



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE PLATA A PARTIR DE
LIXIVIADOS DE DORÉ**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

P R E S E N T A

AMÉRICA RUTH MARÍN DOMÍNGUEZ

MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado designado:

Presidente: Francisco Javier Garfias Vásquez

Vocal: Carlos Rodríguez Rivera

Secretario: Marco Antonio Talavera Rosales

1er. Suplente: Carlos Rosendo Arganis Juárez

2°. Suplente: José Hernández Espinosa

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 211 de Corrosión

Edificio D, Facultad de Química

Asesor: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

Sustentante: América Ruth Marín Domínguez

AGRADECIMIENTOS

EN PRIMER LUGAR AGRADEZCO A DIOS POR PERMITIRME CONCLUIR UNA ETAPA MÁS DE MI VIDA, GRACIAS POR ILUMINAR MI CAMINO Y LLENARLO DE BENDICIONES.

A MIS PADRES POR LA PACIENCIA Y EL APOYO INCONDICIONAL QUE ME DIERON A LO LARGO DE ESTOS AÑOS, POR EL EJEMPLO DE VIDA Y POR EL CARIÑO QUE CADA UNO DEMUESTRA DE MANERA PARTICULAR.

A MI ABUELITA MARÍA Y A MÍ TÍA SILVIA, GRACIAS POR LA GUÍA, POR EL CUIDADO DESINTERESADO Y POR SU ENTUSIASMO LAS QUIERO MUCHO, Y ÉSTE PEQUEÑO ÉXITO TAMBIÉN ES SUYO.

A MI HERMANITO GRACIAS POR SER EL MÍO TE QUIERO MUCHO

AL DR. GARFIAS POR SU CONFIANZA, POR SU PREOCUPACIÓN Y SU CONSTANTE APOYO, GRACIAS POR TODAS SUS ATENCIONES, POR SU TIEMPO, Y POR ENSEÑARME QUE LA PACIENCIA Y EL TRABAJO CONSTANTE FORJA NUESTRO CARÁCTER Y NOS HACE VALIOSOS.

A MIS INCONDICIONALES AMIGAS A LAS QUE QUIERO COMO HERMANAS ALEJANDRA Y GABRIELA, GRACIAS POR SU TIEMPO, SUS CONSEJOS SU AMISTAD Y POR SU GENEROSA AYUDA, LAS QUIERO.

A TODOS MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS POR LOS BUENOS Y LOS MALOS MOMENTOS COMPARTIDOS A LOS QUE ESTÁN PRESENTES Y A QUIENES YA NO LO ESTÁN.

UN AGRADECIMIENTO ESPECIAL A GABRIEL Y A GADI POR SU PACIENCIA AYUDA Y AMISTAD

A HÉCTOR BASAVE, GRACIAS POR TU AMOR Y TU CARIÑO INCONDICIONAL. POR APOYARME EN TODO MOMENTO POR CONFIAR EN MI, POR REGALARME MUCHOS MOMENTOS DE FELICIDAD Y POR COMPARTIR TUS SUEÑOS, TUS ILUSIONES Y TUS MAS GRANDES ANHELOS CONMIGO. TE AMO.

CONTENIDO

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| CAPITULO 1..... | 7 |
| 1. ANTECEDENTES..... | 8 |
| 1.1 PRINCIPALES MINERALES DE PLATA..... | 9 |
| 1.2 EXPLOTACIÓN DE LA PLATA EN MÉXICO..... | 10 |
| 1.3 PROPIEDADES DE LA PLATA | 11 |
| 1.3.1 PROPIEDADES FÍSICAS | 11 |
| 1.3.2 PROPIEDADES QUÍMICAS..... | 13 |
| 1.4 DESARROLLO DE LOS PROCESOS..... | 13 |
| 1.5 REFINACIÓN ELECTROLÍTICA DE LA PLATA..... | 16 |
| 1.5.1 Proceso de refinación con ácido nítrico..... | 16 |
| 1.5.2 Celda electrolítica Moebius..... | 17 |
| 1.5.3 Celda Balbach Thum..... | 18 |
| 1.6 OBTENCIÓN DE LAS PLACAS DE ALEACIÓN DORÉ..... | 19 |
| 1.7 APLICACIONES Y USOS MÁS COMUNES DE LA PLATA..... | 20 |
| 1.8 OBJETIVOS..... | 21 |
| CAPITULO 2..... | 22 |
| 2. MARCO TEÓRICO..... | 23 |
| 2.1. CINÉTICA ELECTROQUÍMICA | 23 |
| 2.1.1 RELACIÓN ENTRE POTENCIAL ELÉCTRICO Y DENSIDAD DE CORRIENTE...24 | |
| La densidad de corriente en un electrodo..... | 25 |
| Potencial de electrodo | 25 |
| Sobre potencial | 25 |
| Potencial de equilibrio..... | 25 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.2 | CELDA TIPO ELECTRODO ROTATORIO, PRINCIPIOS Y USOS..... | 25 |
| 2.2.1 | CÁLCULO DEL NÚMERO DE REYNOLDS EN UN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO..... | 27 |
| | CÁLCULO DE PROPIEDADES..... | 27 |
| | CÁLCULO DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE..... | 28 |
| 2.3 | TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS..... | 29 |
| 2.3.1 | CRONOAMPEROMETRÍA..... | 29 |
| 2.3.2 | CURVAS DE POLARIZACIÓN..... | 30 |
| 2.3.3 | ELECTROCRISTALIZACIÓN..... | 31 |
| | CAPITULO 3..... | 32 |
| 3 | DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 33 |
| 3.1 | MATERIAL..... | 33 |
| 3.2 | PARÁMETROS DE ESTUDIO Y CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA..... | 36 |
| 3.3 | EXPERIENCIAS..... | 37 |
| | Grupo 1 | 37 |
| | Grupo 2 | 38 |
| | Grupo 3 | 39 |
| | Grupo 4 | 41 |
| | CAPITULO 4 | 42 |
| 4.1 | PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS | 43 |
| 4.2 | RESULTADOS DEL GRUPO 1 | 50 |
| | GRÁFICA 1 | 50 |
| | GRÁFICA 2 | 52 |
| | GRÁFICA 3 | 54 |
| | GRÁFICA 4 | 55 |
| 4.3 | RESULTADOS DEL GRUPO 2 | 57 |
| | GRÁFICA 5 | 57 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.4 | RESULTADOS DEL GRUPO 3 | 59 |
| | GRÁFICA 6 | 59 |
| | GRÁFICA 7 | 61 |
| | GRÁFICA 8 | 63 |
| | GRÁFICA 9 | 65 |
| | GRÁFICA 10 | 67 |
| 4.5 | RESULTADOS DEL GRUPO 4 | 69 |
| | GRÁFICA 11 | 69 |
| | GRÁFICA 12 | 71 |
| | GRÁFICA 13 | 73 |
| | GRÁFICA 14 | 75 |
| 4.6 | RESULTADOS OBTENIDOS POR MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB) | 77 |
| | CAPITULO 5 | 81 |
| 5.1 | CONCLUSIONES | 82 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 85 |

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La plata es un metal valioso utilizado, por ejemplo, en fotografía, en joyería, en medicina, en electricidad, en fabricación de espejos y en electrónica. Dada su importancia, existen en México varias plantas de refinación de éste metal proveniente de minerales obtenidos en minas del centro y del norte del país. Ésta industria de transformación logró que, en el año de 2006, México ocupara el segundo lugar, después de Perú, como país productor de plata del mundo con una producción de 96.4 millones de onzas, seguido por China, Australia y Chile.

La tecnología actual de recuperación de plata en México en algunas de éstas industrias de refinación de metales, considera el uso de celdas constituidas de un ánodo de aleación de plata e impurezas, llamado doré, y un cátodo de acero inoxidable donde se depositan los cristales de plata. El electrolito dentro de la celda contiene una concentración de iones plata entre los valores de 100 a 500 g/L acompañado de impurezas (iones) que, según el valor de su concentración, presentan un efecto mayor o menor sobre el consumo de energía total de la celda y sobre el tipo de cristal de plata depositado.

Por lo anterior, en éste trabajo de investigación se propuso recuperar electroquímicamente la plata a partir de soluciones concentradas y encontrar las mejores condiciones de operación con el fin de aumentar la productividad de la celda unitaria dentro del proceso electrolítico. Para ello, se realizó un análisis de las principales variables que afectan el crecimiento de los cristales de plata en un proceso de recuperación electrolítico, a partir de una solución de doré (licor proveniente de una lixiviación de placas de plata impura, con ácido nítrico), en una micro celda de disco rotatorio sin recirculación de flujo.

Siendo así, se estudió el efecto de la *concentración de impurezas* en el electrolito sobre el consumo de energía y el efecto de la *velocidad de rotación* del electrodo sobre el crecimiento de los cristales de plata y la productividad de la celda.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

La ingeniería electroquímica se define como la ciencia que se encarga del estudio de los cambios químicos producidos por una corriente eléctrica, y de la producción de electricidad por medio de una reacción química.

La ingeniería electroquímica es una rama de la ingeniería química que se apoya de la ingeniería eléctrica y de la metalurgia, la cual no sólo atañe a las cuestiones electroquímicas consideradas, sino también al suministro de energía a la industria y a la utilización de la misma, al proyecto, la construcción, el diseño y funcionamiento de los aparatos, maquinaria e instalaciones destinadas a la obtención de productos electroquímicos. La industria electroquímica puede dividirse en varias clases, entre ellas se encuentran:

1. Por su naturaleza electrolítica:

- Electro-disociación, entre las que se encuentra el caso del cloro y los metales alcalinos
- Obtención electrolítica, entre las que se encuentran el cobre, zinc y metales preciosos, en este caso se parte de la lixiviación de un mineral u otro sustrato
- El vasto grupo del refinado electrolítico, en el que se encuentra el níquel y el cobre electrolíticos
- Electrodeposición representada por la galvanoplastia

2. Industria de los electrolitos fundidos, como es el caso de la manufactura de aluminio y magnesio

3. El grupo electro térmico, como es el caso de la obtención de cloruro de calcio

4. Las ferroaleaciones de horno eléctrico, como es el caso de la producción del acero

5. Reacciones en fase gaseosa, para la fabricación de hidrógeno y oxígeno

6. El grupo de las baterías, considerando tanto las baterías primarias como las secundarias

En ocasiones, los métodos electroquímicos son más caros que los métodos químicos, pero la pureza de los productos es mucho mayor, en ello radica la importancia de su uso [1].

1.1 PRINCIPALES MINERALES DE PLATA

La plata es un metal nativo y está presente en una gran variedad de minerales. Los minerales de plata más conocidos, aunque no todos explotados de manera industrial, son:

- *Argentita* (Ag_2S)
- *Clorargirita* (AgCl)
- *Polibasita* ($\text{AgCu}_{16}(\text{SbAs})_2\text{S}_{11}$)
- *Proustita* (Ag_3AsS_3)
- *Pirargirita* (Ag_3SbS_3)

Por dar un ejemplo, en Estados Unidos el 63% de la plata que se produce es derivada de la explotación de las menas del metal y el 37% restante de otros minerales que llegan a contener el metal. En éste país, la plata es uno de los mercados más demandantes y tiene un predominio industrial en algunas de las siguientes industrias:

1. Materiales fotográficos
2. Productos electrónicos
3. Aleaciones
4. Soldaduras
5. Desinfectantes

Así, en el año de 1986 el 9.5% de la demanda de éste metal fue en la joyería y en la acuñación de monedas, mientras que la demanda restante fue por parte de las otras industrias, incluyendo a la platería. La plata es uno de los materiales, que al igual que el oro, fue identificado en forma nativa desde tiempos prehistóricos. Los datos de la existencia de la plata en Egipto datan desde el año 4000 A.C. En los años subsecuentes, el uso de la plata se introdujo en la cultura del mediterráneo [2].

1.2 EXPLOTACIÓN DE LA PLATA EN MÉXICO

México es uno de los países más importantes en producción de plata en el mundo, pero ¿dónde y cómo se lleva a cabo esta explotación?, ¿Cuáles son los métodos de extracción y refinación más utilizados?, son preguntas que nos hacemos y que se responden a continuación.

Desde tiempos de la caída de las culturas Azteca e Inca, se comenzó a explotar los yacimientos metalíferos que los españoles habían descubierto por ellos mismo o a través de la información proporcionada por algunos indígenas.

En México se utilizaron métodos de extracción que fueron desarrollados por los indígenas de aquella época, los cuales habían llegado a un grado avanzado en tecnología. Las operaciones de extracción consistían en disolver la plata en plomo fundido y en la progresiva eliminación de éste último por oxidación al contacto con el aire. Toda esta labor se llevaba a cabo en hornos perforados y calentados con leña o carbón vegetal, poco tiempo después se adaptaron a este método los procesos de molienda y fundición.

En el año de 1561, se introduce un proceso conocido con el nombre de amalgamación, descubierto por el Sevillano Bartolomé de Medina y perfeccionado por su colaborador Gaspar de Loman. Su invento permitió beneficiar, con buenos rendimientos, el metal puro de plata y algunas de sus aleaciones. El proceso consistía en mezclar la mena molida y húmeda con sal de mercurio en presencia de piritas de cobre calcinadas que actuaban como catalizador, con lo cual, se obtenía una amalgama de plata que se dissociaba por calentamiento. El ahorro de combustible era notorio pero el proceso duraba de 2 semanas a dos meses, según las condiciones ambientales. Cabe señalar que este método fue perfeccionado en Perú por el español Alonso de Barba, ya que propuso con éxito que se realizara la amalgama en caliente dentro de un cazo de cobre. Esta modificación llevó el nombre de cazo y cocimiento. Estos métodos fueron utilizados hasta mediados del siglo XIX en Perú y en México [3].

Hoy en día, la producción minero metalúrgica del país (referida a las actividades de extracción, beneficio, fundición y afinación de minerales metálicos y no metálicos) presenta cambios en su volumen de fabricación en función del mercado. Por ejemplo, en junio de 2008 la producción descendió 7.2% en términos reales respecto al mismo mes de 2007. Este comportamiento se asoció al desempeño heterogéneo entre los distintos metales y minerales que la integran. Siendo así, cayó la producción del cobre, de la plata, y del yeso, carbón no coquizable, del azufre, del

zinc y del hierro. En cambio, se elevó la producción de plomo, oro, coque y fluorita en el mismo mes que se reporta la comparación anterior.

El 74.8% de la extracción y beneficio de la plata se concentró en tres estados: Zacatecas contribuyó con 47.1%, Chihuahua 14.7% y Durango 13%, mientras que el 25.2% se realizó en Coahuila de Zaragoza, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora y otros estados.

Entre los metales preciosos (utilizados tanto para fines industriales, como en la acuñación de moneda y joyería), la producción de plata disminuyó en 24.4% al sumar 190,532 kg, y la de oro alcanzó 3,690 kg, lo que significó un incremento de 15.4% en junio pasado respecto al mismo mes de 2007[4].

Minera El Pílon es la principal productora de plata del Estado de Jalisco, aportando el 3.5% de la producción nacional de plata y cuenta con reservas probadas de 18 millones de onzas troy del mismo mineral.

En un total de 17 años se han desarrollado más de 10 km de túneles y obra minera necesarios para la extracción de la plata, mismos que son enviados a su planta de beneficio, la cual comenzó con una producción de 300 toneladas por día, incrementándose hasta cerca de 800 toneladas por día en la actualidad, con leyes del orden de los 350 gramos de plata por tonelada, lo que permite producir más de 5.5 toneladas de plata por mes, bajo el proceso de cianuración [5].

1.3 PROPIEDADES DE LA PLATA

1.3.1 PROPIEDADES FÍSICAS

La **plata** es un elemento químico de número atómico 47 situado en el grupo 1b de la tabla periódica de los elementos. Es un metal de transición blanco, brillante, blando, dúctil, maleable y es el mejor conductor metálico del calor y la electricidad. Se encuentra en la naturaleza formando parte de distintos minerales (generalmente en forma de sulfuro) o como plata libre. Es muy escasa en la naturaleza, de la que representa una parte en 10 millones de corteza terrestre. La mayor parte de su producción se obtiene como subproducto del tratamiento de las minas de cobre, cinc, plomo y oro.

Su símbolo es **Ag** y proviene del latín *argentum* y el griego *ἄργυρος*, nombres del metal en esos idiomas (derivados de una raíz indo-europea que significa 'brillante'). Su nombre es una evolución de la palabra latina "*platus*" que significaba en un inicio "*plano*" y posteriormente "*lámina metálica*". En castellano existe el término *argento*, de uso exclusivamente literario, pero es más común en italiano. La plata pertenece al grupo de los metales nobles, presenta propiedades intermedias entre el cobre y el oro, cristaliza en estructura *cúbica centrada en la cara*. Debido a su alto grado de simetría, contiene muchos planos de deslizamiento los cuales ayudan a que el material tenga excelentes propiedades mecánicas. La plata es un metal de fácil acuñación, dúctil y altamente maleable, presenta mayor dureza que el oro y un brillo blanco metálico susceptible al pulimento. Su superficie se empaña en presencia de ozono, sulfuro de hidrógeno o aire con azufre. Su maleabilidad y ductilidad sólo son superadas por el oro, tal que es posible obtener láminas de 0.00025 mm de espesor. También se puede fabricar hilo de 180 m de longitud con sólo un 1 g de éste metal. La plata tiene una de las más altas conductividades eléctricas de todos los metales, incluso superior a la del cobre, es el conductor por excelencia, pero su alto precio a nivel internacional ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones eléctricas. La plata pura también presenta la mayor conductividad térmica, el color más blanco y el mayor índice de reflexión de todos los metales (aunque refleja mal la radiación ultravioleta). Algunas sales de plata son fotosensibles (se descomponen por acción de la luz) y se han empleado en fotografía. En la tabla I se muestran los valores de las diferentes propiedades de la plata aquí mencionadas [6].

TABLA I. Propiedades físicas de la plata ¹

| SÍMBOLO | DENSIDAD (kg/m³) | DUREZA MOHS | RADIO ATÓMICO CALCULADO | PUNTO DE FUSIÓN |
|-------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------|
| Ag | 10490 | 2.5 | 165 pm | 1234.93 K |
| CALOR ESPECÍFICO | CONDUCTIVIDAD TÉRMICA | CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA | MASA ATÓMICA | ELECTRONEGATIVIDAD |
| 232 J/(Kg-K) | 429 W/(m-K) | 63x10⁶ m⁻¹·Ω⁻¹ | 107.8386 g/mol | 1.93 Pauling) |

¹ Chang. "Química general" Mc Graw Hill, tercera edición México 2000

1.3.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

La plata fundida absorbe grandes cantidades de oxígeno durante su solidificación. A una temperatura de 1000°C, 1 cm³ de plata fundida disuelve un máximo de 20 cm³ de oxígeno que corresponde a la composición estequiométrica del compuesto AgO_{0.01}. El hidrógeno es muy poco soluble en la plata líquida al igual que el nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, mientras que los gases nobles son insolubles en la plata.

Por otra parte, los halógenos reaccionan de forma violenta con la plata fundida, donde el gas cloro que se forma corroe a la plata a temperatura ambiente y forma un óxido estable. Con respecto a la solubilidad de la plata metálica en agua, ésta es muy baja pero es suficiente para mostrar un efecto “*bactericida*”. Es importante señalar que el medio perfecto para disolver éste metal es en *ácido nítrico concentrado*, aunque también se logra disolver en ácido sulfúrico concentrado y caliente. La rapidez de disolución en ácido sulfúrico diluido es factible siempre y cuando se tenga la presencia de oxígeno e hidrógeno en forma de peróxido. La plata se disuelve en ácidos oxidantes y puede presentar los estados de oxidación +1, +2 y +3, siendo el más común el estado de oxidación +1. El óxido y sulfato formado sobre la plata puede disolverse en ácido cítrico limpiándolo y formando citrato de plata.

1.4 DESARROLLO DE LOS PROCESOS

Se ha escrito muy poco acerca de las técnicas que han sido utilizadas para la extracción de plata en siglos pasados, pero se tiene evidencia de que la cultura egipcia ha sido la primera en separar la plata del oro partiendo del calentamiento de sus sales. Se dice que las primeras fuentes de plata estuvieron contenidas en minerales de plomo. En la edad media, los depósitos nativos de plata fueron de gran importancia para su explotación en el centro de Europa, donde los metales ricos en éste metal eran fundidos y después separados manualmente. Muchas de la piezas de plata conocidas en la actualidad y cuyo rango de peso oscilaba entre 100 kg y una tonelada fueron fabricadas por éste método.

La plata es uno de los siete metales conocidos desde la antigüedad, como se menciona en el libro del Génesis, donde los montones de escoria hallados en Asia Menor e islas del mar Egeo, indican que la plata comenzó a separarse del plomo al menos cuatro milenios antes de Cristo.

No resulta difícil imaginar el efecto que hubo de producir en aquellos pobladores (que habían tallado y pulido la piedra, que encontraron la cual contenía también cobre y estaño, llegando incluso a generar aleaciones con ayuda del fuego para obtener bronce) el descubrimiento de un metal raro y poco frecuente, de color blanco, brillo imperecedero e insensible al fuego que otros metales derretía. Tal asombro justificó la atribución al metal de singulares propiedades, de las que los demás metales carecían, salvo el oro claro está; pues ambos no eran sino regalos de la naturaleza, formados uno por el influjo de la Luna, y el otro por el del Sol. Los demás, *viles metales*, estaban sujetos a los cambios y transformaciones, que por los rudimentarios medios entonces disponibles podrían producirse; lejos, muy lejos, de la perfección de la plata y el oro. No es de extrañar que por ello surgiera la idea de la transmutación de los metales en un vano intento de perfeccionar aquellos viles metales y dando lugar a la aparición de las primeras doctrinas de la Alquimia. Particularmente adecuado parecía para tal propósito el mercurio en el que se observaba el aspecto y color de la plata, hasta tal punto que se le dio el nombre de *hydrargyrum* (plata líquida) de donde proviene su símbolo químico (Hg).

