar el estudio de Microelectrólisis a escala piloto con respecto a nivel laboratorio.
- El análisis de los resultados voltamperométricos de la solución EDFR a escala piloto muestra que el material que requiere menos sobrepotencial para llevar a cabo el depósito de los iones Ag^+ de la solución EDFR a escala piloto y tiene una mayor corriente de reducción que indicaría que se tiene mayor especie electroactiva de plata transformada es el electrodo de plata de alta pureza.

- El estudio de macroelectrólisis a potencial controlado mostraron que no se tienen tiempos constantes de macroelectrólisis que permita observar una tendencia en la variación del porcentaje de recuperación de plata en el reactor FP01-EP al cambiar el potencial. En este estudio se está 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 de selectivo de plata proveniente de la solución EDFR mediante la variación de la concentración de plata. Los intervalos de corriente donde se lleva a cabo la recuperación de plata son: -0.05 A a -0.09 A para el electrodo de A304, de -0.05 A a -0.08 A para el Ti y de -0.02 A a -0.05 A para el electrodo de Ag de alta pureza.
- El estudio de macroelectrólisis a tiempos de 54 minutos permitió determinar que el electrodo de A304 es el mejor electrodo para llevar a cabo el proceso de reducción de la plata proveniente de la solución EDFR y no el electrodo de Ag de alta pureza que se determinó en el estudio voltamperométrico en el reactor FP01-EP. El porcentaje de la recuperación en el electrodo de Ti es 7.6%, para el electrodo de Ag de alta pureza es de 16% y de 19.3% para el electrodo de A304.
- El estudio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX) sobre las superficies de A304, Ti y Ag de alta pureza permitió determinar que los núcleos metálicos observados en estas superficies son sólo debidos a la plata metálica recuperada electroquímicamente. Además de confirmar que en los intervalos de corriente determinados en el estudio de macroelectrólisis a corriente controlada sobre los electrodos de A304 y Ti se está controlado por el transporte de masa de la especie iónica de tiosulfato de plata, pero en el electrodo de Ag se está limitado por el transporte de masa.

Finalmente este trabajo de investigación sirvió para comprobar que si se puede realizar un depósito selectivo de plata proveniente de soluciones obtenidas a partir de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica en un reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP, acero inoxidable A304, Ti, Ag pura.

Cabe mencionar que el estudio electroquímico sistemático utilizado en el reactor tipo prensa FP01-EP sólo permitió una recuperación selectiva de plata máxima del 20% debido a que se requiere la optimización del proceso a través de estudios donde se realice principalmente la variación de flujos volumétricos de la solución EDFR el reactor FP01-EP y el incremento del área superficial de los materiales utilizados como cátodos (con electrodos tridimensionales) que requieren un mayor tiempo de estudio.

Es importante enfatizar que con este trabajo se ha logrado establecer una metodología a escala piloto (reactor FP01-EP) para la recuperación selectiva de metales preciosos proveniente de desechos industriales (que en este caso es la industria Fotográfica y Radiográfica) en el área de Materiales y Metalurgia a través de estudios electroquímicos de microelectrólisis y macroelectrólisis. Los resultados de este trabajo de investigación 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 ingeniería electroquímica en México, mediante la utilización de reactores electroquímicos caracterizados en sus centros de investigación.

PERSPECTIVAS

Los estudios preliminares en el reactor electroquímico tipo prensa FP01-EP realizados en este trabajo de la solución (EDFR) de la industria radiográfica y fotográfica dan pauta a una línea de investigación que podrá en un futuro cercano responder a las necesidades del reciclaje de los desechos industriales mediante la propuesta de tecnologías adecuadas a las condiciones imperantes en el momento.

Para ello, se propone que en la continuación de este trabajo se realice la variación de velocidades lineales de flujo y área de los materiales utilizados como cátodos en el reactor electroquímico FP01-EP para: por una parte, aumentar la recuperación selectiva de plata proveniente de los efluentes de la de la industria fotográfica y radiográfica; y por otra, establecer a través de correlaciones adimensionales y la evaluación de los parámetros de eficiencia de corriente ϕ^e , consumo de energía E_s y rendimiento espacio-tiempo ρ_{ST} , las condiciones óptimas operacionales de dicho reactor.