La plata, como el resto de los metales, sirvió para la elaboración de armas de guerra y posteriormente para la manufactura de utensilios y ornamentos de donde se extendió al comercio al acuñarse las primeras monedas de plata, llegando a constituir la base del sistema monetario de numerosos países. En 1516 Juan Díaz de Solís descubrió en Sudamérica el *mar Dulce* que posteriormente Sebastián Caboto denominó Río de la Plata, creyendo que allí abundaba el precioso metal, y de donde tomará el nombre la Argentina. Años más tarde, el hallazgo de grandes reservas de plata en el Nuevo Mundo en Zacatecas y Potosí en Bolivia y su importación a Europa provocó un largo periodo de inflación que lejos de estancarse en España se difundió por Europa.

Los mineros griegos y romanos supieron como procesar los minerales de plomo con cierto contenido de plata. El plomo era oxidado en un horno de copelación para su total recuperación logrando obtener plata con un grado de pureza entre 65 y 87.5%, y se podían obtener valores aún mayores a este rango de pureza, pero para lograrlo se necesitaba oxidar fuertemente el material y así se alcanzaba un valor de hasta 99% de pureza.

Cuando la plata era encontrada en depósitos minerales de cobre, se utilizaba un método conocido como proceso de **licuefacción**. Éste método consistía en dos pasos: el primero era fundir la mena con plomo utilizando un sople de aire caliente; y el segundo, era la separación de la plata en fase líquida.

En 1566, se introduce el proceso de formación de amalgamas, el cual tenía como objetivo mejorar la productividad y la rapidez de recuperación de la plata en las minas de nuestro país y en Sudamérica. Éste proceso llegó a tal grado de dominio, que logró ser adaptado en Estados Unidos y utilizado hasta el año 1800, donde sufrió grandes cambios y modificaciones para ser utilizado en la recuperación de un amplio grupo de materiales en bruto.

En los siguientes años, se desarrollaron gran variedad de técnicas que ayudaron a economizar los costos de recuperación. Por ejemplo, la copelación de plomo mejoró su refinación rápidamente debido a la introducción del proceso **Pattison**, el cual fue utilizado por mucho tiempo, pero fue remplazado posteriormente por el proceso **Parkes**, por ser más barato y fácil de obtener la plata por flotación de escoria en el plomo líquido al formar pequeñas hojuelas que eran retiradas de una forma sencilla.

En 1843, se introduce un proceso de tostación clorada, el cual era utilizado después de la lixiviación de cobre con salmuera. Éste proceso ayudaba a eliminar los cloruros de plata que estaban presentes. Varios años después, ésta técnica de tostación fue remplazada por la tostación sulfurosa, la cual se llevaba a cabo a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de los sulfuros de cobre y de plata, teniendo como paso subsecuente la lixiviación con agua. Éste proceso fue conocido también con el nombre **Ziervogel** y utilizado por más de 100 años en Alemania para el beneficio de minerales de plata.

Tiempo después se utilizó el proceso **Patera** que consistía en separar la plata por medio de una tostación sulfurosa que contenía sales de sulfato de sodio, estas sales se mezclaban con el mineral produciendo una salmuera, a la cual se le mezclaban sales de cobre que permitían la precipitación de la plata. En México y baja California, fue utilizado este método por largos años, hasta que se logró la mejora del proceso y fue sustituido por el proceso **Kiss**, el cual utilizó sales de tiosulfato de calcio en lugar de sodio.

A partir de 1900, se utilizó por primera vez la lixiviación con cianuro dando inicio con este proceso a la extracción de plata en medio líquido, eliminando por completo el uso de la fusión para la extracción de plata. Con esta aportación se dio inicio a la utilización de procesos hidrometalúrgicos [2].

Uno de los productos finales en el proceso de recuperación de metales en las minas, es una aleación llamada "*Doré boullion*", palabras provenientes del francés cuyo significado es "*Caldo dorado*". Éste Doré contiene invariablemente plata, cobre, y algunas veces hierro, plomo, zinc y

algún elemento del grupo de metales preciosos (paladio, platino, rodio, rutenio, iridio y osmio). La relación del oro y la plata obtenida en aleación es de 85%-95% en plata. Esta relación puede ser más alta o más baja, esto depende principalmente de la fuente de donde provenga. El calificativo “*bullion*” se le asigna al metal cuyo porcentaje es el más alto (por ejemplo, *bullion* de plata), y en la mayoría de los casos el oro tiene un porcentaje menor que la plata [7].

1.5 REFINACIÓN ELECTROLÍTICA DE LA PLATA

La producción de plata a partir de minerales primarios, se lleva a cabo en un sistema de operación que consiste en el reciclado de la plata y de otros metales preciosos como: el oro, el platino y el cobre. Éste proceso consiste en refinar metales que cuentan con una pureza en plata de 97.5% hasta una pureza del 99.99%. Este incremento de pureza depende de la aplicación que se le quiera dar a la plata. Son diversos los tipos de celdas que se ocupan para la refinación electrolítica de plata y metales preciosos. A continuación se enlistaran solo aquellas celdas y procesos cuyo uso es aún comercial.

1.5.1 Proceso de refinación con ácido nítrico

En una gran cantidad de celdas es utilizado aún el método de disolución de plata sólida con ácido nítrico, donde la plata se disuelve de acuerdo con la siguiente reacción:



La disolución de la plata ha incrementado la eficiencia de recuperación de varios metales, entre ellos el oro y el platino, ya que al disolverse el metal se puede separar la solución rica en nitrato de plata con facilidad, permitiendo así el óptimo tratamiento de los metales residuales. Para tal fin, se utilizan aleaciones que cuentan con una composición de 75% de plata. La manera de recuperar el metal inmerso en la solución es por medio de una cementación o por una precipitación del metal con cloro. Se considera a éste un proceso simple y de fácil recuperación pero presenta la desventaja de que se requieren grandes cantidades de ácido nítrico para llevarse a cabo, por lo cual es utilizado con poca frecuencia [1-2-8].

1.5.2 Celda electrolítica Moebius

Esta celda fue utilizada en Europa empleando como electrolito nitrato de sodio, nitrato de plata y ácido nítrico. La plata y los metales que le acompañan son disueltos por medio de una reacción de oxidación sobre el ánodo. Para lograr tal fin, varios electrodos de Doré de plata llenos de impurezas son sumergidos en la celda controlando el voltaje y la corriente aplicada al sistema para lograr sólo el depósito de la plata, el cual presenta un crecimiento dendrítico. Debido a este fenómeno, se colocaron pequeñas cuchillas en el sistema que permiten el rastrilleo de los cristales de manera continua, para así evitar que exista un corto circuito en la celda que se genera si los cristales que crecen sobre el cátodo logran chocar con el ánodo.

Si la cantidad de cobre presente en el electrolito se incrementa, debido a la constante disolución del ánodo, se genera una disminución en la pureza de la plata depositada. Por lo anterior, la concentración del electrolito debe ser revisada de manera periódica.

En ésta celda, el ánodo y el cátodo presentan un arreglo vertical en paralelo dentro de la celda, como se muestra en la figura 1. La energía que se consume es de aproximadamente 0.6 kWh / kg de plata pura producida, y la celda es alimentada constantemente con nitrato de plata para evitar que el electrolito que ésta siendo beneficiado se agote.

Periódicamente, el proceso se detiene con el fin de separar los cristales depositados sobre la superficie del cátodo, aunque en la actualidad, esta separación se hace manualmente evitando por completo la interrupción de la electrolisis. Los ánodos son retirados de manera continua o interrumpiendo el proceso. Esta última opción sólo se aplica cuando el electrolito contiene altas concentraciones de cobre [1-2].

Éste tipo de celda es utilizada en el intervalo de concentración de plata de 10 – 50 g/L, aplicando una densidad de corriente anódica entre 400 – 500 A/cm², para un voltaje de 2 a 2.5 V.

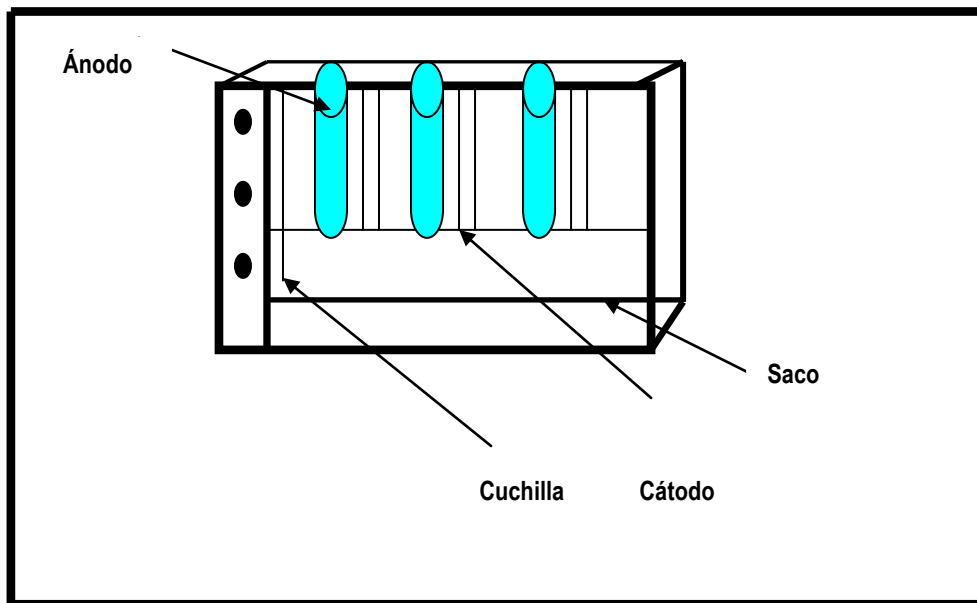


Figura 1. Vista transversal de una celda Moebius [1]

Se recomienda utilizar el proceso de la celda Moebius para la obtención de plata que está contenida en un sustrato en proporción aproximada de un 90% de plata y que presente bajo contenido de cobre. Partiendo de este porcentaje de pureza se logra incrementar tal porcentaje hasta 99.5% y en algunos otros casos hasta un 99.99%, lo cual le da a este proceso una gran ventaja y confiabilidad en la refinación de plata.

1.5.3 Celda Balbach Thum

El proceso Balbach Thum se basa en el mismo principio de operación que la celda Moebius, presentando un arreglo geométrico de los ánodos y de los cátodos dentro de la celda de manera horizontal. Los cátodos son fabricados de acero inoxidable y se le coloca al centro un cilindro de sostén el cual es fabricado de un material aislante.

Para llevar a cabo el proceso de recuperación se induce una corriente, la cual es aplicada al ánodo y al cátodo de manera continua. Los electrodos son sumergidos por completo quedando estos totalmente rodeados de solución, con ello se logra la total disolución del ánodo. Ambos electrodos son colocados a una distancia máxima de 10 cm con el fin de poder retirar los

cristales fácilmente. Una de las grandes ventajas que presenta esta celda es la fácil recuperación de los cristales de plata y la recirculación del electrolito con altos contenidos de oro. Sin embargo, ésta celda presenta varias desventajas, dentro de las cuales resalta, el excesivo consumo de energía que la celda requiere. En la fotografía 1, se muestra un tren de celdas Balbach Thum de tipo comercial.

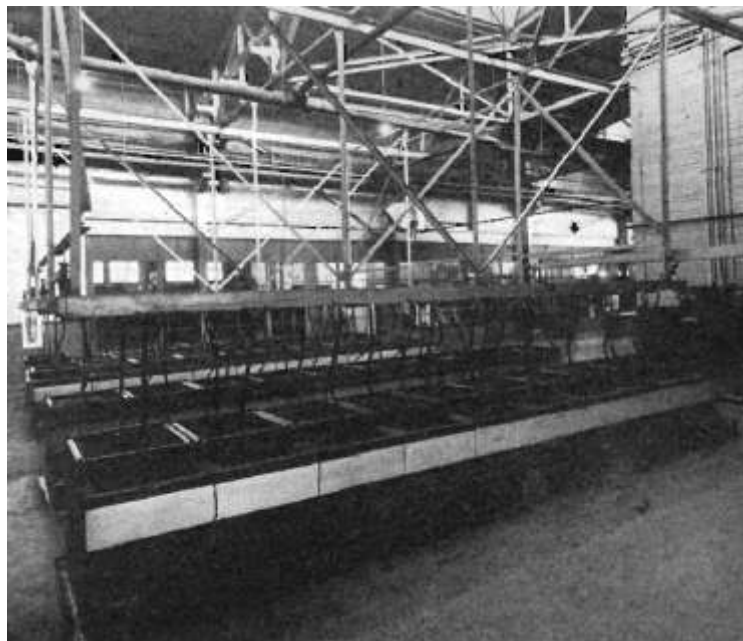


Figura 2. Tren de Celdas Balbach Thum [2]

1.6 OBTENCIÓN DE LAS PLACAS DE ALEACIÓN DORÉ

Como se mencionó con anterioridad, uno de los productos finales que se obtienen de las minas es la aleación Doré boullión de plata. Éste Doré contiene, por lo general, 97% de plata y aproximadamente 0.15% de oro y el resto de cobre y algunas impurezas como las que se describen en la sección 1.4 [7].

1.7 APLICACIONES Y USOS MÁS COMUNES DE LA PLATA

De la producción mundial de plata, cercano al 70% se usa con fines monetarios, buena parte de este metal se emplea en orfebrería, y en menores cantidades en la industria fotográfica, química y eléctrica.

Algunos usos de la plata se describen a continuación:

- Fotografía. Por su sensibilidad a la luz (especialmente el bromuro y el yoduro, así como el fosfato). El yoduro de plata se ha utilizado también para producir lluvia artificial.
- Electricidad. Los contactos de generadores eléctricos de locomotoras de ferrocarril Diesel eléctricas llevan contactos (de aprox. 1 in. de espesor) de plata pura.
- En Electrónica, por su elevada conductividad es empleada cada vez más, por ejemplo, en los contactos de circuitos integrados y teclados de ordenadores.
- Fabricación de espejos de gran reflectividad de la luz visible (los comunes se fabrican con aluminio).
- La plata se ha empleado para fabricar monedas desde 700 a.c., inicialmente con electrum, aleación natural de oro y plata, y más tarde de plata pura.
- En joyería y platería para fabricar gran variedad de artículos ornamentales y de uso doméstico cotidiano, y con menor grado de pureza, en artículos de bisutería.
- En aleaciones para piezas dentales.
- Como catalizador en reacciones de oxidación. Ejemplo: Producción de formaldehído a partir de metanol y aire.
- Aleaciones para soldadura, contactos eléctricos y baterías eléctricas de plata-cinc y plata-cadmio de alta capacidad [9].

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Determinar experimentalmente el **efecto de las impurezas** presentes en una solución sintética, sobre el valor del potencial eléctrico (voltaje) y la densidad de corriente eléctrica en la extracción electrolítica de plata sobre un cátodo en una micro celda de disco rotatorio sin recirculación de electrolito, y
- determinar el **efecto de la velocidad de rotación del disco** sin recirculación de electrolito, sobre el crecimiento y tipo de cristales de plata.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

A continuación se describen los principios de la cinética electroquímica, así como las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas para el análisis de diferentes sistemas. Como es bien sabido, la mayoría de estos sistemas son estudiados y analizados por medio de técnicas de alto campo como lo son las curvas de polarización. También se describen en éste capítulo las características que presenta una celda de disco rotatorio.

2.1. CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

El transporte de los iones A desde el seno de la solución hacia el electrodo (cátodo) en un medio isotérmico, para la transformación de A en B en una reacción electroquímica se presenta en tres etapas básicas (figura 2):

Etapas I

Transporte del ión A desde el seno del electrolito hacia la superficie del electrodo.

Etapas II

Transferencia de carga que acompaña la reacción química en el electrodo, la cual produce la conversión de A en B.

Etapas III

Si el producto B es soluble en la solución, se presenta esta etapa que consta de un transporte del ión B desde la interfase hasta el seno del electrolito. En algunos casos el producto de esta reacción es gaseoso, caso en el cual las burbujas de gas se evacúan abandonando la solución.

De las tres etapas mencionadas, se considera que la etapa controlante es aquella cuya velocidad es menor en el proceso de transformación electroquímica de A en B. Siendo así se consideran dos situaciones extremas en la transformación de A en B: el control por transporte de materia y el control por transporte de carga. Desde un punto de vista macroscópico, las

limitaciones antes mencionadas se pueden traducir en valores de intensidad de corriente eléctrica I que abandona el cátodo desde la superficie A_c hacia el circuito eléctrico.

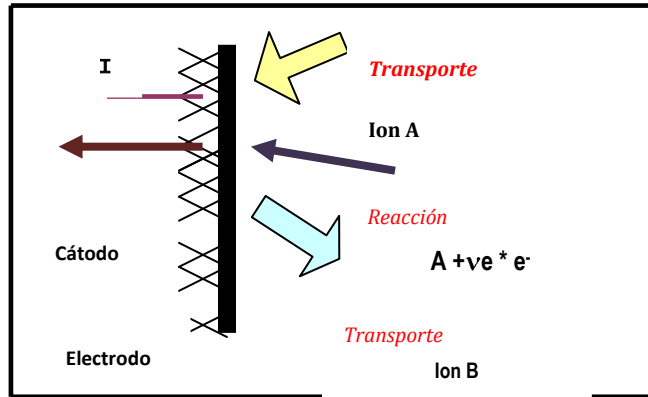


Figura 3. Representación de la cinética química en un cátodo [10]

2.1.1 RELACIÓN ENTRE POTENCIAL ELÉCTRICO Y DENSIDAD DE CORRIENTE

El potencial de celda E_{celda} de un sistema electroquímico corresponde a la suma de los potenciales obtenidos al interior de la celda:

$$E_{celda} = E^0_{celda} + \eta_a + |\eta_c| + U_{ohm} \quad (1)$$

donde $E^0_{celda} = E^0_{catodo} - E^0_{ánodo}$ es el potencial de electrolisis, η_a es el sobre potencial anódico, η_c el sobre potencial catódico y U_{ohm} corresponde a la caída óhmica global de potencial en el espacio interelectródico. Los potenciales de los electrodos son respectivamente $E^0_{ánodo}$ y $E^0_{cátodo}$ tomando los valores de $E^0_{ánodo}$ y $E^0_{cátodo}$ en el equilibrio, es decir, cuando cada electrodo se encuentra en equilibrio electroquímico con la solución en contacto y no hay circulación de corriente en el sistema. Como se ha indicado anteriormente, el potencial mínimo E^0_{celda} es la diferencia entre $E^0_{ánodo}$ y $E^0_{cátodo}$. En una celda electrolítica se puede medir [10]:

La densidad de corriente en un electrodo

Dada una superficie de electrodo A_c , la densidad de corriente se define como la cantidad de corriente que fluye a través de una superficie de electrodo conocida y su ecuación se escribe

$i = I / A_e$. Por convención se denota a la densidad de corriente anódica con un signo positivo y a la catódica con un signo negativo.

Potencial de electrodo

Este potencial cuantifica la diferencia entre el potencial de la matriz y el potencial de la solución en las inmediaciones.

Sobre potencial

Si se induce una corriente o un potencial sobre el electrodo esta se cuantifica por medio del sobre potencial, el cual cuantifica la diferencia de potencia que existe entre el equilibrio y el estado actual del sistema, el sobre potencial se reporta para un ánodo con un valor mayor a cero y para el cátodo con un valor menor a cero.

Potencial de equilibrio

Es el potencial alcanzado por un electrodo donde se produce una reacción tipo $A + \nu e \bullet e^- \rightarrow B$, el cual puede calcularse a partir de la ecuación de Nernst [10].

2.2 CELDA TIPO ELECTRODO ROTATORIO, PRINCIPIOS Y USOS

El disco rotatorio es un dispositivo que permite generar cierta turbulencia sobre el electrolito que se encuentra alrededor de él. El disco gira de forma vertical sobre su propio eje provocando así, que una cierta cantidad de líquido se impregne sobre la superficie (figura 4). La velocidad angular, ω , del electrodo es igual a $2\pi \cdot f$, donde f es la frecuencia de rotación del disco o el número de revoluciones por minuto. La distancia R a cualquier punto del electrodo es idéntica a cualquier punto de estancamiento del flujo, la velocidad tangencial a cualquier punto del electrodo es v .

El disco también permite utilizar un electrodo sólido para realizar medidas similares a las efectuadas con el electrodo de gota de mercurio, que consta de un disco de metal donde una de las caras está expuesta a la solución y gira alrededor de su centro. Como consecuencia de la rotación, la solución se pone en movimiento desplazándose desde el centro hacia fuera, lo que origina un flujo de la solución a lo largo del eje de rotación del electrodo que se dirige hacia la superficie para remplazar el líquido expulsado. En este electrodo, la corriente límite correspondiente a un proceso controlado por transporte de materia, que depende de la velocidad de giro permitiendo determinar los parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga que tiene lugar en el mismo.

Los aspectos matemáticos de la difusión por convección se pueden resolver analíticamente, con lo que se obtiene la siguiente expresión para la corriente límite,

$$I_L = 0.62nFAD \frac{2}{3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c \quad (2)$$

Donde A es el área del disco, D es el coeficiente de difusión del reactivo, ν la viscosidad cinemática de la solución ($\nu = \mu/\rho$ siendo μ la viscosidad dinámica y ρ la densidad del electrolito), ω la velocidad angular del disco, c la concentración, n el número de moles y F la constante de Faraday $\blacktriangleleft 96487 \text{ C/mol}$. El disco rotatorio ofrece la ventaja de que la corriente límite es independiente del tiempo. Su gran estabilidad logra obtener resultados con facilidad.

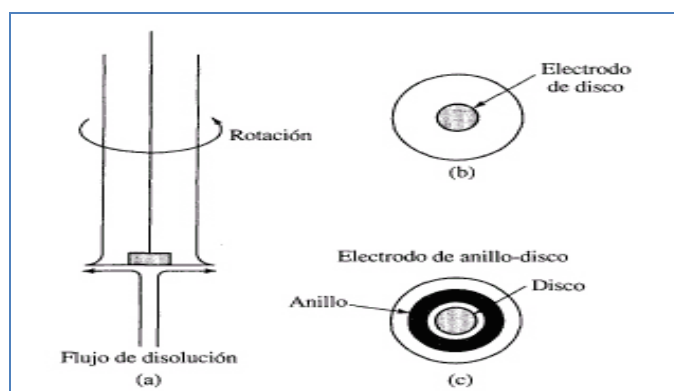


Figura 4. Electrodo de disco rotatorio [10]

- (a) Vista lateral del electrodo que muestra el modelo de flujo
- (b) Vista de la base del electrodo y (c) vista de la base de un electrodo de anillo disco

2.2.1 CÁLCULO DEL NÚMERO DE REYNOLDS EN UN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

La frecuencia de rotación se asocia al número adimensional Reynolds, Re , el cual se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Re = \frac{\omega R^2}{\nu} = \frac{2\pi f R^2}{\nu} \quad (3)$$

donde:

ω : Velocidad angular en rad s⁻¹

R : Radio del disco (electrodo) en cm

f : es la frecuencia de rotación en rpm ó en s⁻¹

μ : Viscosidad dinámica en g/cm s

d : Densidad en g/cm³

ν : Viscosidad cinemática $\nu = \frac{\mu}{d}$ en cm²/s [10]

CÁLCULO DE PROPIEDADES

El cálculo de las propiedades utilizadas para obtener los valores de densidad, viscosidad, coeficiente de difusión, viscosidad dinámica y coeficiente de actividad se hizo con el apoyo del programa OLI Stream Analyzer versión 2.0, el cual permite obtener, a partir de modelos matemáticos basados en constantes experimentales, las propiedades de electrolitos diluidos y altamente concentrados. En el programa se introducen los datos de concentración de la solución de iones de plata sin impurezas y los datos de la concentración de las soluciones de iones plata con las diversas sales que fueron agregadas. Los resultados obtenidos con ayuda del programa se presentan en el capítulo cuatro.

Con las propiedades obtenidas por el programa, se calculó la intensidad de corriente límite, el número de Reynolds, el espesor de la capa límite de difusión y la actividad de la solución para diferentes valores de frecuencia de rotación y para cada una de las concentraciones trabajadas durante la experimentación.

CÁLCULO DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE

Como ya se mencionó, es importante conocer el valor de la intensidad de corriente límite que presenta el sistema, esto con el fin de conocer el valor al cual ya no se obtiene una mayor recuperación de plata a pesar del incremento de voltaje y evitar la generación de reacciones secundarias, como la producción de hidrógeno. Para este fin fue necesario apoyarse del modelo matemático propuesto por Levich, previamente estudiado, para un electrodo de disco rotatorio el cual requiere conocer los datos del coeficiente de difusión, actividad, viscosidad cinemática y el área del electrodo. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$I_L = \frac{0.621 F A_e D^{2/3} \omega^{1/2} a}{\nu^{1/6}} = \frac{0.621 F A_e D^{2/3} \pi^{1/2} f^{1/2} a}{\nu^{1/6}} \quad (4)$$

I_L : Intensidad de corriente límite en A

ω : Velocidad angular en rad s⁻¹

ν : Viscosidad cinemática $\nu = \frac{\mu}{d}$ en cm²/s

A_e : Área del electrodo en cm²

D : Coeficiente de difusión en cm²/s

F : Constante de Faraday 96487 C/mol

a : Actividad ($a = \text{concentración} \cdot \text{coeficiente de actividad}$) en mol / cm³

2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas son consideradas como una herramienta de gran utilidad para el estudio de sistemas electroquímicos de interés, también pueden ser de gran ayuda para el análisis de una o de varias de las etapas que controlan el sistema.

A continuación se describirá una de las técnicas empleadas para determinar la variación de la corriente con respecto al tiempo cuando al sistema electroquímico de estudio se le aplica un potencial.

2.3.1 CRONOAMPEROMETRÍA

Un estudio cronoamperométrico se lleva a cabo con ayuda de un aparato conocido con el nombre de potencióstato, el cual controla el voltaje que fluye a través de un electrodo de trabajo, ajustando la diferencia de voltaje que existe entre éste y el electrodo de referencia. Químicamente, el potencial es la cantidad necesaria de energía requerida por carga para activar el proceso electroquímico cuya rapidez dependerá de la relación potencial corriente generada. Para un estudio de este tipo se debe considerar el efecto que se tiene en la interfase del electrodo sólido y el electrolito, ya que dependiendo de cada sistema se tendrán presentes o no las etapas cinéticas mencionadas con anterioridad.

El método cronoamperométrico consiste en la formación de pequeños escalones de potencial generados por la introducción de una cierta cantidad de corriente al sistema electroquímico, en un cierto lapso de tiempo.

Los resultados obtenidos en un diagrama cronoamperométrico (figura 5) se interpretan de la siguiente manera:

La región donde se tiene E_1 es el punto donde se tiene la coexistencia del electrodo con el electrolito, en el cual la reducción se lleva a cabo con una rapidez poco cuantificable, por lo tanto en este punto se considera que la concentración sobre la superficie tiende a cero, en este mismo diagrama se considera a E_2 la región donde se tiene el punto de transferencia de masa límite el cual se obtiene como una respuesta de la perturbación del sistema electroquímico. Estos eventos requieren de una alta cantidad de corriente, debido a que el flujo subsecuente mantiene al límite las condiciones de reducción de la superficie del electrodo, ya que la reducción inicial ha

generado un gradiente de concentración, la cual produce un flujo continuo de electrones sobre la superficie.

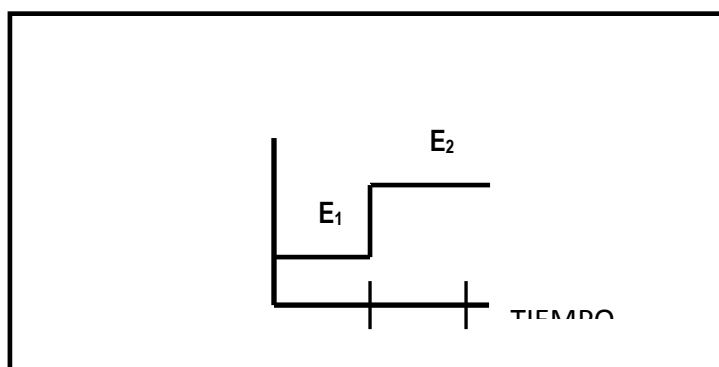


Figura 5. Esquema de la técnica Cronoamperométrica [11]

2.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Un estudio de curvas de polarización se lleva a cabo con un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato, el cual controla el voltaje que fluye a través de un electrodo de trabajo, ajustando la diferencia que existe entre este y un electrodo de referencia.

Una curva de polarización permite, en el caso de un proceso de depósito, determinar la zona de control por transferencia de carga, la zona de control por transferencia de masa y la zona de control mixto (transferencia de carga y transferencia de masa). En este estudio se observa un punto en el que la corriente anódica es igual a la corriente catódica; a este punto se le considera el punto de equilibrio, a partir de ese valor se le introduce un sobre potencial, el cual provoca que la corriente se separe del punto de equilibrio, a esto se le conoce con el nombre de polarización. El valor de potencial y de velocidad de barrido del mismo se selecciona según el estudio a realizar, la prueba arroja como resultado final una gráfica que permite leer en el eje de las abscisas los valores de potencial suministrados desde el equilibrio hasta el punto final, y en el eje de las ordenadas el valor absoluto de la corriente, el cual se puede transformar en densidad de corriente, con el valor de área expuesta del electrodo de trabajo. En general la prueba permite predecir de forma aproximada los valores de corriente límite para el caso de un proceso de reducción, y los valores de pasivación en el caso de un proceso de oxidación.

2.3.3 ELECTROCRISTALIZACIÓN

La electro cristalización es un fenómeno que se tiene presente en los procesos de electro depósito, el cual se define como una reacción que se lleva en múltiples pasos, dentro de los cuales podemos mencionar dos importantes: el primero, la transferencia de cargas sobre la superficie del electrodo; y el segundo, la incorporación del ion a la capa cristalina del sustrato utilizado como electrodo. En este segundo paso tenemos presentes dos mecanismos de gran importancia, la nucleación y el crecimiento, estos dos mecanismos son los que controlan la forma y distribución de los cristales formados sobre el electrodo.

La electro cristalización estudia dos aspectos que sobresalen en todos los procesos de reducción, el primer aspecto es el camino que recorre el ion y el segundo aspecto es el crecimiento del cristal.

En el primer aspecto se estudia todo el recorrido que hace el ion a través de todo el electrolito; que fuerzas y obstáculos son los causantes de la migración del ion y cuales otras son activadoras de ese proceso de migración. El estudio de este primer aspecto termina hasta que el ion logra incorporarse a la red cristalina.

El segundo aspecto estudia los mecanismo de nucleación y crecimiento del cristal a partir de que un ion se ha incorporada a la red cristalina del sustrato, estos mecanismos son muy complejos de explicar y aun se siguen estudiando a profundidad, por ello sólo se mencionarán los diferentes factores que pueden modificar el crecimiento y la nucleación. Cabe mencionar que el tiempo en ambos es un factor determinante [12-13-14-15-16].

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En una micro celda *sin recirculación de flujo* se estudió el efecto que produce la presencia de impurezas sobre la forma cristalográfica de un depósito de plata, obtenido por recuperación electrolítica. Para tal fin, se utilizaron diferentes soluciones sintéticas (es decir, preparadas en el laboratorio), y en cada uno de ellas se observó experimentalmente el efecto que ejercía cada una de las impurezas sobre el valor del potencial y de la densidad de corriente.

3.1 MATERIAL

El depósito se llevó a cabo sobre un cátodo de acero inoxidable. El ánodo utilizado fue de grafito y como electrodo de referencia (en la primera parte de las experiencias) se utilizó un electrodo de Calomel, cuyo valor de potencial de equilibrio fue de 0.242 V. En la segunda parte de las experiencias se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, cuyo valor de potencial en el equilibrio era de 0.194V. La temperatura a la cual se realizaron todas las experiencias fue de 38°C. Los materiales utilizados para el montaje de la celda se enlistan a continuación:

- Microcelda electroquímica *estática* (sin flujo) de 25 mL de volumen y celda encaquetada de 50 mL para baño a temperatura constante
- Electrodo rotatorio
- Electrodo de referencia, (electrodo saturado de Calomel y electrodo de Ag/AgCl)
- Puntas de acero inoxidable 304 de 0.1257 cm² de superficie
- Contraelectrodo de grafito
- Bomba peristáltica y baño de calentamiento para trabajar a temperatura de 38°C
- Electrodo rotatorio marca PAR (*Princeton Applied Research*)
- Electrodo de disco de acero inoxidable 304 y de platino para electrodo rotatorio de 0.1257 cm² de área
- Potenciostato/Galvanostato modelo 263A marca PAR con un rango de operación de 0 a 2 A y de 0 a 20 Volts
- Sistema de adquisición de datos electroquímicos que consiste en una tarjeta *National Instruments* y un software POWERSTEP (para realizar técnicas de Cronoamperometría) y POWERCV (para realizar las técnicas de polarización lineal) marca PAR

- Nitrato cúprico 2.5 hidratado R.A.
- Nitrato férrico hidratado R.A.
- Nitrato de sodio R.A.
- Nitrato de plomo R.A.
- Ácido nítrico 69-70% R.A.
- Nitrato de plata R.A.
- Placa de Paladio
- Alambre de Platino
- Papel pH de 0 a 6 marca MN (*Macherey-Nagel*) y papel pH de 0 a 3 marca MN
- Medidor de mesa para pH modelo 440 marca Corning
- Termómetro graduado en grados Celsius con rango de 0 a 100°C
- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) ó (Scanning Electrón Microscope – SEM) marca JEOL modelo JSM – 5900 LV
- En las fotografías 2 a 8 se muestra cada uno de los componentes del sistema y el montaje final del sistema.



Fotografía 2. Sistema experimental
flujo)



Fotografía 3. Celda electroquímica *estática* (sin
flujo)



Fotografía 4. Electrodo Rotatorio



Fotografía 5. Electrodo de referencia



Fotografía 6. Puntas de acero inoxidable 304



(a)



(b)

Fotografía 7. (a) Bomba peristáltica y (b) Baño a temperatura constante



Fotografía 8. Potenciostato/Galvanostato marca PAR modelo 263 A

3.2 PARÁMETROS DE ESTUDIO Y CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA

Al inicio de las pruebas se determinó el valor del potencial de equilibrio para el electrolito que se utilizó. Se observó que el valor estaba entre 0.435 y 0.730 V vs ECS, dependiendo de la concentración de las especies presentes. Los parámetros de operación del sistema fueron seleccionados a partir de la información proporcionada en diferentes fuentes bibliográficas, y partiendo de la idea de que la concentración del electrolito a trabajar excedía los valores de la mayoría de los sistemas electroquímicos conocidos y estudiados hasta el momento. En las diferentes fuentes de información encontradas se describían las características de varios sistemas electroquímicos, pero se encontró que la celda conocida con el nombre de Moebius manejaba valores de concentración y temperatura semejantes a los propuestos para la experimentación. En la descripción de los parámetros de operación de la celda se menciona que el valor de la densidad de corriente i ocupada para la recuperación de cristales de plata es de 0.1 A/cm^2 .

Considerando el dato anterior, se construyeron gráficas cronoamperométricas sin frecuencia de rotación (0 rpm), las cuales permitieron observar la variación de la corriente consumida conforme variaba el potencial en un cierto lapso de tiempo.

Al término de estas experiencias se construyeron las curvas de polarización, mostrando el valor de i en A/cm^2 en función del potencial aplicado, comparando en ellas la cantidad de energía consumida en volts al ir variando la concentración de las impurezas sin flujo dentro de la micro celda. El tiempo ocupado en cada experiencia de cronoamperometría fue de 1 minuto por prueba, el pH medido inicialmente fue de 3 en todos los casos. Todos los valores del potencial

aplicado en cada experiencia se encuentran expresados en cada gráfica con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

3.3 EXPERIENCIAS

Se realizaron 4 grupos de experiencias. Para cada grupo se utilizó un electrodo de disco rotatorio, donde el cátodo fue de acero inoxidable 304 y el ánodo una barra de grafito reticulado. En cada grupo de experiencias se utilizó la técnica de polarización lineal a la cual se le asignaron las siguientes condiciones de trabajo: la construcción comenzó desde el valor del potencial de equilibrio del sistema hasta un potencial catódico de $-3.0 V$ vs ECS con una velocidad de barrido de $5 mV/s$.

Al finalizar cada experiencia, se lavó el depósito obtenido sobre el electrodo y posteriormente se analizó la estructura al microscopio electrónico de barrido (MEB), el cual dio dos tipos de resultados, el primero fue la composición porcentual del depósito y el segundo fue la generación de una imagen a varios aumentos, la cual mostró a detalle la estructura del depósito cristalino.

Finalmente se retiró el depósito del electrodo, se lavó y se pulió la superficie utilizando una serie de lijas del número 200 al 600 con el fin de renovar la superficie.

Grupo 1

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando como cátodo un electrodo de platino y como ánodo un electrodo de grafito, para cada una de las experiencias mostradas en la tabla II.

Se utilizó la técnica de polarización lineal bajo las condiciones antes mencionadas y al mismo tiempo se fue variando la frecuencia de rotación del electrodo, los valores de la frecuencia de rotación (f) fueron los siguientes: 100, 1000, 4000 rpm, para cada grupo de experiencias.

En cada una de las experiencias se midió la viscosidad y la densidad de la solución, utilizando un densímetro y un viscosímetro.

TABLA II

| Rotación (rpm) | Concentración de Ag⁺ (g/L) |
|-----------------------|--|
| 100 | 400 |
| 1000 | 400 |
| 4000 | 400 |
| 100 | 500 |
| 1000 | 500 |
| 4000 | 500 |
| 100 | 600 |
| 1000 | 600 |
| 4000 | 600 |

Grupo 2

En este grupo se construyeron varias curvas de polarización para soluciones sintéticas de cobre variando su concentración. Los valores de concentración el electrolito utilizados para la prueba se muestran en la tabla III.

TABLA III

| Número de experiencia | Concentración de Cu²⁺ |
|------------------------------|---|
| 1 | 5 |
| 2 | 10 |
| 3 | 15 |

En este grupo de experiencia se siguió el mismo procedimiento de limpieza del electrodo que en las experiencias del grupo 1, la única variación que presentó este grupo de experiencias fue en los valores de rotación del electrodo. La velocidad de barrido y el tipo de ánodo y cátodo no variaron.

Grupo 3

En este grupo se construyeron curvas de polarización utilizando en las dos primeras experiencias de la tabla IV, la cual se muestra más adelante, un cátodo de platino y a partir de la tercera experiencia el electrodo fue remplazado por un material de acero inoxidable 304, el ánodo utilizado no se modificó.

La polarización lineal se llevó a cabo con una velocidad de barrido de 5 mV/s a sin rotación (0 rpm). Estos parámetros se basan en la observación de los resultados obtenidos en las experiencias del grupo 1.

En cada grupo de experiencias se varió la concentración de una impureza en particular, sin modificar la concentración de plata, la cual se fijó a un valor de 500 g/L.

El orden con que se realizaron las experiencias se muestra en las tablas IV, V, VI, VII y VIII.

TABLA IV

| <i>Numero de experiencia</i> | <i>Ag⁺ (g/L)</i> | <i>Cu²⁺ (g/L)</i> | <i>Fe²⁺ (g/L)</i> | <i>Na⁺ (g/L)</i> | <i>Pb²⁺ (g/L)</i> | <i>Pd²⁺ (g/L)</i> |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 500 | 2.5 | 0.005 | 5 | 3 | 0.2 |
| 2 | 500 | 5 | 0.005 | 5 | 3 | 0.2 |
| 3 | 500 | 10 | 0.005 | 5 | 3 | 0.2 |
| 4 | 500 | 15 | 0.005 | 5 | 3 | 0.2 |

TABLA V

| <i>Numero de experiencia</i> | <i>Ag⁺ (g/L)</i> | <i>Cu²⁺ (g/L)</i> | <i>Fe²⁺ (g/L)</i> | <i>Na⁺ (g/L)</i> | <i>Pb²⁺ (g/L)</i> | <i>Pd²⁺ (g/L)</i> |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.2 |
| 2 | 500 | 10 | 0.0050 | 5 | 3 | 0.2 |
| 3 | 500 | 10 | 0.010 | 5 | 3 | 0.2 |
| 4 | 500 | 10 | 0.0150 | 5 | 3 | 0.2 |

TABLA VI

| Numero de experiencia | Ag⁺ (g/L) | Cu²⁺ (g/L) | Fe²⁺ (g/L) | Na⁺ (g/L) | Pb²⁺ (g/L) | Pd²⁺ (g/L) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 500 | 10 | 0.0025 | 2.5 | 3 | 0.2 |
| 2 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.2 |
| 3 | 500 | 10 | 0.0025 | 10 | 3 | 0.2 |
| 4 | 500 | 10 | 0.0025 | 15 | 3 | 0.2 |

TABLA VII

| Numero de experiencia | Ag⁺ (g/L) | Cu²⁺ (g/L) | Fe²⁺ (g/L) | Na⁺ (g/L) | Pb²⁺ (g/L) | Pd²⁺ (g/L) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 1.5 | 0.2 |
| 2 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.2 |
| 3 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 4.5 | 0.2 |
| 4 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 6 | 0.2 |

TABLA VIII

| Numero de experiencia | Ag⁺ (g/L) | Cu²⁺ (g/L) | Fe²⁺ (g/L) | Na⁺ (g/L) | Pb²⁺ (g/L) | Pd²⁺ (g/L) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.1 |
| 2 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.2 |
| 3 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.3 |
| 4 | 500 | 10 | 0.0025 | 5 | 3 | 0.4 |

Grupo 4

Al igual que en los grupos anteriores, se construyeron varias curvas de polarización con la diferencia de que, para este grupo, se utilizó una frecuencia de rotación de electrodo de: 0 rpm, 215 rpm, 537 rpm, 1074 rpm, 2148 rpm, 3224 rpm, 4299 rpm, 5373 rpm y 9000 rpm.