REFERENCIAS

1. Servicios Industriales Peñoles, S. A. de C. V. (2005). "Peñoles: Primer productor de plata". XI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. México, Sonora.
2. NORMA Oficial Mexicana, (1993). 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"
3. Environment Information from Kodak; (1999). The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities. Eastman Kodak Company referencia J-212.
4. Oropeza, M.T., Ponce de León, C., y González, I., (1995). Ingeniería Electroquímica Principios y Aplicaciones. México, D. F., Ed. Sociedad Mexicana de Electroquímica
5. Guenter, K., (1981). Silver Recycling from photographic solutions: review of the methods, Chemical Labor Betr, 32, p40-48.
6. D. M. Mac Arthur and R.W. Forrest, (1889), US Patent 403202.
7. G. A. Kordosky, J.M. Sierakosky, M.J. Virnig and P.L. Mattison, "Gold Solvent Extraction from Typical Cyanide Leach Solutions", Hydrometallurgy 30 (1992) 291.
8. C.A. Fleming, "Hydrometallurgy of precious metals recovery", Hydrometallurgy 30 (1992) 127.

9. M.T. Oropeza, Tesis Maestría en Química, "Alternativas a la Recuperación no Contaminante de plata: Disolución y Formación de Electrodepósito (Electrocristalización)", UAM-I, México, 1991.
10. K.N. Han and M. Xinghui, US Patent 5114687, 1992.
11. M. Palomar, Tesis de licenciatura en Química, "Proceso no contaminante para recuperación de plata de sus minerales", UAM-I, México, 1991.
12. M.T. Oropeza, I. González and M. Palomar, Patente Mexicana 9101212, 1991.
13. Reyes Cruz, V., (2002). Recuperación Selectiva de Doré (Au-Ag) de Disoluciones Provenientes de de la Lixiviación de Minerales, Utilizando un Reactor Electroquímico FM01-LC. México, D. F. Tesis de Doctorado, UAM-I.
14. Roel Cruz Gaona, Tesis de Doctorado en Ciencias "Caracterización Electroquímica del Estado Superficial de Sulfuros Minerales de Hierro", UAM-I, México, 2000.
15. Nageswar, S. "Electrodeposition of silver on silver singlecrystals". *Materials Chemistry* 4 (1979) 175-188.
16. 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.
17. Sánchez, H., Chainet, E., Nguye, B., Ozil, P., and Meas, Y., (1996). Eelctrochemical Deposition of Silver from Low Cyanide Concentration Bath. *Journal of Electrochemical Society*, 143, p12799-2804.

18. Hubin, A., Simons, W., Gonnissen, D., (1997). Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulphate complexes: Part I: Modelling of the silver nuclei formation during the induction period. *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol: 433, Issue: 1-2.
19. Hubin, A., Simons, W., Gonnissen, D., (1997). Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulphate complexes: Part II. Analysis of current transients, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume:435, Issue: 1-2.
20. Palomar Pardavé, M., Miranda Hernández, M., Batina, N., and González, I., (1998). Identification of Different Silver Nucleation Processes on Vitreous Carbon Surfaces from an Ammonia Electrolytic Bath, *J. Electrochem.* 433, p81-93.
21. 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.
22. Reyes Cruz, V., Ponce de León, C., González, I., and Oropeza, M.T., (2002). Electrochemical Deposition of Silver and Gold from cyanide Leaching Solutions. *Hydrometallurgy*. 65, 187-203.
23. Ramirez Ortega P. A., (2006). Estudio electroquímico preliminar para depositar Ag proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica. México, Hidalgo. Tesis de Licenciatura, UAEH.
24. Alonso Gómez, A., Lapidus, G. T., (2004). Estudio de la eficiencia de electrodeposición de plata a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato en presencia de altas concentraciones de cobre. México, D.F. Tesis de Maestría, UAM-I.

25. Enríquez Granados M (1983). Estudio de la influencia de los parámetros más importantes de la Hidrodinámica para recuperar plata proveniente de una solución Fotográfica en un reactor electroquímico, usando un electrodo tridimensional de Acero Inoxidable.
26. Palacios Reséndiz J. A., (2005). Estudio electroquímico del depósito de Ag proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica. México, Hidalgo. Tesis de Licenciatura, UAEH
27. K.N. Han and M. Xinghui, US Patent 5114687, 1992.
28. R. Pyper and J. L. Hendrix. "Extraction of gold from finely disseminated gold ores by acidic Thiourea solution" in Extraction Metalurgy 81 I. M. M. London (1981), p157.
29. Xinag Huai Wang, "Thermodynamic Equilibrium Calculation on Au/Ag-Lixiviant Systems Relevant to Gold Extraction form Complex Ores", in R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III, Electrochem. Soc. Pennington (1992) p452.
30. A. Dadgar and J. Howarth, "Gold Leaching and Recovery: The Bromide Process", in R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III, Electrochem. Soc. Pennington (1992) p478.
31. Electrochemistry for a Cleaner Environment, Edited by David Genders and Norman Einberg. The Electrosynthesis co. Inc. East Amherst, New York (1992), p70.
32. F. C. Walsh, A First Course in Electrochemical Engineering, The Electrochemical Consultancy, England, (1993), p148, p 273.