Para este grupo en particular la concentración del electrolito fue de 462 g/L de Ag^+ para cada valor de rotación.

La construcción comenzó desde el valor del potencial de equilibrio del sistema hasta un potencial catódico de -3.0 V vs ECS y con una velocidad de barrido de 5 mV/s . Los Resultados obtenidos para los diferentes grupos de experiencias se muestran en el siguiente capítulo.

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 PROPIEDADES FÍSICAS

En la tabla IX se muestran los valores del espesor de la capa de difusión y de la densidad de corriente límite calculados para una solución de 500 g /L de iones plata. Los resultados muestran un ligero aumento en el valor del coeficiente de difusión, de la densidad, y del coeficiente de actividad. Esta pequeña variación provocó que el valor de las otras propiedades se viera afectado, dando como resultado un aumento significativo en el valor de la densidad de corriente límite. También se observa que al aumentar la velocidad de rotación el valor de la densidad de corriente límite se incrementa.

TABLA IX. Cálculo del espesor y de la corriente límite para una solución de plata con concentración de 500 g/L a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

| Concentración ¹ (kg/m ³) | Concentración ρ (mol/m ³) | Rotación rpm | Velocidad ω (rad/s) | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad dinámica (g/cm s) | Viscosidad cinemática (m ² /s) |
|--|--|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|
| 500 | 4635.3 | 100 | 1.67 | 1.37944 | 8.59 x10 ⁻³ | 6.23 x10 ⁻³ |
| 500 | 4635.3 | 1000 | 16.67 | 1.37944 | 8.59 x10 ⁻³ | 6.23 x10 ⁻³ |
| 500 | 4635.3 | 4000 | 66.67 | 1.37944 | 8.59 x10 ⁻³ | 6.23 x10 ⁻³ |

| Rotación rpm | Reynolds Re | Coefficiente de difusión D (cm ² /s) | Espesor (cm) | Coefficiente de actividad | Actividad (mol/cm ³) | i límite (A/cm ²) |
|-----------------|----------------|---|-----------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 100 | 67.3 | 2.0094 x10 ⁻⁵ | 0.015595674 | 0.736474 | 3.41 x10 ⁻³ | 0.04445 |
| 1000 | 672.6 | 2.0094 x10 ⁻⁵ | 0.004931785 | 0.736474 | 3.41 x10 ⁻³ | 0.14055 |
| 4000 | 2690.5 | 2.0094 x10 ⁻⁵ | 0.002465893 | 0.736474 | 3.41 x10 ⁻³ | 0.28110 |

¹ Se reporta la concentración de la solución en Kg/cm³ con el fin de facilitar los cálculos de corriente límite y número de Reynolds

En la tabla X, se presentan los resultados del valor del espesor de la capa de difusión y de la densidad de corriente límite para una solución con concentración de 600 g /L de iones plata. En ella se observa que al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, se incrementa el valor de densidad de corriente límite, y disminuye el valor del espesor de la capa de difusión. En este caso en particular, se observa que la variación en el valor del coeficiente de difusión, en la densidad de la solución y en el coeficiente de actividad, es pequeño comparado con el obtenido para una concentración de 500 g /L de iones de plata. Lo anterior da como resultado una variación poco significativa en los valores de espesor y de densidad de corriente límite, es más, se podría decir que son casi iguales, lo que demuestra que al aumentar la concentración de iones plata de 500 g/L a 600 g/L, la densidad de corriente límite no cambia apreciablemente.

TABLA X. Cálculo del espesor y de la corriente límite para una solución de plata con concentración de 600 g/L a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

| Concentración² (kg/m³) | Concentración (mol/m³) | Rotación rpm | Velocidad w (rad/s) | Densidad (g/cm³) | Viscosidad dinámica (g/cm s) | Viscosidad cinemática (m²/s) |
|---|--|-------------------------|--------------------------------|--|---|--|
| 600 | 5562.4 | 100 | 1.67 | 1.45611 | 9.05 x10 ⁻³ | 6.21 x10 ⁻³ |
| 600 | 5562.4 | 1000 | 16.67 | 1.45611 | 9.05 x10 ⁻³ | 6.21 x10 ⁻³ |
| 600 | 5562.4 | 4000 | 66.67 | 1.45611 | 9.05 x10 ⁻³ | 6.21 x10 ⁻³ |

| Reynolds Re | Coefficiente de difusión D (cm²/s) | Espesor (cm) | Coefficiente de actividad | Actividad (mol/cm³) | i limite (A/cm²) |
|------------------------|--|-------------------------|--------------------------------------|---|--|
| 67.4 | 2.0002 x10 ⁻⁵ | 0.01556602 | 5562.4 | 4.24 x10 ⁻³ | 0.04446 |
| 674.2 | 2.0002 x10 ⁻⁵ | 0.00492241 | 5562.4 | 4.24 x10 ⁻³ | 0.14061 |
| 2696.9 | 2.0002 x10 ⁻⁵ | 0.00246120 | 5562.4 | 4.24 x10 ⁻³ | 0.28121 |

En la tabla XI, se muestran los resultados calculados para una solución Doré con concentración de 462 g/L de iones plata, la cual contiene varias impurezas. En los resultados se observa que al

² Se reporta la concentración de la solución en Kg/cm³ con el fin de facilitar los cálculos de corriente límite y número de Reynolds

aumentar la frecuencia de rotación del electrodo, se incrementa el valor de densidad de corriente límite y la disminución de espesor de la capa de difusión, si se comparan los valores obtenidos con los de la solución de 500 g/L de iones plata tenemos valores de densidad de corriente mayores.

También se observa la disminución del valor obtenido para el espesor de la capa de difusión la cual disminuye conforme aumenta el valor de la frecuencia de rotación, a valores mayores a 2000 rpm ya no se observa un cambio significativo en el valor de la densidad de corriente límite

En las tablas XII, XIII, XIV, y XV se muestran los valores de corriente límite, calculados para diferentes concentraciones de plata donde el valor de la frecuencia de rotación del electrodo es de 0 rpm, por lo que se decidió hacer el cálculo de la corriente límite de manera representativa, considerando un tiempo de 60 segundos. Para ello fue necesario calcular el valor del espesor de la capa de difusión y de posteriormente de la densidad de corriente límite, las ecuaciones utilizadas para tal fin son las siguientes:

Ecuación para cálculo del espesor de la capa de difusión:

$$e = 2 * D^{1/2} * t^{1/2} / \pi \quad (5)$$

e : Espesor de la capa de difusión

D : Coeficiente de difusión medido en m^2/s

t : tiempo medido en s

π : Constante = 3.1416

Ecuación para el cálculo de la densidad de corriente límite a partir del valor del espesor de la capa de difusión:

$$i_{\text{límite}} = \frac{F * D * C_M}{t} \quad (6)$$

F : constante de Faraday = 96487 C/mol

D : Coeficiente de difusión medido en m^2/s

C_M : Concentración molar medida en mol/m^3

t : Tiempo medido en segundos

En los valores que a continuación se muestran, se verifica una disminución en el valor de la densidad de corriente límite y un aumento en el valor del espesor de la capa de difusión en función del tiempo,

provocando una migración lenta de los iones hacia la superficie del sustrato, y como consecuencia tenemos un mayor valor de potencial o consumo de voltaje en la celda.

TABLA XI. Cálculo del espesor y de la corriente límite para una solución de plata con concentración de 462 g/L (solución Doré) a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

| Concentración³ (kg/m³) | Concentración (mol/m³) | Rotación rpm | Velocidad w (rad/s) | Densidad (g/cm³) | Viscosidad dinámica (g/cm s) | Viscosidad cinemática (m²/s) |
|---|--|-------------------------|--------------------------------|--|---|--|
| 462 | 4283.0 | 1 | 0.02 | 1.35031 | 8.43E-03 | 8.43E-03 |
| 462 | 4283.0 | 215 | 3.58 | 1.35031 | 8.43E-03 | 6.24E-03 |
| 462 | 4283.0 | 537 | 8.95 | 1.35031 | 8.43E-03 | 6.24E-03 |
| 462 | 4283.0 | 1074 | 17.90 | 1.35031 | 8.43E-03 | 6.24E-03 |
| 462 | 4283.0 | 2148 | 35.80 | 1.35031 | 8.43E-03 | 6.24E-03 |
| 462 | 4283.0 | 3224 | 53.73 | 1.35031 | 8.43E-03 | 6.24E-03 |
| 462 | 4283.0 | 4299 | 71.65 | 1.35031 | 8.43E-03 | 6.24E-03 |
| 462 | 4283.0 | 5373 | 89.55 | 1.35031 | 8.43E-03 | 8.43E-03 |

³ Se reporta la concentración de la solución en Kg/cm³ con el fin de facilitar los cálculos de corriente límite y número de Reynolds

Continuación de la tabla XI

| <u>Reynolds</u> <u>Re</u> | <u>Coefficiente de difusión</u> <u>D (cm²/s)</u> | <u>Espesor(cm)</u> | <u>Coefficiente de actividad</u> | <u>Actividad</u> <u>(mol/cm³)</u> | <u>i limite</u> <u>(A/cm²)</u> |
|------------------------------|--|--------------------|----------------------------------|---|--|
| 0.7 | 8.43E-03 | 1.200815314 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.00423 |
| 144.3 | 1.7358E-05 | 0.010138075 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.06515 |
| 360.4 | 1.7358E-05 | 0.006414866 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.10296 |
| 720.9 | 1.7358E-05 | 0.004535995 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.14561 |
| 1441.8 | 1.7358E-05 | 0.003207433 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.20592 |
| 2164.0 | 1.7358E-05 | 0.002618046 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.25228 |
| 2885.5 | 1.7358E-05 | 0.002267206 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.29131 |
| 3606.4 | 8.43E-03 | 0.016382033 | 0.727523 | 3.12E-03 | 0.30978 |

TABLA XII. Cálculo del espesor de la capa de difusión y de la corriente límite, para una solución de plata con concentración de 400 g/L con diferentes impurezas para una frecuencia de rotación de 0 rpm y un tiempo de 60 segundos.

| <u>Tiempo (s)</u> | <u>Espesor (cm)</u> | <u>i limite (A/cm²)</u> |
|-------------------|------------------------|------------------------------------|
| 1 | 5.07 x10 ⁻³ | 0.00942 |
| 10 | 1.60 x10 ⁻³ | 0.00298 |
| 20 | 2.27 x10 ⁻² | 0.00211 |
| 30 | 2.78 x10 ⁻³ | 0.00172 |
| 40 | 3.21 x10 ⁻³ | 0.00149 |

| | | |
|----|-----------------------|---------|
| 50 | 3.58×10^{-3} | 0.00133 |
| 60 | 3.93×10^{-3} | 0.00122 |

TABLA XIII. Cálculo del espesor de la capa de difusión y de la corriente límite, para una solución de plata con concentración de 500 g/L con diferentes impurezas para una frecuencia de rotación de 0 rpm y un tiempo de 60 segundos.

| Tiempo (s) | Espesor (cm) | i límite (A/cm ²) |
|------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1 | 5.06×10^{-3} | 0.01213 |
| 10 | 1.60×10^{-2} | 0.00384 |
| 20 | 2.26×10^{-2} | 0.00271 |
| 30 | 2.77×10^{-2} | 0.00221 |
| 40 | 3.20×10^{-2} | 0.00192 |
| 50 | 3.58×10^{-2} | 0.00172 |
| 60 | 3.92×10^{-2} | 0.00157 |

TABLA XIV. Cálculo del espesor de la capa de difusión y de la corriente límite, para una solución de plata con concentración de 600 g/L con diferentes impurezas para una frecuencia de rotación de 0 rpm y un tiempo de 60 segundos.

| Tiempo (s) | Espesor (cm) | i límite (A/cm ²) |
|------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1 | 5.05×10^{-3} | 0.01502 |
| 10 | 1.60×10^{-2} | 0.00475 |
| 20 | 2.26×10^{-2} | 0.00336 |
| 30 | 2.76×10^{-2} | 0.00274 |
| 40 | 3.19×10^{-2} | 0.00237 |
| 50 | 3.57×10^{-2} | 0.00212 |
| 60 | 3.91×10^{-2} | 0.00194 |

TABLA XVI. Cálculo del espesor de la capa de difusión y de la corriente límite, para una solución de plata con concentración de 462 g/L con diferentes impurezas para una frecuencia de rotación de 0 rpm y un tiempo de 60 segundos.

| Tiempo (s) | <u>Espesor (cm)</u> | <u>i limite (A/cm²)</u> |
|------------|-----------------------|------------------------------------|
| 1 | 5.07×10^{-3} | 0.00955 |
| 10 | 1.60×10^{-2} | 0.00302 |
| 20 | 2.27×10^{-2} | 0.00213 |
| 30 | 2.78×10^{-2} | 0.00174 |
| 40 | 3.21×10^{-2} | 0.00151 |
| 50 | 3.58×10^{-2} | 0.00135 |
| 60 | 3.93×10^{-2} | 0.00123 |

TABLA XVII. Comparación de los valores de densidad de corriente límite calculada para una frecuencia de rotación de 0 rpm para una solución de iones plata con concentración de 400, 500, y 600 g/L sin impurezas.

| Tiempo (s) | rpm | Concentración (g/L) | Espesor (cm) | i limite (A/cm ²) |
|------------|-----|---------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 10 | 0 | 400 | 1.60×10^{-2} | 0.00298 |
| 10 | 0 | 500 | 1.60×10^{-2} | 0.00384 |
| 10 | 0 | 600 | 1.60×10^{-2} | 0.00475 |

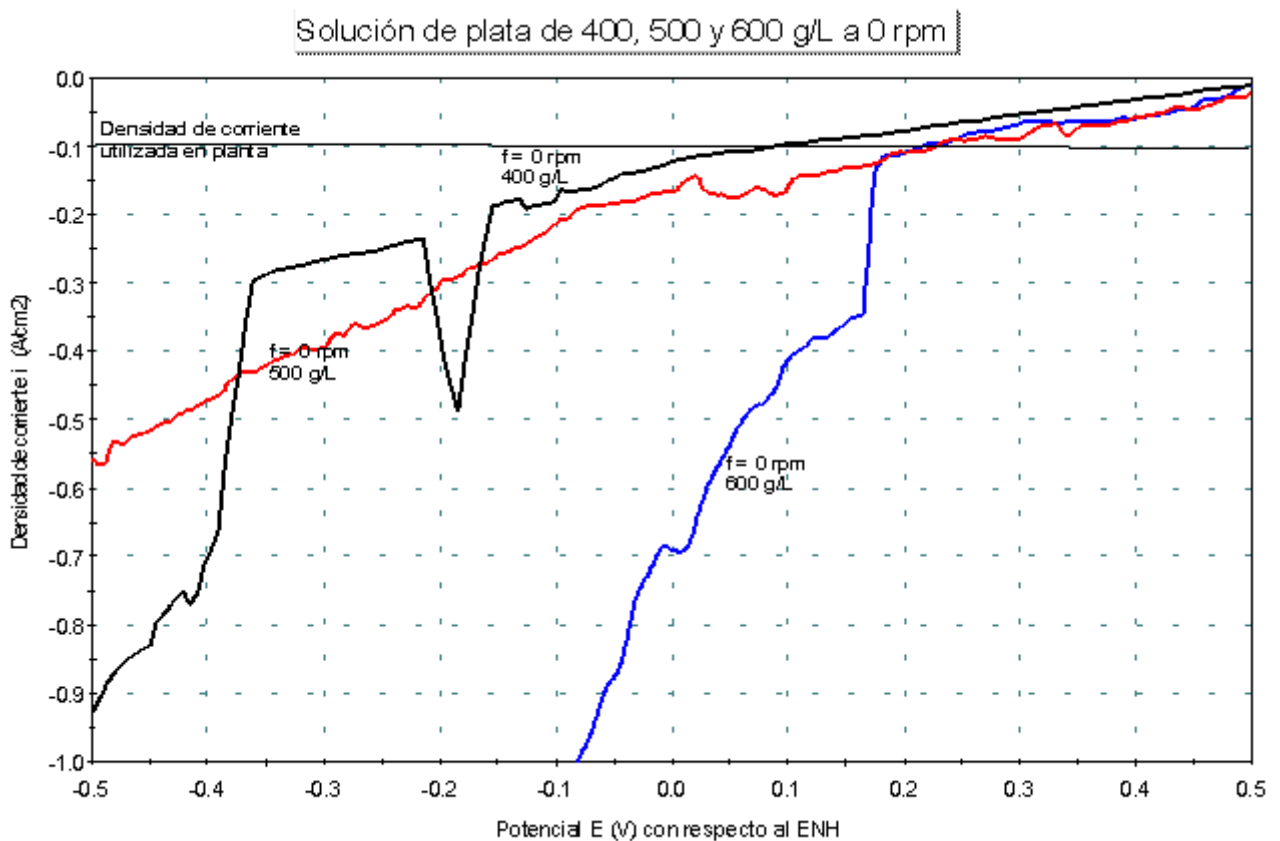
En la tabla XVII se muestra la comparación de los valores de corriente límite calculados a un tiempo de 10 segundos para las tres concentraciones trabajadas experimentalmente. En ella se observa que el valor del espesor de la capa de difusión es el mismo para las tres concentraciones, sin embargo al aumentar la concentración de la solución se verifica un aumento en el valor de la densidad de corriente límite.

4.2 RESULTADOS DEL GRUPO 1

GRÁFICA 1

En la gráfica 1 se muestran los resultados obtenidos, donde podemos observar que para la densidad de corriente $i = -0.1 \text{ A/cm}^2$, el valor absoluto de la diferencia de potencial obtenida disminuye al pasar de una concentración de 400 a 500 g/L. Sin embargo, podemos decir que la diferencia de potencial permanece prácticamente constante al aumentar la concentración de 500 a 600 g/L.

Para la concentración de 400 g/L, observamos que se obtiene una línea curva hasta un valor de -0.3 A/cm^2 , donde se constató visualmente la formación de los primeros depósitos dendríticos de plata. Para el caso de una concentración de 600 g/L, se confirmó la formación de dendritas a un valor ligeramente mayor de -0.1 A/m^2 .



Gráfica 1. Polarización lineal con cátodo de platino y ánodo de grafito a $f = 0 \text{ rpm}$ y concentración de 400, 500 y 600 g/L de Ag^+ , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

En la tabla XVIII se muestran los valores de i límite calculados para las tres diferentes concentraciones a un tiempo de 10 s. Para obtener los valores de corriente límite se utilizó un modelo matemático,

anteriormente descrito. Aquí se observa que conforme aumenta la concentración, el valor de corriente límite es mayor.

TABLA XVIII. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 1 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada a diferente concentración con una frecuencia de rotación de 0 rpm.

| Ag ⁺ (g/L) | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial | i limite (A/cm ²) calculado a los 10 s |
|-----------------------|-------------------------|--|--|
| 400 | 0.38 | 0.1 | 0.00298 |
| 500 | 0.22 | 0.1 | 0.00384 |
| 600 | 0.25 | 0.1 | 0.00475 |

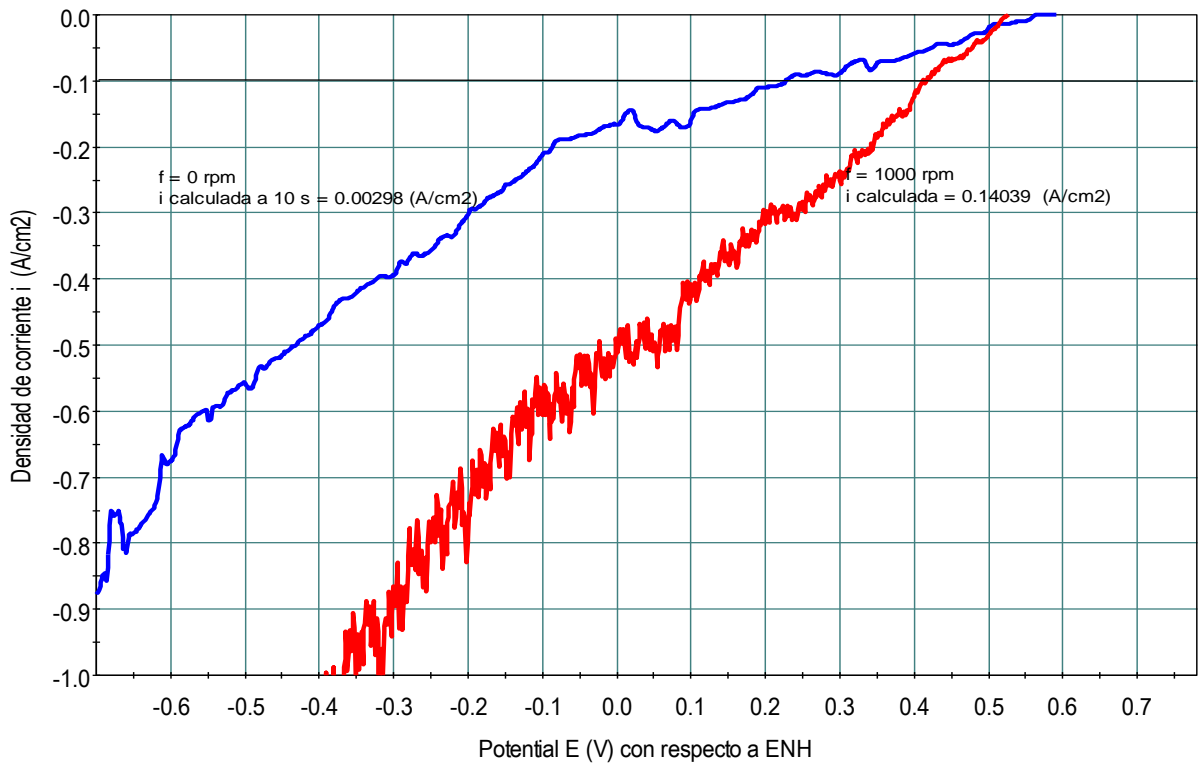
GRÁFICA 2

En la gráfica 2 se presentan los resultados obtenidos. Al comparar los valores de consumo de energía podemos observar que para la densidad de corriente $i = -0.1 \text{ A/cm}^2$, el valor absoluto de la diferencia de potencial obtenida disminuye al pasar de una frecuencia de rotación de 0 rpm a 1000 rpm, considerando una misma concentración de 400 g/L.