33. J. K. Hammond, D. Robinson, C. J. Brown, D. Pletcher and F. C. Walsh; "Mass Transport Studies in Filterpress Monopolar (FM-Type) Electrolysers II - Laboratory Studies in the FM01-LC Reactor", Dechema-Monographs vol 123-VCH Verlagsgesellschaft, (1991) p299.
34. C. Ponce de León and D. Pletcher, "The influence of the medium on Pb(II) removal on a 3-dimensional electrode", *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 533.
35. R.W. Houghton and A. T. Kuhn, "Mass transport problems and some desing concept of electrochemical reactors", *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 173.
36. Heitz E. Kreysa . "Principles of Electrochemical Engineering", VCH Publishers, New York (1997).
37. Instituto de la Plata www.silverinstitute.org.
38. , María Elena Poisote Díaz y colaboradores (2006) Estudio del depósito selectivo de plata sobre un electrodo de Carbón Vítreo en soluciones complejas de tiourea a pH 2 que semejan las condiciones de lixiviación de un mineral.
39. Alejandro Alonso (2004) Estudio el depósito selectivo de plata sobre diferentes materiales utilizados como cátodos, en presencia de soluciones amoniacaes de tiosulfato con altas concentraciones de cobre en un reactor a nivel laboratorio. Tesis de Maestría en Química UAM-I, México, 2004.
40. McInnes, D. A. 1990. *The Principles of electrochemistry*. New York, Dover.
41. Pletcher, D. *A First Course in Electrode Processes*. England. The Electrochemical Consultancy.

ANEXO “A”. ABSORCIÓN ATÓMICA.

A.1. Condiciones experimentales para la absorción atómica.

Para determinar la variación de concentración de Ag en la solución a proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, se tomaron muestras de un volumen de 2 ml cada 2 y 4 minutos para las macroelectrólisis de 16 minutos macroelectrólisis de 54 minutos, respectivamente, para las dos muestras antes mencionadas se aforaron a 100 ml para poder realizar la determinación de Ag (I). Se utilizo el método de integración por concentraciones para conocer la variación de la concentración de Ag (I) en l solución EDFR. En la calibración del equipo de absorción se utilizaron tres estándares de la plata de 1.5, 2.5 y 3 ppm de Ag.

Este método se basa en la medición de cantidad de luz monocromática absorbida por el elemento atomizado a determinar.

El objetivo de la espectrofotometría de absorción atómica es determinar la cantidad de cierto elemento en una muestra mediante la absorción dentro de una llama. Para fines cuantitativos es necesario convertir este dato en la concentración del elemento que se va a determinar. El grado de absorción depende de la concentración de los átomos.

La radiación entre la absorción y la concertación del analito esta dada por la ley de Lambert y Beer.

Ley de Lambert y Beer

Cuando un haz de luz de longitud de onda única (monocromática), pasa a través de un medio que tiene una solución que contiene átomos con una concentración c y hay una absorción de luz de dicha longitud de onda realizada por estos átomos, el poder de radiación (intensidad) del haz incidente (I_0) disminuye a un valor (I) en el haz que emerge de la solución. La relación entre estos poderes de radiación I/I_0 se conoce con el nombre de transmitancia (T).

$$-\log I/I_0 = -\log T = \epsilon bc \quad (\text{A.2})$$

Donde:

I = Intensidad de la radiación después de pasar a través de la solución.

I_0 = Intensidad de la radiación antes de pasar a través de la solución.

T = Transmitancia.

ϵ = Absortividad molar.

b = Espesor del paso óptico.

c = Concentración de la solución.

ϵ es una constante de proporcionalidad, llamada absortividad molar, es característica de la especie absorbente y depende de la longitud de onda de la radiación, el término de $-\log I/I_0$ se denomina absorbancia (A) por lo tanto $A = \epsilon bc$. Esta ecuación indica que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración y representa la ley de Lambert y Beer.