Para ejemplificar lo descrito anteriormente, se muestran los valores obtenidos en la tabla XIX, en la cual se observa que el valor absoluto de la diferencia de potencial disminuye conforme aumenta la frecuencia de rotación.

Se verifica visualmente, para un valor de frecuencia de rotación de 0 rpm, la formación de un depósito dendrítico, el cual provoca la disminución de la densidad de corriente absoluto mayor a 0.1 A/cm^2 . Sin embargo, para 1000 rpm se verificó visualmente la formación de dendritas, pero la turbulencia generada por la rotación del electrodo ocasiona que el crecimiento de estas sea menor, situación por la cual no se observa un decaimiento drástico sobre el valor de la densidad de corriente leída durante la prueba.

Solución de plata de 400 g/L sin impurezas a 0 y 1000 rpm



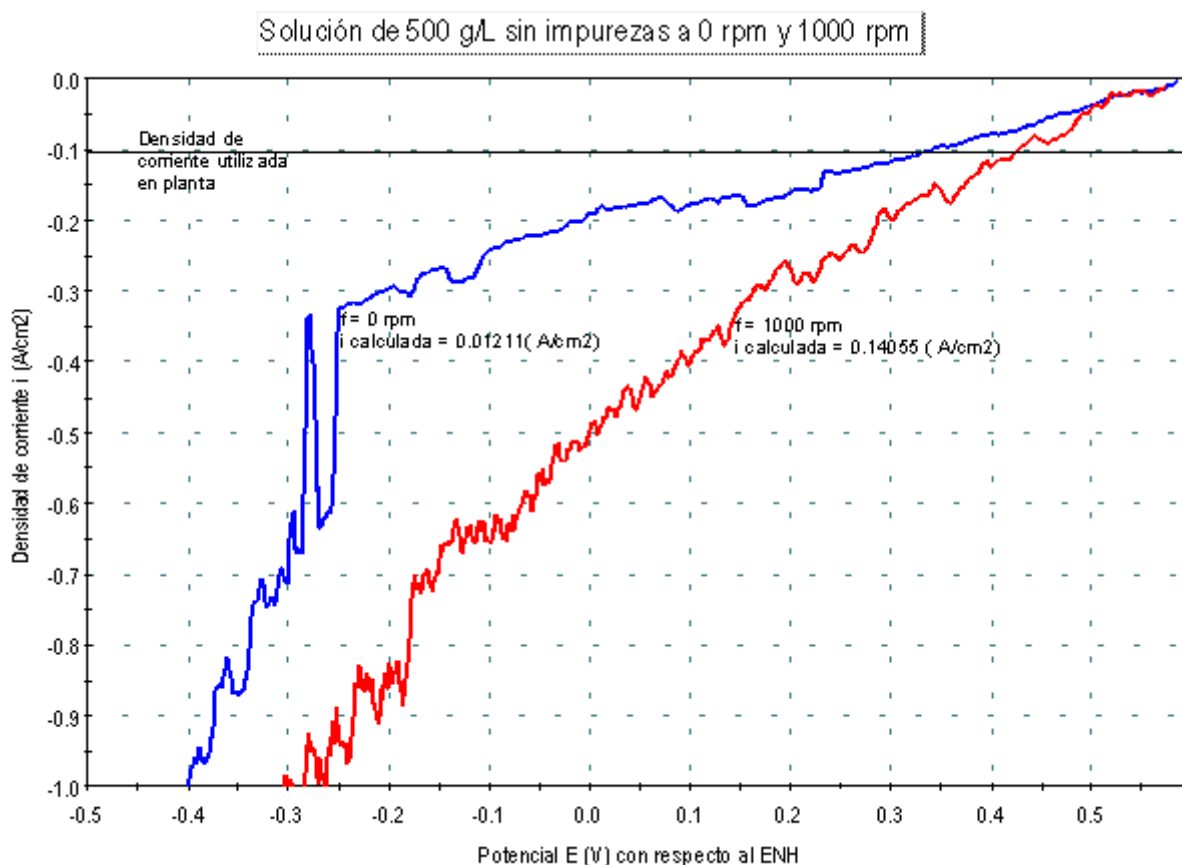
Gráfica 2. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable y ánodo de grafito a $f = 0$ y 1000 rpm para una concentración de 400 g/L de Ag^+ , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s con respecto al ENH.

TABLA XIX. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 2 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 400 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 y 1000 rpm.

| Ag^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial | i limite (A/cm ²) calculado a los 10 s |
|--------------|------|-------------------------|--|---|
| 400 | 0 | 0.37 | 0.1 | 0.00298 |
| 400 | 1000 | 0.17 | 0.1 | 0.14039 |

GRÁFICA 3

En esta gráfica se muestran los resultados obtenidos para una solución de plata con concentración de 500 g/L y con una frecuencia de rotación de 0 y 1000 rpm. En esta gráfica se observa que el valor absoluto de la diferencia de voltaje, disminuye al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, se verificó visualmente la presencia de dendritas, las cuales al crecer provocaron un decaimiento en el valor de densidad de corriente, en la gráfica 3 podemos observar que al momento de generarse el depósito dendrítico se presenta un aumento sobre el valor absoluto de la densidad de corriente de 0.32 A/cm² hasta 0.64 A/cm². De igual manera se verifica visualmente que la turbulencia generada por el electrodo, durante la rotación provoca un lento crecimiento de las dendritas formadas, por lo que gráficamente no se observa un aumento en el valor absoluto de la densidad de corriente. Para ejemplificar lo antes mencionado con respecto de la disminución del potencial, la tabla XX muestra los resultados obtenidos, de los valores de diferencia absoluta de potencial a un valor de densidad de corriente de 0.1 A/cm².



Gráfica 3. Polarización lineal con cátodo de platino y ánodo de grafito a $f = 0$ y 1000 rpm para una concentración de 500 g/L de Ag^+ , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s con respecto al ENH.

TABLA XX. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 3 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 y 1000 rpm.

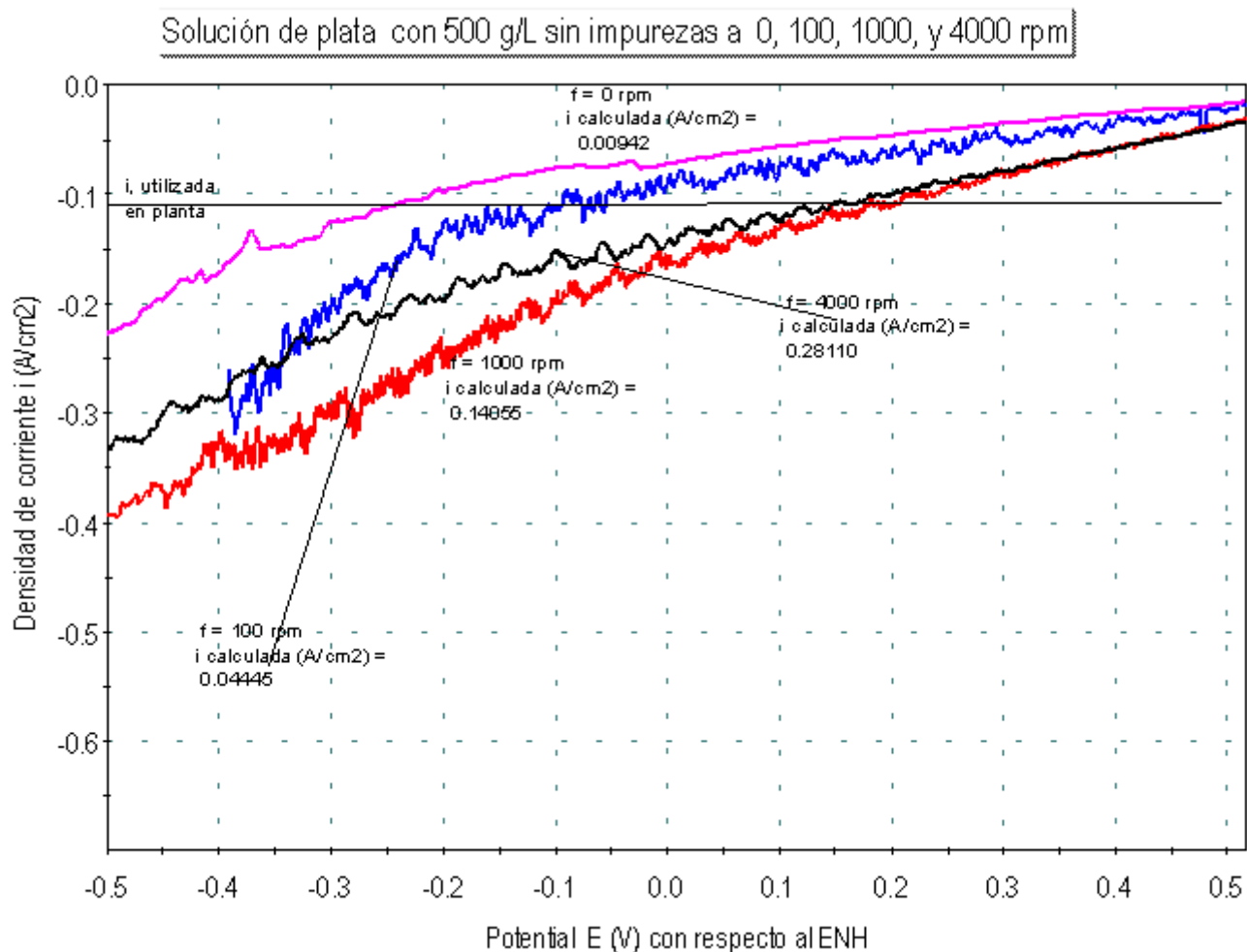
| Ag ⁺ (g/L) | rpm | ΔE V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial | i limite (A/cm ²) calculado a los 10 s |
|-----------------------|------|----------------|--|---|
| 500 | 0 | 0.35 | 0.1 | 0.012 |
| 500 | 1000 | 0.17 | 0.1 | 0.1405 |

GRÁFICA 4

En la gráfica 4, se muestra el valor absoluto del voltaje consumido a diferente frecuencia de rotación (0, 100, 1000 y 4000 rpm), para una solución de concentración 500 g/L de iones Ag⁺. El valor de potencial fue obtenido a un valor de densidad de corriente de -0.1 A/cm².

Podemos constatar, que para un mismo valor de densidad de corriente, se tiene una disminución en el consumo de voltaje, el cual se presenta al aumentar la frecuencia de rotación del electrodo. Durante el crecimiento de dendritas se presentó un aumento en el valor absoluto de la densidad de corriente. En los otros tres casos la presencia de turbulencia generada por la rotación del electrodo no permite ver gráficamente el aumento en el valor absoluto de la densidad de corriente, ya que el crecimiento es lento, la gráfica muestra también que al aumentar la frecuencia de rotación de 1000 a 4000 rpm, ya no hay una disminución importante en el consumo de voltaje, por lo que se puede decir que existe un valor limite de frecuencia de rotación factible de utilizar, el cual permita tener una recuperación alta a un menor voltaje consumido.

Para el caso de estas pruebas, se puede decir que el valor óptimo de frecuencia a utilizar para la recuperación de plata bajo estas condiciones es de 1000 rpm. Los valores que corroboran lo antes mencionado se muestran en la tabla XXI.



Gráfica 4. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable y ánodo de grafito a $f = 0, 100, 1000, \text{ y } 4000$ rpm, para una concentración de 500 g/L de Ag^+ , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s con respecto al ENH.

TABLA XXI. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 4 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0, 100, 1000, y 4000 rpm.

| Ag^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial | i limite (A/cm ²) calculado |
|---------------------|------|-------------------------|--|---|
| 500 | 0 | 0.70 | 0.1 | 0.012 |
| 500 | 100 | 0.55 | 0.1 | 0.04445 |
| 500 | 1000 | 0.38 | 0.1 | 0.1405 |
| 500 | 4000 | 0.35 | 0.1 | 0.2811 |

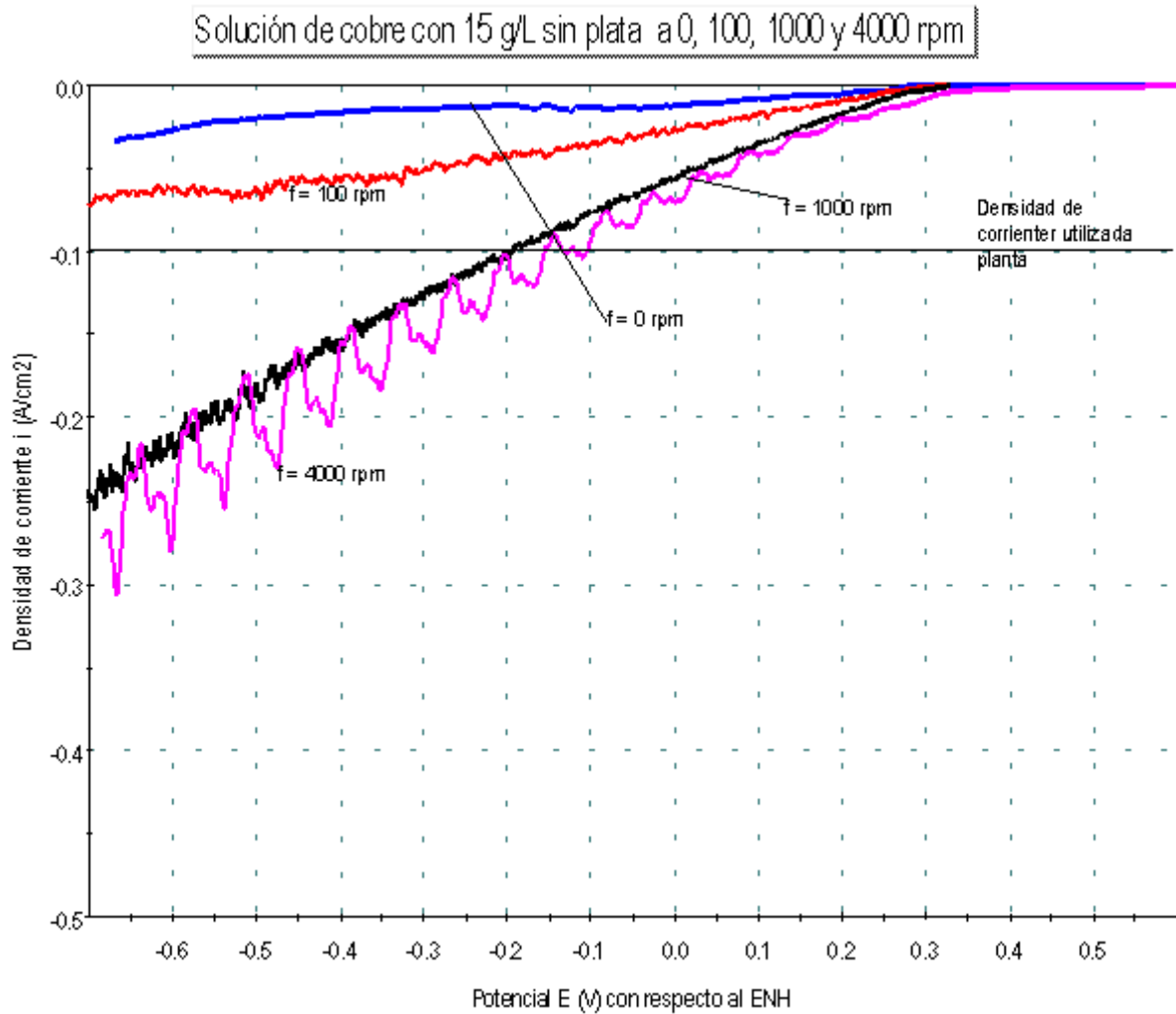
4.3 RESULTADOS DEL GRUPO 2

GRÁFICA 5

En la gráfica 5 se observan los resultados obtenidos, para una solución de de 15 g/L de iones cobre sin plata, para una frecuencia de rotación del electrodo de 0, 100, 1000, y 4000 rpm.

La gráfica muestra que al aumentar la velocidad de rotación del electrodo disminuye el consumo absoluto de voltaje (E), para un mismo valor de corriente aplicado.

Experimentalmente se observó la formación de dendritas delgadas, alargadas y prominentes en cantidad. Con esta prueba se corroboró que el ion cobre tiene un valor de potencial de equilibrio próximo al valor del potencial de equilibrio de la solución de plata, y a pesar de tener la presencia de este ion en las soluciones de plata, éste no afecta el proceso de recuperación. Los valores de consumo de voltaje obtenidos se muestran en la tabla XXII.



Gráfica 5. Polarización lineal con cátodo de platino y ánodo de grafito a $f = 0, 100, 1000$ y a 4000 rpm, para una concentración de 15 g/L de Cu^{2+} , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s .

TABLA XXII. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 5 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 15 g/L de iones cobre con una frecuencia de rotación de $0, 100, 1000$, y 4000 rpm.

| Ag^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial | i limite (A/cm ²) calculado a los 10 s |
|---------------------|------|-------------------------|--|--|
| 500 | 0 | No toca | 0.1 | 0.012 |
| 500 | 100 | No toca | 0.1 | 0.1405 |
| 500 | 1000 | 0.8 | 0.1 | |
| 500 | 4000 | 0.7 | 0.1 | |

4.4 RESULTADOS DEL GRUPO 3

GRÁFICA 6

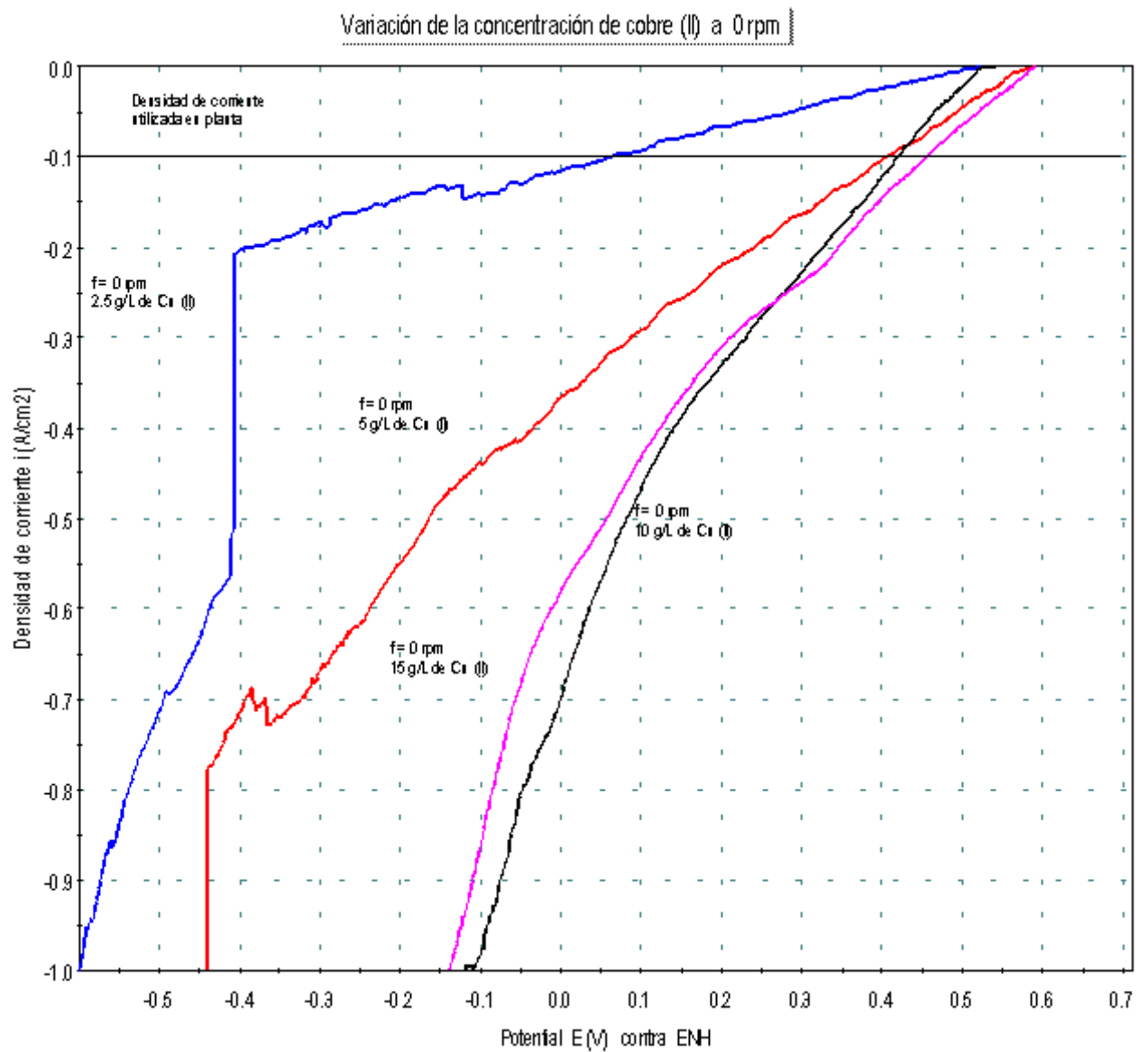
Para un mismo valor de densidad de corriente i , el valor de voltaje absoluto E disminuye con la concentración. Con el fin de ejemplificar, se muestra en la tabla XXIII, el valor del potencial E para un valor constante de densidad de corriente i , a diferente valor de concentración de la impureza Cu^{2+} .