ANEXO “B”. VOLTAMPEROMETRÍA

La voltamperometría es una técnica potenciodinámica, en la cual se hace variar el potencial de manera controlada (generalmente de forma lineal con respecto al tiempo), y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo, como se muestra en la figura B.1.

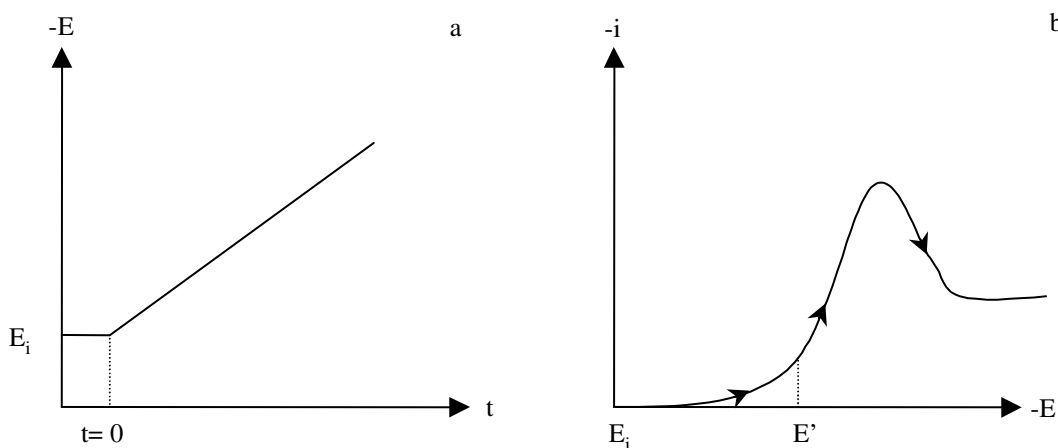


Figura B.1. (a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo en una voltamperometría de barrido lineal

Una variante de esta técnica es el barrido de potencial cíclico que consiste en la imposición al electrodo de una variación lineal cíclica de potencial (E), de modo que el potencial vuelva a su valor original se denomina voltamperometría cíclica. Esta técnica es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios. En el caso de una reacción de electrodo sencilla, a medida que aumenta el potencial crece la corriente hasta que aparece un pico de corriente a un potencial característico de la reacción electroquímica que tiene lugar. La señal aplica de esta técnica es mostrada en la figura B.2a.

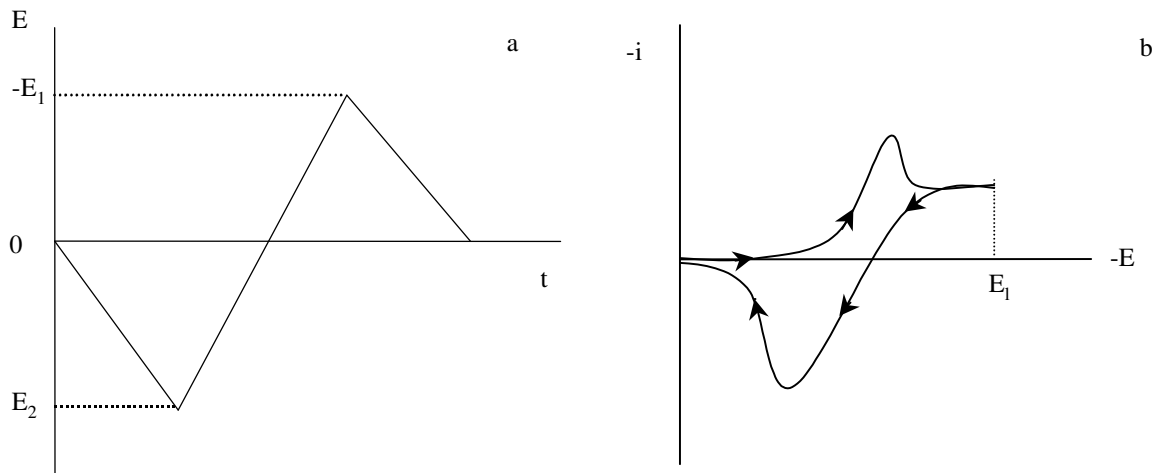


Figura B.2. (a) Esquema del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría, cíclica.