Sin embargo, para la concentración de 5, 10 y 15 g/L de Cu^{2+} se muestran curvas similares y de menor consumo de voltaje E que con una impureza de 2.5 g/L de Cu^{2+} .

En la primera experiencia, a 2.5 g/L de cobre, se observó la formación de una gran cantidad de burbujas de hidrógeno gas acompañada por la formación y crecimiento de dendritas. Durante la formación de las dendritas, se verificó que el valor de la densidad de corriente disminuyó de -0.2 A/cm^2 , hasta -0.57 A/cm^2 . Las dendritas formadas presentaron forma de agujas delgadas afiladas y sin ramificaciones. En las experiencias a mayor concentración de cobre, se presentan dendritas pequeñas, delgadas y con pocas ramificaciones. En las experiencias de mayor concentración de cobre no se observó la generación de hidrógeno gas en cantidades importantes. El aumento en la concentración del ion cobre generó una disminución del consumo de voltaje el mayor cambio se presentó al aumentar de 2.5 g/L a 5 g/L, en los casos subsiguientes la variación en el consumo de energía no es significativa ya que la variación presente es mínima. Los valores obtenidos para un mismo valor de densidad de corriente se muestran en la tabla XXIII.

TABLA XXIII. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 6 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 2.5, 5, 10, y 15 g/L de iones cobre en una solución de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 rpm.

| Cu^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|---------------------|-----|-------------------------|--|
| 2.5 | 0 | 0.5 | 0.1 |
| 5 | 0 | 0.18 | 0.1 |
| 10 | 0 | 0.16 | 0.1 |
| 15 | 0 | 0.13 | 0.1 |



Gráfica 6. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito a $f = 0$ rpm, para solución sintética de Ag^+ para concentración de 2.5, 5, 10 y 15 g/L de Cu^{2+} como impureza.

GRÁFICA 7

En la gráfica 7 se observan los resultados obtenidos para una solución sintética de 500 g/L de iones plata, con iones hierro a concentraciones de 0.0025, 0.005, 0.010, y 0.015 g/L como impureza, para una frecuencia de rotación de 0 rpm. En ella se observa que el potencial de equilibrio absoluto obtenido es de 0.7 V, haciendo un análisis de la gráfica, para un mismo valor de densidad de corriente se observa que al aumentar la concentración de 0.0025 a 0.005 g/L de iones hierro hay un aumento en el valor de voltaje consumido, situación que no se repite al aumentar la concentración de 0.005 a 0.010 g/L, en este punto se observa una disminución del voltaje, al aumentar la concentración de 0.010 a 0.015 g/L de iones hierro la disminución del voltaje es considerada poco significativa ya que la variación del consumo de voltaje es pequeña.

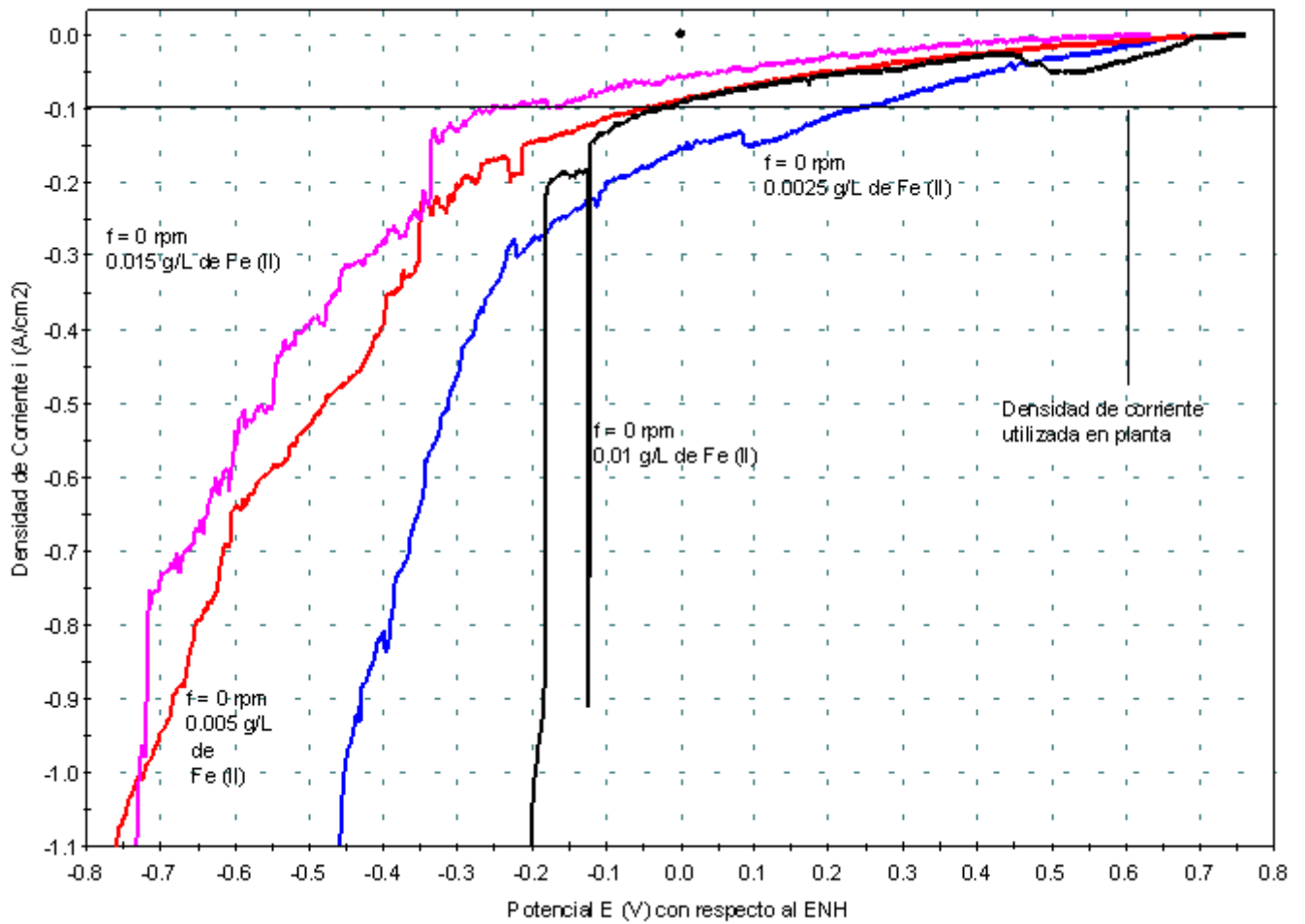
Experimentalmente, se observó la formación de dendritas y se corroboró en la gráfica que para una concentración de 0.01 g/L el valor absoluto de la densidad de corriente disminuyó de -0.15 a -0.9 A/cm². Los valores obtenidos de consumo de voltaje se encuentran en la tabla XXIII.

Por la forma de las curvas, se puede deducir que las dendritas muestran poca adherencia a la superficie del sustrato.

TABLA XXIV. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 7 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 0.0025, 0.005, 0.010, y 0.015 g/L de iones hierro en una solución de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 rpm.

| Fe ²⁺ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|------------------------|-----|-------------------------|--|
| 0.0025 | 0 | 0.5 | 0.1 |
| 0.005 | 0 | 0.9 | 0.1 |
| 0.010 | 0 | 0.73 | 0.1 |
| 0.015 | 0 | 0.75 | 0.1 |

Variación de la concentración de Hierro (II) a 0 rpm



Gráfica 7 Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito a $f = 0$ rpm para una concentración de 0.0025, 0.005, 0.01 y 0.015 g/L de Fe^{2+} , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

GRÁFICA 8

En la gráfica 8 se observan los resultados obtenidos, para una solución sintética de 500 g/L de iones plata con iones sodio a concentraciones de 2.5, 5, 10, y 15 g/L como impureza, para una frecuencia de rotación de

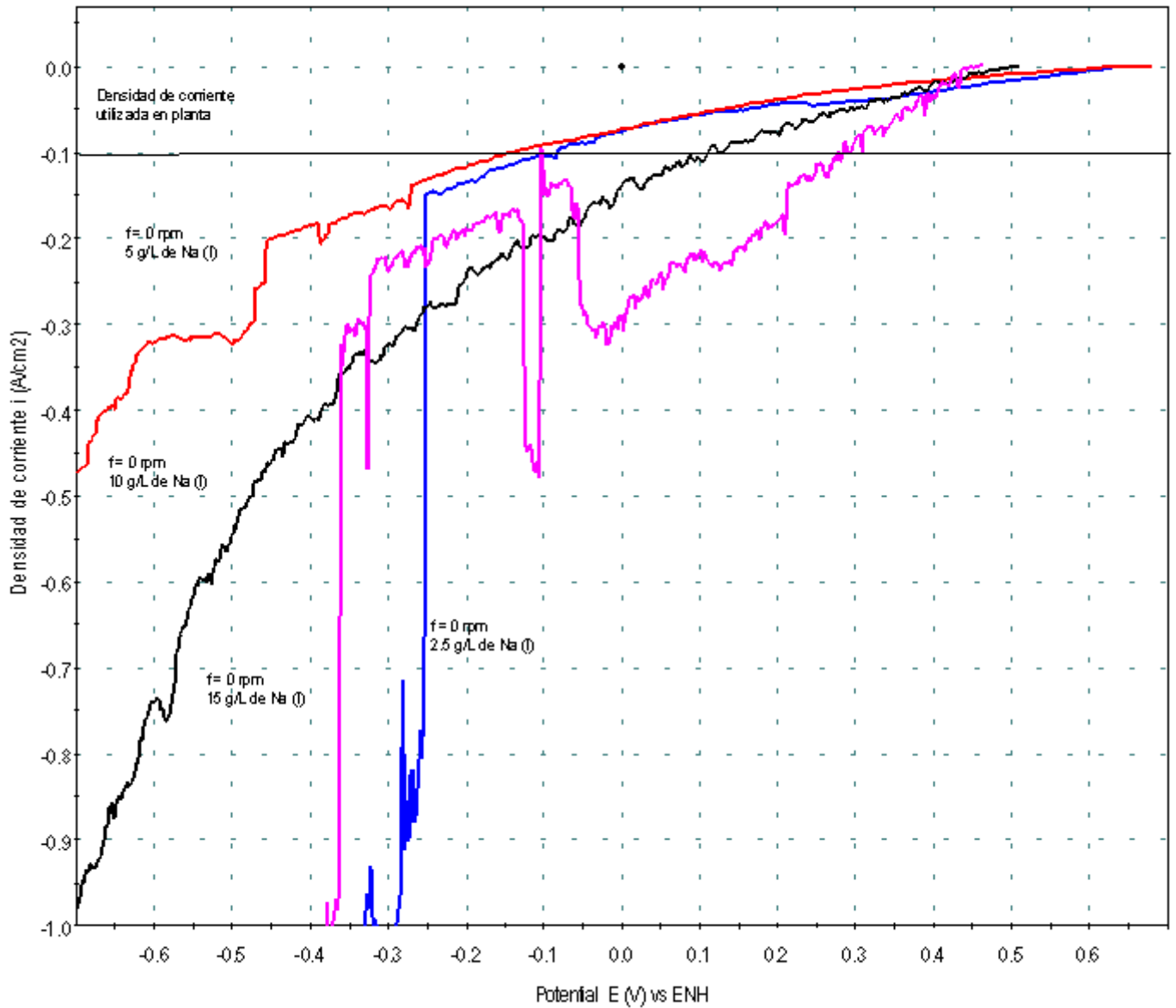
0 rpm. En ella se observa que el potencial de equilibrio obtenido es de 0.68 V menor al obtenido con iones hierro, haciendo un análisis de la gráfica, para un mismo valor de densidad de corriente se observa que al aumentar la concentración de 2.5 a 5 g/L de iones sodio hay un aumento en el valor de voltaje consumido, situación que no se repite al aumentar la concentración de 5 a 10 g/L. En este punto se observa una disminución del voltaje, al aumentar la concentración de 10 a 15 g/L de iones sodio la disminución del voltaje es considerada aun significativa ya que la variación del consumo de voltaje es alta. Experimentalmente, se observó la formación de dendritas cuya forma ya no era de agujas afiladas, si no que presentaban bases gruesas, puntas achatadas, ramificaciones abundantes, y alta adherencia a la superficie del sustrato.

En la gráfica se muestra que para una concentración de 15 g/L el valor absoluto de la densidad de corriente disminuyó de -0.1 hasta -0.48 A/cm². Se observa que al aumentar la concentración de iones sodio obtenemos mayor número de caídas de densidad de corriente, lo cual permite afirmar que la presencia de sodio en la solución afecta la morfología del cristal obtenido y disminuye en gran medida el consumo de voltaje. Para ejemplificar, en la tabla XXV se muestran los valores de consumo de voltaje a diferentes concentraciones de iones sodio.

TABLA XXV. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 8 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 2.5, 5, 10, y 15 g/L de iones sodio en una solución de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 rpm.

| Na ⁺ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|-----------------------|-----|-------------------------|---|
| 2.5 | 0 | 0.78 | 0.1 |
| 5 | 0 | 0.83 | 0.1 |
| 10 | 0 | 0.58 | 0.1 |
| 15 | 0 | 0.40 | 0.1 |

Variación de la concentración de sodio i vs E (def)



Gráfica 8. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito a 0 rpm para una concentración de 2.5, 5 10 y 15 g/L de Na^+ , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

GRÁFICA 9

En la gráfica 9 se observan los resultados obtenidos, para una solución sintética de 500 g/L de iones plata con iones plomo a concentraciones de 1.5, 3, 4.5, y 6 g/L como impureza, para una frecuencia de rotación de 0 rpm.

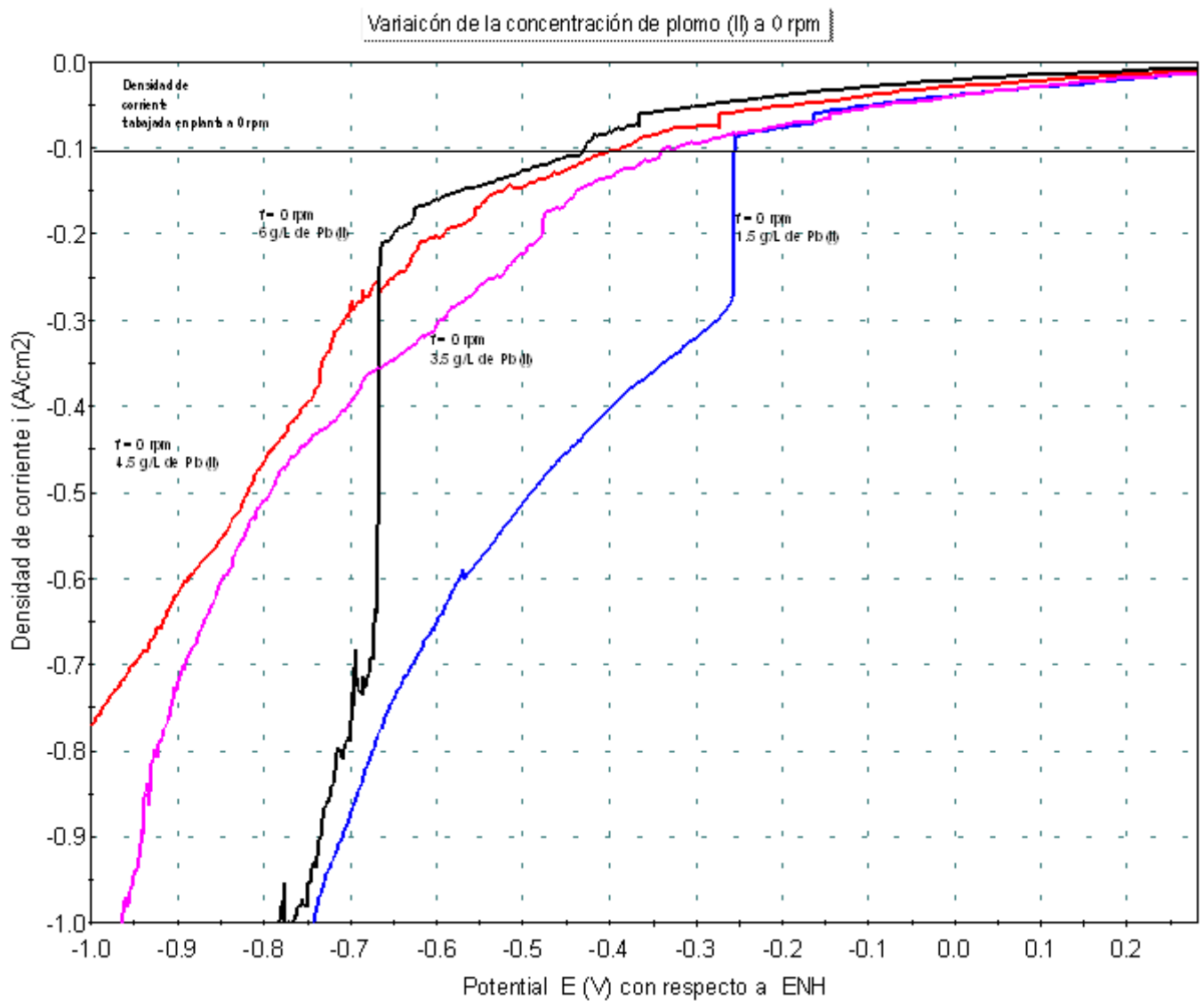
En la primera experiencia a una concentración de 1.5 g/L de Pb^{2+} , se observó la formación de dendritas gruesas con más ramificaciones a partir de un valor de densidad de corriente i de 0.09 A/cm².

Para concentraciones mayores a 1.5 g/L de plomo, se observan también dendritas gruesas pero con menos ramificaciones. Es importante considerar que a mayor concentración de plomo en la solución, mayor adherencia de las dendritas sobre el sustrato, al aumentar la concentración de plomo el consumo de voltaje aumento.

La tabla XXVI muestra los valores de consumo de voltaje para cada concentración a un mismo valor de densidad de corriente. Con respecto al desprendimiento de hidrógeno se constató que la mayor generación de este gas se obtuvo durante la prueba que contenía una concentración de 1.5 g/L de plomo, mientras que en las otras tres experiencias no se observó un desprendimiento moderado del gas.

TABLA XXVI. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 9 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 1.5, 3, 4.5 y 6 g/L de iones plomo en una solución de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 rpm.

| Pb⁺ (g/L) | rpm | ΔE V / ENH | i (A/cm²) Utilizada a nivel industrial |
|-----------------------------|------------|-------------------------|--|
| 1.5 | 0 | 0.55 | 0.1 |
| 3 | 0 | 0.65 | 0.1 |
| 4.5 | 0 | 0.70 | 0.1 |
| 6 | 0 | 0.73 | 0.1 |



Gráfica 9. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito a $f = 0$ rpm para una concentración de 1.5, 3, 4.5 y 6 g/L de Pb^{2+} , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

GRÁFICA 10

En la gráfica 10, se observan los resultados obtenidos para una solución sintética de 500 g/L de iones plata con iones plomo a concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3, y 0.4 g/L como impureza, para una frecuencia de rotación de 0 rpm. Se observó que, a concentraciones de 0.1 y 0.2 g/L de paladio y a un valor de densidad de corriente i menor a -0.3 A/cm^2 , una disminución del consumo de voltaje.

Las dendritas formadas son escasas y delgadas y se obtiene una curva poco uniforme debido al desprendimiento de las dendritas, aunque se puede considerar un comportamiento lineal en todos los casos.