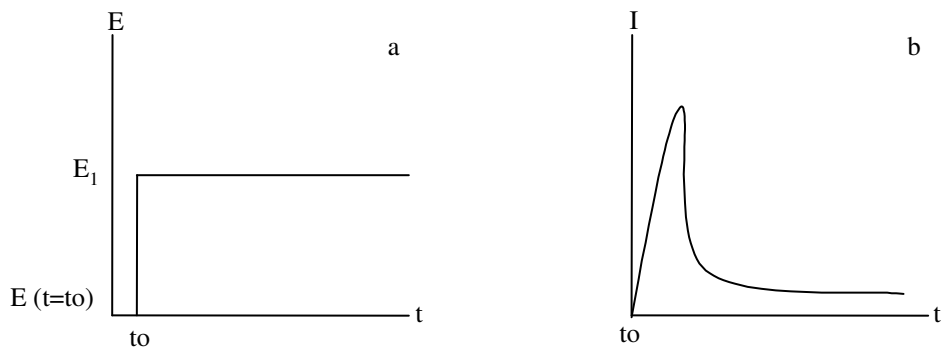
El uso de esta técnica permite, entre otras cosas, obtener un “espectro electroquímico” de la solución de manera rápida, realizar análisis sobre los mecanismos de reacción, y encontrar intervalos de potencial en los que presenten procesos de óxido-reducción en un sistema.

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 C.1a y C.1b.

Considerando la reacción electroquímica representada en la ecuación F.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 C.2, 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 C.1. (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.

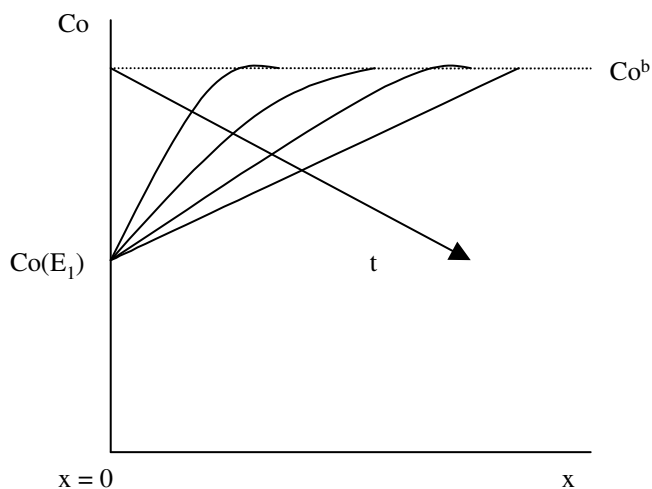



Figura C.2. Representación esquemática del cambio de los perfiles de concentración de la especie O . $C_o(E_1)$ representa la concentración de O fijada mediante el establecimiento del potencial E_1 . C_o^b es la concentración de O en el seno de la solución.

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 "E" CERTIFICADO DE ANÁLISIS QUÍMICO DEL ELECTRODO DE Ag DE ALTA PUREZA.

Certificate of Analysis				PREMIUM® HIGH PURITY PRECIOUS METALS	
Silver rod, 7mm (0.275in) dia. Premium, 99.999% (metals basis)					
Stock Number: 11473					
Lot Number: J02L25					
Analysis					
Ag	BAL	Cu	2	Au	ND
Pt	1	Pd	ND	Al	ND
B	ND	Fe	4	Mg	ND
Ni	ND	Pb	ND	Sn	ND
Zn	1				
Purity		99.999%			
Values given in ppm unless otherwise noted					
ND: Sought but not detected					
Certified by:					
<i>Paul V. Conolly</i>					
Quality Control					
Alfa Aesar® A Johnson Matthey Company					
30 Bond Street • Ward Hill, MA 01837-8009 USA • Telephone: (978) 521-6300 • Fax: (978) 521-6350					
Toll-free Catalog Sales: (800) 343-0660 • Technical Services: (800) 343-7276 • Specialty/Bulk Sales: (978) 343-8025					
www.alfa.com • email: info@alfa.com					
					

ANEXO “F” Transporte de masa

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 ($E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + (RT/nF) \cdot \ln C_M^{n+}$) 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 :

$$j = -nFC_M^{n+} k^0 \exp \{ (-n\beta F/RT) \cdot (E - E_{M/M^{n+}}^0) \} \quad (\text{F.2})$$

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.

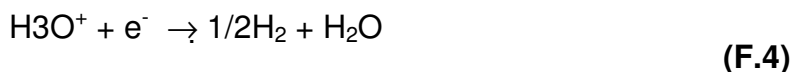
◆ **Reducción de oxígeno.** El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de depósito, dependiendo de que tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. En el laboratorio, el oxígeno disuelto es eliminado si se burbujea nitrógeno, aunque se 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.