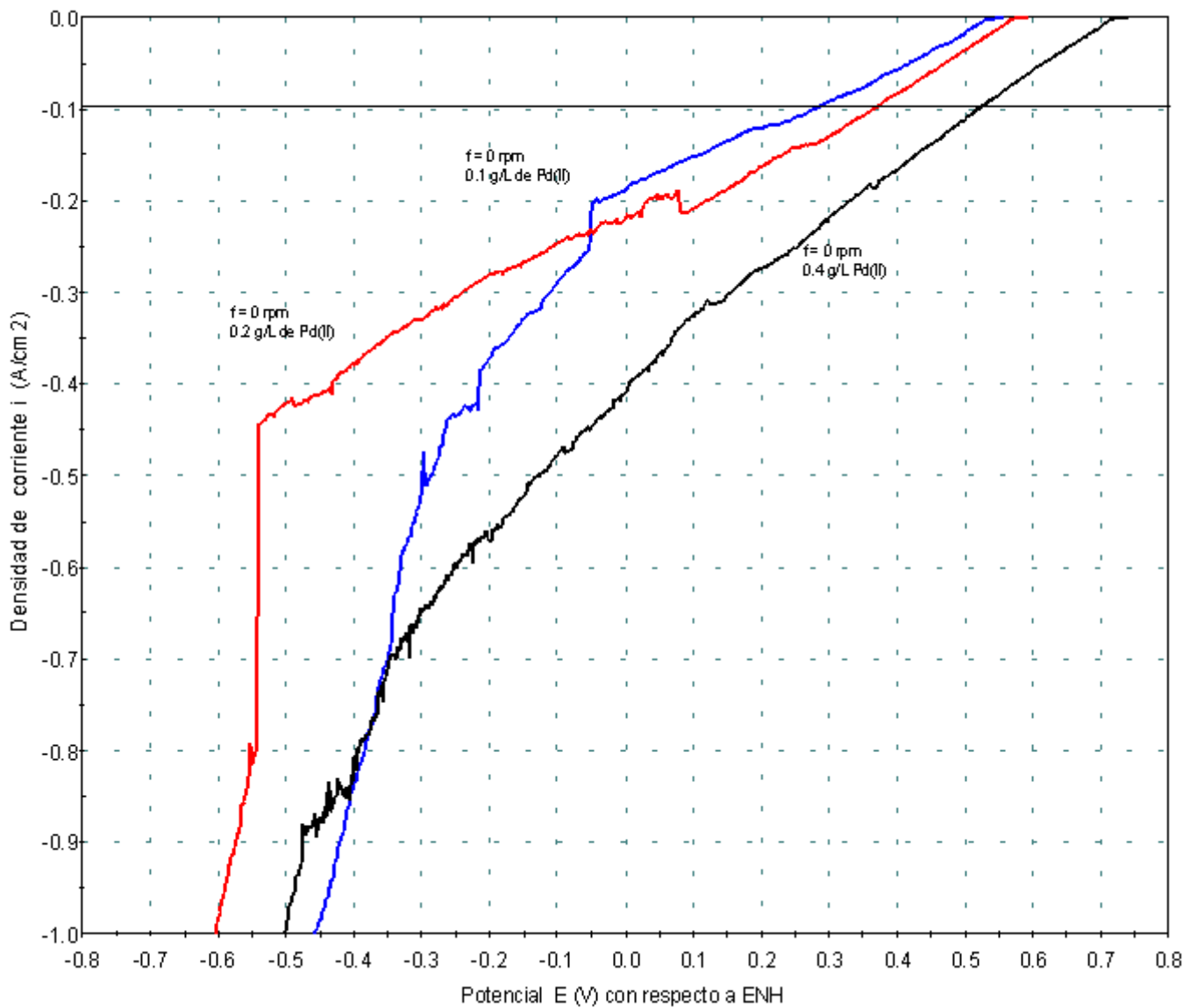
Para concentraciones de 0.2 y 0.4 g/L de paladio, y a un valor de densidad de corriente de 0.1 A/cm^2 , se observó una disminución del consumo de voltaje de 0.14 V .

En general, se observó que al aumentar la concentración de paladio se tiene una disminución en el consumo de voltaje, para una misma densidad de corriente. En la tabla XXVII, se muestran los valores de consumo de voltaje para diferentes concentraciones de paladio.

TABLA XXVII. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 10 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 0.1, 0.2, 0.3, y 0.4 g/L de iones paladio en una solución de 500 g/L de iones plata con una frecuencia de rotación de 0 rpm.

| Pd^{2+} (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm^2) Utilizada a nivel industrial |
|------------------------|-----|-------------------------|---|
| 0.1 | 0 | 0.6 | 0.1 |
| 0.2 | 0 | 0.24 | 0.1 |
| 0.3 | 0 | Sin resultado | 0.1 |
| 0.4 | 0 | 0.18 | 0.1 |

Variación de Paladio (II) a 0 rpm



Gráfica 10 Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito a $f = 0$ rpm para una concentración de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g/L de Pd^{2+} , sin renovar la superficie con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

4.5 RESULTADOS DEL GRUPO 4

GRÁFICA 11

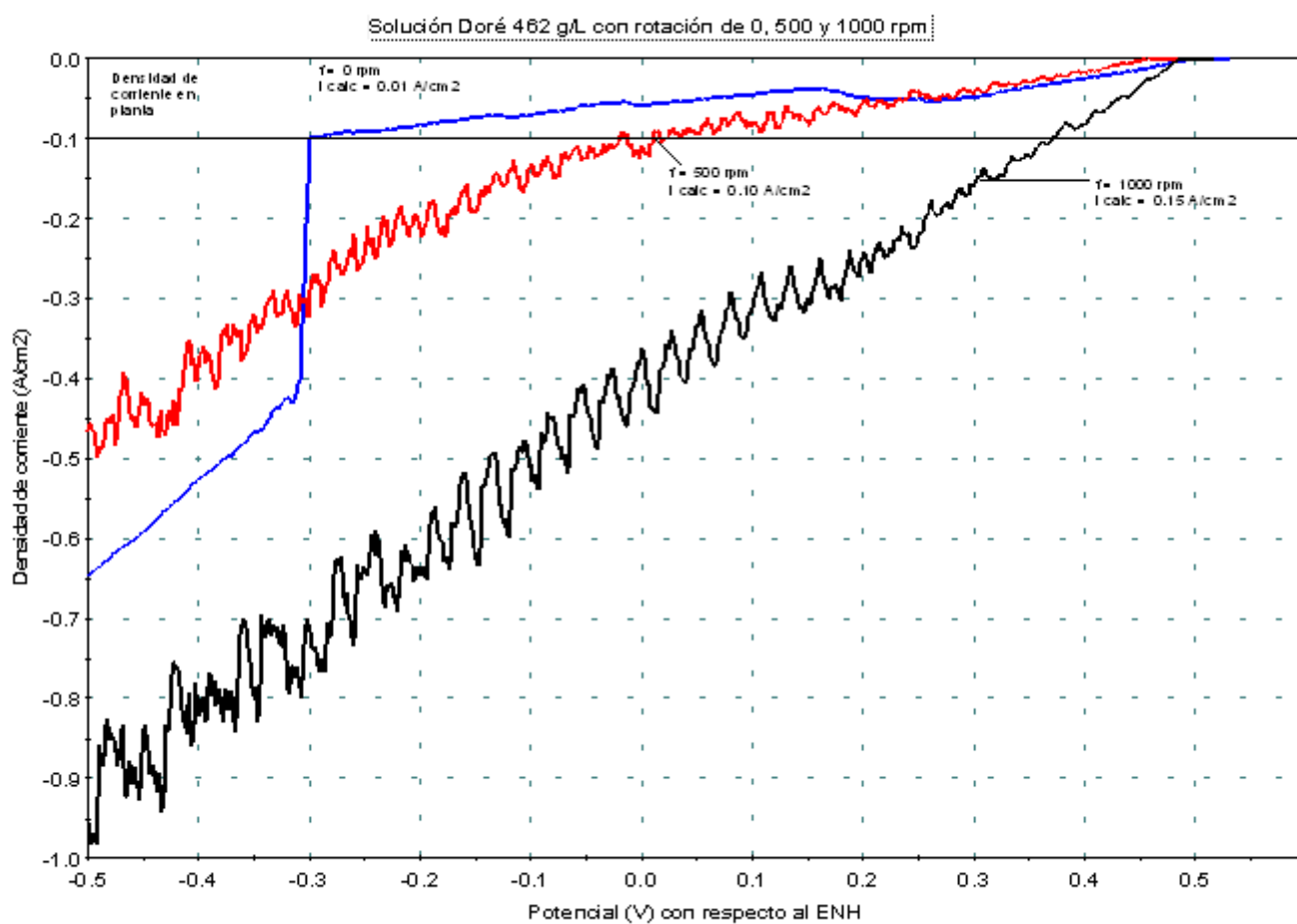
En ésta gráfica observamos que para 0 rpm y hasta un potencial de -0.3 V, el comportamiento de la densidad de corriente i , en función del potencial E es casi lineal. Visualmente, se observó en el electrodo la formación de dendritas delgadas y afiladas y con pocas ramificaciones, acompañadas de formación de hidrógeno gas. Este comportamiento se repite a lo largo de la prueba hasta tener la formación de nuevas dendritas y desprendimiento de las mismas.

A partir de una densidad de corriente absoluta de 2.5 A/cm^2 , se observa la generación de un volumen importante de burbujas en el cátodo que corresponden a la formación de hidrógeno gas. En el caso de las experiencias a 500 y a 1000 rpm, se observa que a mayor frecuencia de rotación f , y para un mismo valor de densidad de corriente i , se requiere aplicar un menor voltaje. Es decir, que al aumentar la frecuencia de rotación de 500 a 1000 rpm se tiene una disminución en el consumo de voltaje para un mismo valor de densidad de corriente, la poca variación en la densidad de corriente se debe a que la rotación del electrodo arrastra las dendritas formadas sobre el sustrato evitando así la caída de la densidad de corriente.

En la tabla XXVIII, se muestran los valores de consumo de voltaje a una densidad de corriente de 0.1 A/cm^2 a diferentes frecuencias de rotación.

TABLA XXVIII. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 11 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 462 g/L de iones plata una frecuencia de rotación de 0, 500 y 1000 rpm.

| Ag^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|---------------------|------|-------------------------|---|
| 462 | 0 | 0.8 | 0.1 |
| 462 | 500 | 0.53 | 0.1 |
| 462 | 1000 | 0.13 | 0.1 |



Gráfica 11. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito de solución de Doré del apartado de plata con una concentración de 462 g/L de Ag^+ a diferente frecuencia de rotación: 0, 500 y 1000 rpm.

GRÁFICA 12

La gráfica 12 muestra los valores de densidad de corriente i obtenidos, para una solución doré con concentración de 462 g/L de iones plata con impurezas de hierro, cobre, paladio, sodio, selenio, telurio, plomo, y platino, con frecuencia de rotación de 0, 215, y 537 rpm.

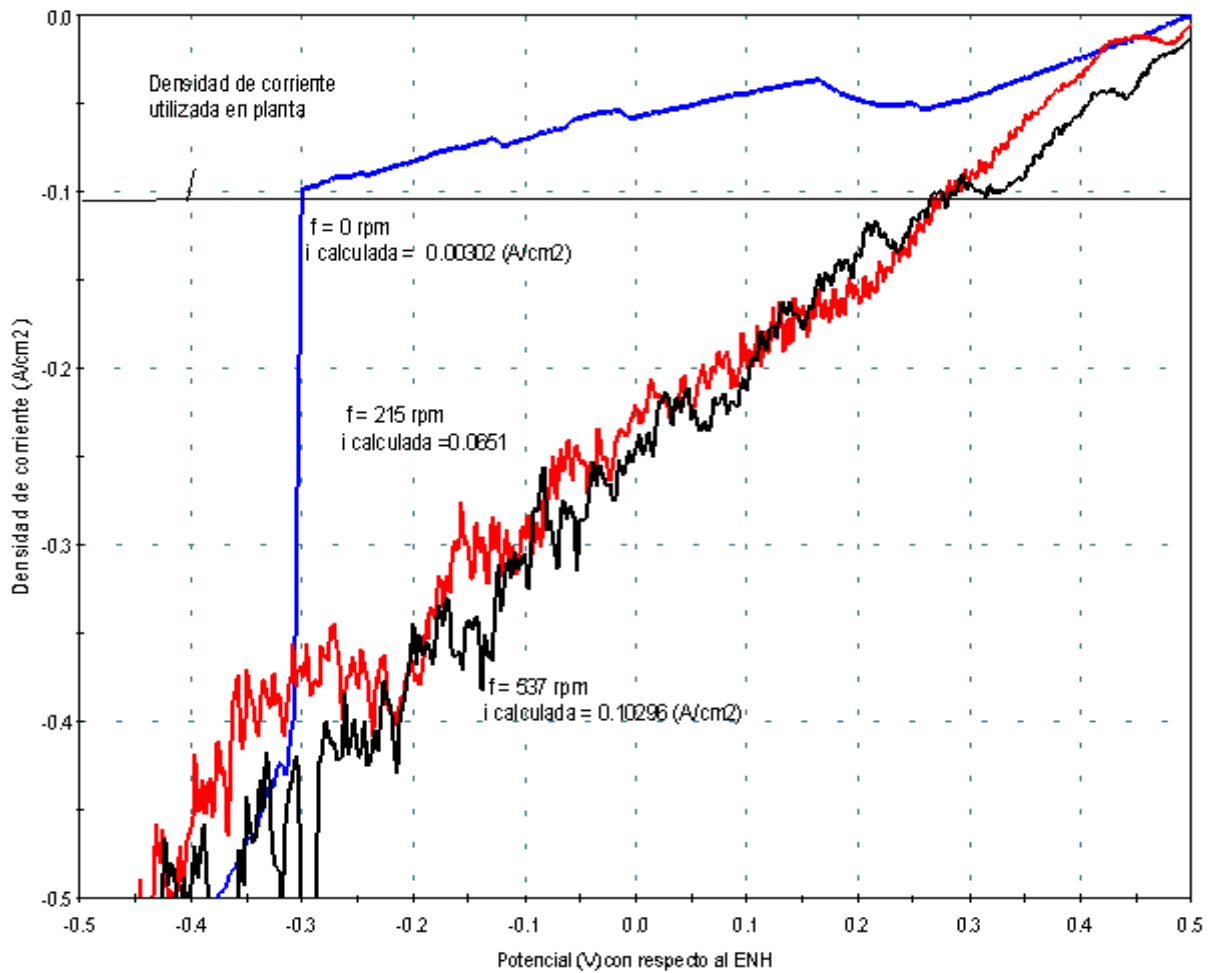
En ésta gráfica observamos que, para una misma densidad de corriente de -0.1 A/cm^2 , la disminución del consumo de voltaje se presenta al aumentar la frecuencia de rotación de 0 a 215 rpm. Sin embargo, al aumentar la frecuencia de rotación de 215 a 537 rpm la variación del consumo de voltaje es mínima en comparación con el aumento anterior en la frecuencia de rotación.

Para una frecuencia de rotación de 215 y 537 rpm, no se observó experimentalmente un crecimiento dendrítico abundante y mucho menos una formación cuantiosa de hidrógeno. En la tabla XXIX se muestran los valores de consumo de voltaje para cada frecuencia de rotación a un mismo valor de densidad de corriente.

TABLA XXIX. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 12 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 462 g/L de iones plata a una frecuencia de rotación de 0, 215, y 537 rpm.

| Ag ⁺ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|-----------------------|-----|-------------------------|--|
| 462 | 0 | 0.8 | 0.1 |
| 462 | 215 | 0.25 | 0.1 |
| 462 | 537 | 0.23 | 0.1 |

Solución Doré con concentración de 462 g/L con rotación de 0, 215 y 537 rpm



Gráfica 12. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito de solución de Doré del apartado de plata con una concentración de 462 g/L de Ag⁺ a diferente frecuencia de rotación: 0, 215 y 537 rpm.

GRÁFICA 13

La gráfica 13 muestra los valores de densidad de corriente i obtenidos, para una solución doré con concentración de 462 g/L de iones plata con impurezas de hierro, cobre, paladio, sodio, selenio, telurio, plomo, y platino, para una frecuencia de rotación de 1074, 2178, 3224 rpm.

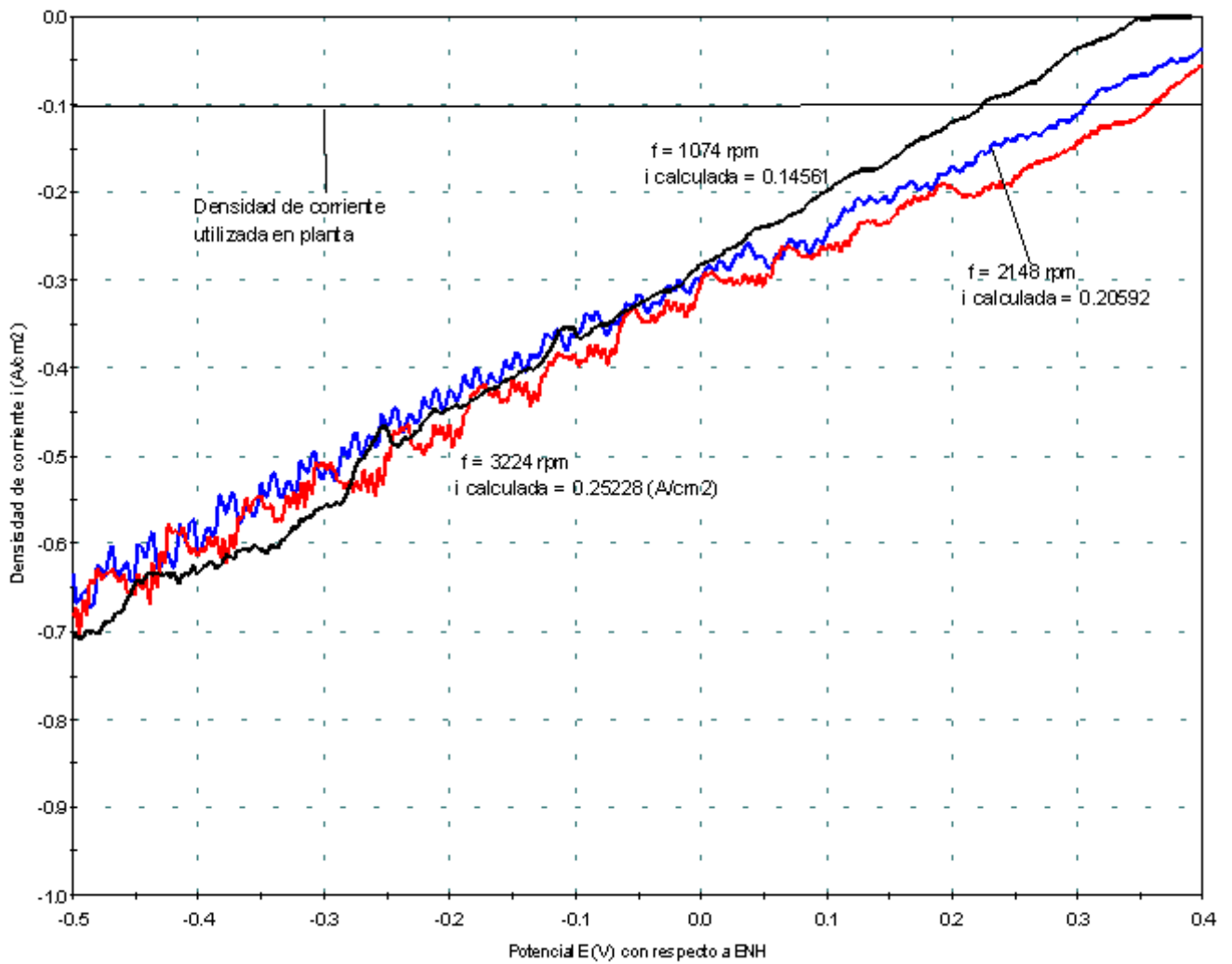
En ésta gráfica observamos que, al cambiar la velocidad de rotación de 1074 a 2178 rpm, el consumo de voltaje disminuye poco e igual a 0.09 V. Para un cambio de frecuencia de rotación de 2178 a 3224 rpm, la disminución en el consumo de voltaje es un poco mayor e igual a 0.5 V. Es decir, la disminución del consumo de voltaje es cada vez menor, conforme aumenta la frecuencia de rotación. Por lo anterior, no es recomendable trabajar a frecuencias de rotación mayores a 1000 rpm.

Experimentalmente se observó que la formación de dendritas para los tres casos fue la misma en cantidad y grosor de la base. Cabe señalar que no se formaron agujas afiladas y débiles sino ramificaciones con alta adherencia y mediano grosor, sin desprendimiento importante de hidrógeno. Los valores del de consumo de voltaje a diferente frecuencia de rotación se muestran en la tabla XXX.

TABLA XXX. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 13 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 462 g/L de iones plata una frecuencia de rotación de 1074, 2148 y 3224 rpm.

| Ag^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|--------------|------|-------------------------|--|
| 462 | 1074 | 0.18 | 0.1 |
| 462 | 2148 | 0.09 | 0.1 |
| 462 | 3224 | 0.04 | 0.1 |

Solució Dorè con concentraci3n de 462 g/L con 1074, 2148, y 3224 rpm



Gr3fica 13. Polarizaci3n lineal con c3todo de acero inoxidable 304 y 3nodo de grafito de soluci3n de Dor3 del apartado de plata con una concentraci3n de 462 g/L de Ag⁺ a diferente frecuencia de rotaci3n: 1074, 2148 y 3224 rpm.

GRÁFICA 14

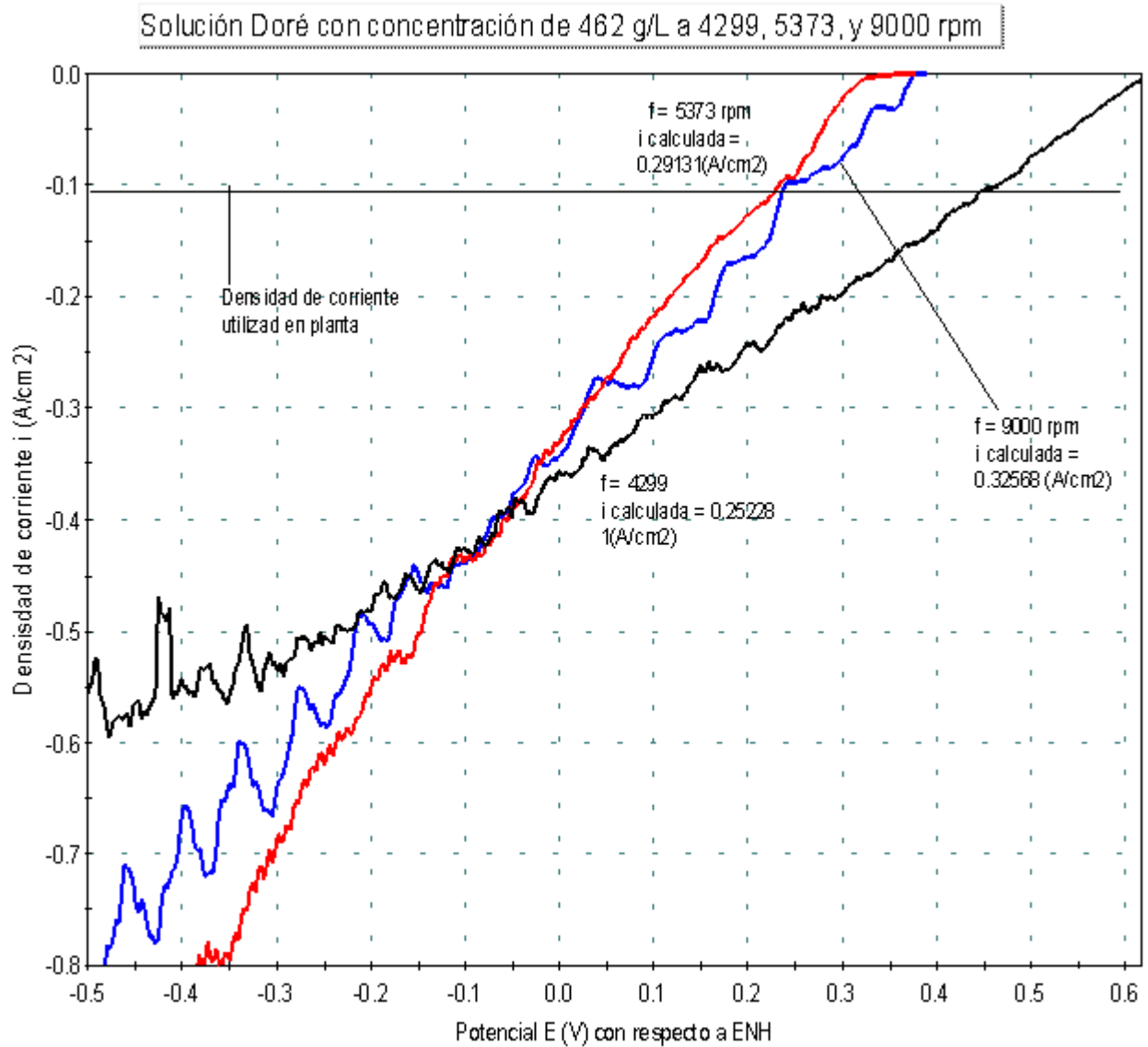
La gráfica 14 muestra los valores de densidad de corriente i obtenidos, para una solución doré con concentración de 462 g/L de iones plata con impurezas de hierro, cobre, paladio, sodio, selenio, telurio, plomo, y platino, para una frecuencia de rotación de 4299, 5373, y 9000 rpm.

En ésta gráfica observamos que, al cambiar la velocidad de rotación de 4299 a 5373 rpm, se presenta una disminución mínima del consumo de voltaje de 0.03 V. Para un cambio de frecuencia de rotación de 5373 a 9000 rpm no hay cambio en el consumo de voltaje. Como se observa en la gráfica, la disminución del consumo de voltaje es cada vez menor conforme aumenta la frecuencia de rotación.

Experimentalmente, se observó que la formación de dendritas para los tres casos fue la misma en cantidad y grosor de la base. Cabe señalar que no se formaron agujas afiladas y débiles sino ramificaciones con alta adherencia y mediano grosor. Además, no se observó desprendimiento importante de hidrógeno. En la tabla XXXI se presentan los valores de consumo de voltaje leídos de la gráfica 14 a diferente frecuencia de rotación para un mismo valor de densidad de corriente.

TABLA XXXI. Datos de diferencia de potencial observados en la gráfica 14 y valores de densidad de corriente utilizada en planta y calculada para una concentración de 462 g/L de iones plata una frecuencia de rotación de 4299, 5373 y 9000 rpm.

| Ag^+ (g/L) | rpm | $ \Delta E $ V / ENH | i (A/cm ²) Utilizada a nivel industrial |
|---------------------|------|-------------------------|--|
| 462 | 4299 | 0.2 | 0.1 |
| 462 | 5373 | 0.17 | 0.1 |
| 462 | 9000 | 0.17 | 0.1 |



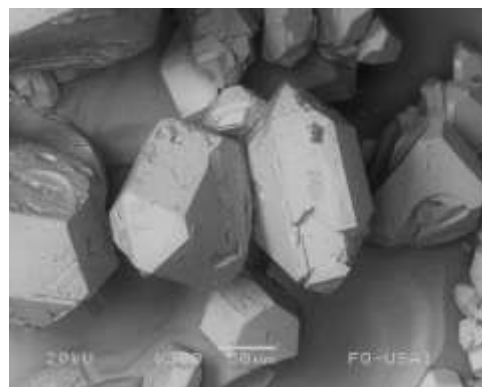
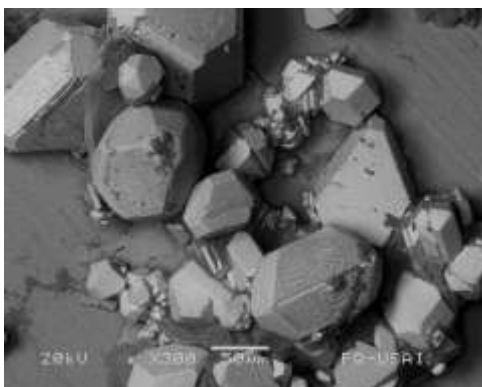
Gráfica 14. Polarización lineal con cátodo de acero inoxidable 304 y ánodo de grafito de solución de Doré del apartado de plata con una concentración de 462 g/L de Ag^+ con frecuencia de rotación de 4299, 5373 y 9000 rpm.

4.6 RESULTADOS OBTENIDOS POR MICROSCOPIO

ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

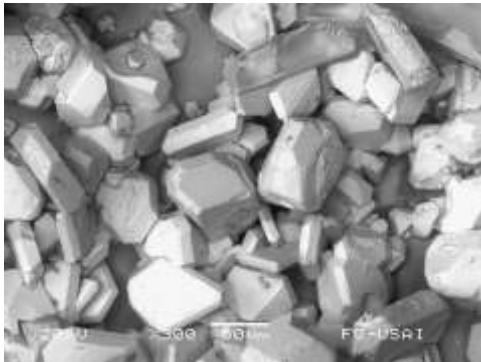
A continuación se muestran las imágenes obtenidas por MEB que corresponden a los depósitos de plata sobre cátodo de acero inoxidable, de solución Doré con concentración de 462 g/L de iones plata con impurezas, a frecuencias de rotación de 21, 537, 1074, 2148, 3224, 4299, 5337, y 9000 rpm observada por MEB con diferentes acercamientos (10, 50, 100, 200 y 500 μm) y la gráfica obtenida de los elementos presentes en el depósito. Las fotografías dan evidencia del crecimiento en grosor de los cristales de plata con forme aumenta la rotación del electrodo, es importante mencionar que a velocidades mayores a 3000 rpm ya no se muestra un cambio en la forma, ni en la cantidad obtenida de cristales.

Cristales de plata obtenidos en un disco rotatorio por técnica de cronoamperometría. A diferentes velocidades de rotación 0 9000 rpm y 38°C de temperatura concentración 462 g/L Ag^+ . La morfología obtenida en los cristales es de pirámides con base cuadrada para rotaciones de 215, 537, y 1074 rpm, para el caso de 2148 rpm se obtuvieron dendritas de gran grosor y con muchas ramificaciones, para las rotaciones de 3224, 4299, 5337, y 9000 se obtienen cristales menos uniformes, y conservan la morfología piramidal.



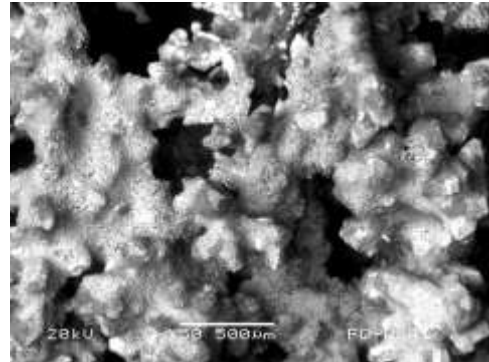
Fotografía 1

215 rpm



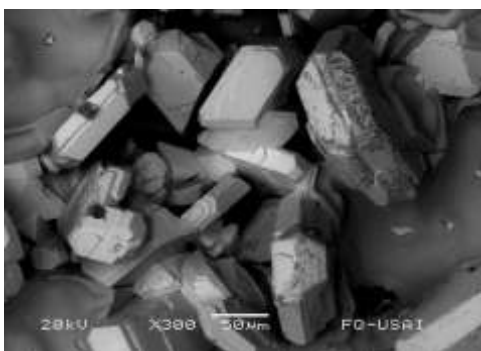
Fotografía 2

537 rpm



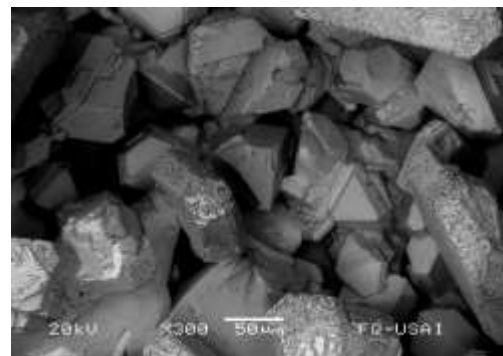
Fotografía 3

1074 rpm



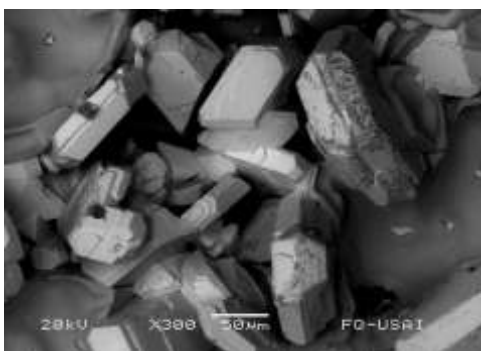
Fotografía 4

2148 rpm



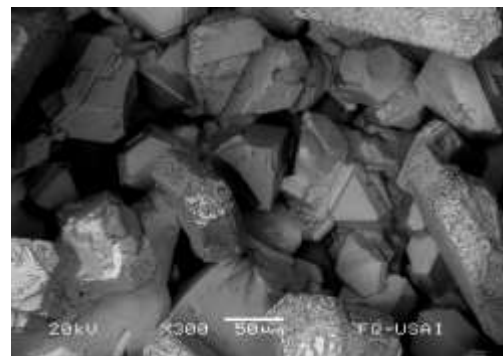
Fotografía 5

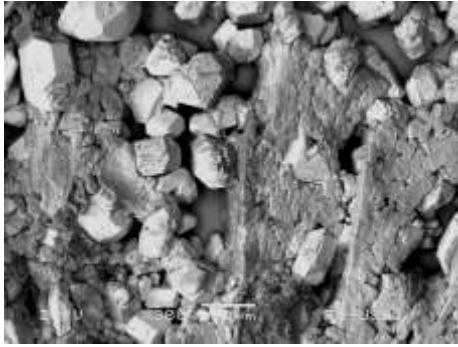
3324 rpm



Fotografía 6

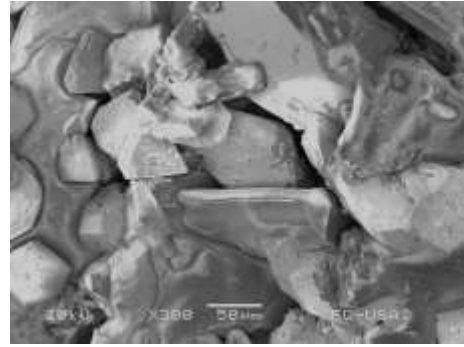
4299 rpm





Fotografía 7

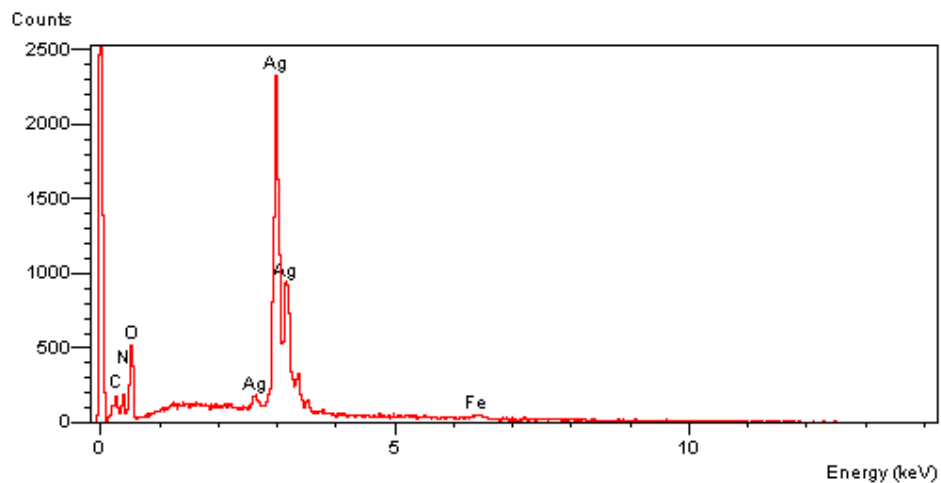
5373 rpm



Fotografía 8

9000 rpm

En esta gráfica se muestran los valores de plata encontrados sobre el sustrato analizado, cabe resaltar que la presencia de otros elementos es debida a la composición del material sobre el que se depositaron los cristales, en ellas se muestra que el pico mayor da evidencia de la alta cantidad de plata pura encontrada en los cristales.



Gráfica 15. Elementos encontrados por MEB

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

En éste último capítulo se enlistan las conclusiones obtenidas después de analizar los datos obtenidos durante la parte experimental del presente trabajo.

Se tienen dos perspectivas, la primera presenta todas las posibles contribuciones de las impurezas presentes en el electrolito, y la segunda presenta el efecto de la frecuencia de rotación en la formación de los cristales obtenidos durante el proceso de recuperación electrolítica.

Con respecto a la contribución de las impurezas presentes en el electrolito,

SODIO:

- El aumento de la concentración de sodio en el electrolito influye en la forma y aumento en la cantidad del depósito obtenido. Esto se corroboró experimentalmente, observando cristales dendríticos con bases gruesas y pocas ramificaciones, también se observa una disminución en el consumo de voltaje a un mismo valor de densidad de corriente, el valor óptimo de concentración a utilizar para tener el mínimo consumo de energía es de 15 g/L.

COBRE:

- El aumento en la concentración de cobre fomenta la formación de dendritas delgadas afiladas y en forma de agujas, además se observa una disminución en el consumo de energía y la caída súbita de la densidad de corriente, esto debido a la formación de dendritas. La concentración de cobre óptima a utilizar de acuerdo a los resultados obtenidos es de 10 g/L ya que al sobre pasar esta concentración ya no tenemos una disminución importante del consumo de energía.

HIERRO

- El aumento en la concentración del ion hierro fomenta el aumento del consumo de energía. A bajos valores de concentración de éste ion, se observó que la forma de los cristales obtenidos era de agujas delgadas afiladas y poco adherentes, al aumentar de medianas concentraciones a altas concentraciones de hierro se observó una pequeña disminución en el consumo de voltaje, pero se sigue manteniendo la forma de aguja en el cristal formado, por lo que se puede afirmar que la concentración óptima de hierro a utilizar es de 0.015 g/L.

PLOMO

- El aumento de la concentración de plomo en la solución aumento el consumo de voltaje, por lo que no se recomienda tener la presencia del plomo en la solución. Cabe señalar que una de las contribuciones importantes hecha por esta impureza es el aumento de la adherencia del cristal y el aumento en el grosor de las ramificaciones obtenidas.

PALADIO

- El aumento en la concentración del paladio fomenta la disminución del consumo de voltaje, mejora la forma de los cristales obtenidos aunque los cristales presentan poca adherencia, por lo que la concentración óptima a utilizar de este ion es de 0.4 g/L.

En general gran parte de las impurezas presentes contribuyen en gran manera a la disminución del consumo de voltaje, aumentan la conductividad de la solución, la adherencia del sustrato y fomentan la formación de cristales dendríticos gruesos y con ramificaciones bien definidas. Y los más recomendables para profundizar su estudio son: paladio, sodio y plomo.

Con respecto a la cristalización del depósito:

- La morfología de los cristales obtenidos, se ve influenciada por los siguientes factores: variación de la concentración de sodio, y velocidad de rotación del electrodo. Y se encuentra asociada a una geometría piramidal, en la mayoría de los casos en que se tiene presente una mínima cantidad de sodio, en el caso de altas concentraciones de sodio se observa una geometría piramidal cuadrada y un acomodo ordenado.
- La cantidad de cristales obtenidos se ve influenciada principalmente por los siguientes factores: la rotación del electrodo y la concentración del ion sodio presente en el electrolito.
- Variando la concentración de las otras impurezas se observa que la morfología es de pequeñas agujas afiladas y delgadas con una distribución desordenada.

Contribución de la velocidad de rotación:

- Con velocidades de rotación entre 200 y 2000 rpm se obtiene un depósito con cristales uniformes y gruesos, de gran abundancia, a un valor fuera del rango mencionado no se observa ya un cambio significativo en la abundancia de los cristales obtenidos, ni la disminución del consumo de voltaje, sólo un mayor desorden provocado por la turbulencia generada dentro de la solución. Por lo tanto a velocidades mayores al rango mencionado no se obtiene una disminución en la capa difusiva que se pueda considerar significativa para aumentar la transferencia de masa.
- La concentración de la solución no presenta un efecto significativo en la disminución de consumo de energía, ya que a la misma velocidad de rotación del electrodo y a una misma densidad de corriente se tiene para dos concentraciones diferentes el mismo valor de voltaje consumido y la variación con respecto a una tercera concentración es pequeña, por lo que se puede considerar poco significativo el efecto de la concentración de la solución al trabajar.
- La velocidad de rotación aumenta el valor de la densidad de corriente manteniendo el valor de voltaje casi constante.

Con todo lo anterior se puede asegurar que al controlar la concentración óptima de sodio que se puede tener presente para una mejora en el depósito obtenido es de 15 g/L y la velocidad de rotación óptima de electrodo dentro de la celda es de 2000 rpm,

En general, podemos afirmar que la recuperación electrolítica de plata es un proceso complejo que requiere de un análisis detallado de muchos factores, dentro de los cuales podemos mencionar la geometría del electrodo, la velocidad de flujo, el sobre potencial, la concentración de impurezas presentes, el tiempo de depósito, y el material que constituye el cátodo. Por lo tanto, se requiere de seguir estudiando a profundidad cada una de las variables antes mencionadas para poder controlar la forma, distribución y abundancia de los cristales de plata y con ello mantener un consumo mínimo de energía y un aumento en el valor de la densidad de corriente sin tener que variar la concentración.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] Mantell C.L. *Ingeniería electroquímica*, Reverté, Barcelona 1962, 162-172 pp.
- [2] Encyclopedia of chemical technology, vol. 22, John Wiley & Sons, fourth edition, 1992, 590-623 pp.
- [3] *Amalgamación de la plata y explotación de la plata*, <http://www.gabrielbernat.es> septiembre 2007
- [4] *Explotación de la plata en México*, <http://www.inegi.org.mx> septiembre de 2007
- [5] *Producción de plata en la mina el pilón*, <http://www.amsac.com.mx/minero/septiembre/sep98a3.html>
- [6] *Propiedades física y química de la plata*, <http://es.wikipedia.org> septiembre 2007
- [7] Shumilov N.A., Zhutaeva G.V., *Silver*, Institute of electrochemistry, academy of science of Moscow.
- [8] Biswas, "Extractive Metallurgy of copper", John Wiley & Sons, second edition, Great Britain, 1980.
- [9] *Plata propiedades químicas y efectos sobre la salud*, <http://www.lenntech.com>, agosto 2007
- [10] Coeuret F., "Ingeniería electroquímica", Reverté, primera edición España 1992, 55-93 pp.
- [11] Bard A.J., "Electrochemical methods", John Wiley & Sons, second edition, USA 1994.
- [12] Paunovic M., Schlesinger M., "Fundamental of the electrochemical deposition", Wiley- Interscience, second edition, USA, 2006, 113-123 pp.
- [13] Bockris J.M. "Modern Electrochemistry 2", Kluwer Academic/ Plenum Publishers, second edition, USA 2000, 1293-1400 pp
- [14] Bockris J.M., Razumney., "Fundamental Aspects of electrocrystallization", Plenum Press, first edition, USA, 1967, 67-79.
- [15] Suzuki T, "Effect of impurities on spiral growth electrodeposited silver", Journal of Crystal Growth, vol. 16, 1972, 80-82 pp.
- [16] Suzuki T, "Growth spiral patterns in electrodeposited silver", Journal of Crystal Growth, vol. 20, 1973, 202-206.