



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y METALURGIA

**“CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN
DE PLATA COMPLEJADA CON TIOSULFATOS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO MINERO METALURGICO**

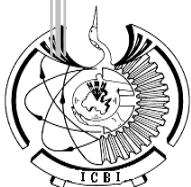
PRESENTA

ANGEL CUSTODIO TAPIA GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Isauro Rivera Landero

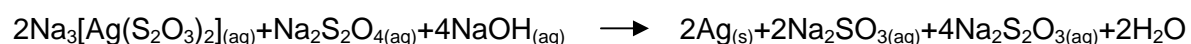
Octubre 2007



RESUMEN

La recuperación de plata a partir de efluentes complejados con tiosulfatos, provenientes de la industria fotográfica y radiográfica, es considerada importante desde el punto de vista ecológico y ambiental, debido a que dichos efluentes contienen del orden de 5, 000 a 12, 000 gr /m³ de solución de plata. En la actualidad, este metal es parcialmente recuperado por procesos convencionales, que en general presentan serios problemas técnicos: bajas recuperaciones y metal contaminado; económicos: por ser procesos demasiado caros para pequeños y medianos generadores y ambientales: ya que generan residuos altamente peligrosos y son procesos que en general no cumplen con las normas internacionales del medio ambiente. Como una alternativa a estos procesos, en el presente trabajo se propone recuperar plata mediante precipitación química, utilizando un agente reductor como es el Na₂S₂O₄. Para tal efecto, se estudia la naturaleza de reacción en el sistema Ag⁺-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂, obteniendo la naturaleza y estequiometría de la reacción y realizando un exhaustivo estudio cinético para el sistema. Los resultados obtenidos, muestran que la precipitación de plata es factible en tiempos cortos (25 min.). Las condiciones óptimas de recuperación de plata son: [Na₂S₂O₃]= 18.7 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄]= 4.8 gL⁻¹, [Ag]= 1 gL⁻¹, pH= 6, temperatura= 25 °C y velocidad de agitación= 400 min⁻¹, para un volumen de solución de 500 mL. El estudio cinético muestra que la velocidad de precipitación de Ag presenta un n= -0.68787 con respecto a la [Na₂S₂O₃], n= 0.44 con respecto a la [Na₂S₂O₄], mientras que la energía de activación presenta un valor de Ea= 81.2 KJ mol⁻¹, lo que indica que la reacción de precipitación de Ag esta controlada por la propia reacción química.

La estequiometría para el sistema en estudio esta dada por la siguiente ecuación:



Es importante señalar, que la recuperación para la Ag en el sistema estudiado es superior al 99.6%, con una pureza del 99.8%, lo que confirma la viabilidad del estudio cinético.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 1 |
| ÍNDICE | 2 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 5 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 8 |
| INTRODUCCIÓN | 10 |
| OBJETIVO GENERAL | 12 |
| OBJETIVOS PARTICULARES | 12 |
| JUSTIFICACIÓN | 13 |
| CAPITULO I | 14 |
| 1 ANTECEDENTES | 14 |
| 1.1. Generalidades | 14 |
| 1.2. Fuentes secundarias de metales | 17 |
| 1.3. Tecnología del reciclado de metales | 18 |
| 1.3.1 Reciclado de plata | 18 |
| 1.4. Minimización de efluentes con recuperación de plata | 21 |
| 1.4.2 El sistema Ag - S ₂ O ₃ ²⁻ | 21 |
| 1.4.2 Minimización de efluentes de plata | 22 |
| 1.4.2 Técnicas de recuperación de plata | 24 |
| 1.4.3.1 Cementación | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4.3.2 Recuperación electrolítica | 26 |
| 1.4.3.3 Resinas de intercambio iónico | 29 |
| 1.4.3.4 Precipitación química | 30 |
| 1.5. Consideraciones cinéticas | 35 |
| 1.5.5 Reacciones heterogéneas | 35 |
| 1.5.5 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos | 36 |
| 1.5.5 Efecto de la temperatura | 38 |
| 1.5.5 Efecto del área superficial | 39 |
| 1.5.5 Efecto de la concentración | 39 |
| 1.5.5.1 Conversión X | 39 |
| CAPITULO II | 41 |
| 2 MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL | 41 |
| 2.1. Metodología | 41 |
| 2.2. Materiales y equipo | 42 |
| 2.3. Condiciones experimentales | 45 |
| 2.4. Preparación de soluciones | 46 |
| 2.5. Desarrollo experimental | 47 |
| 2.6. Cálculos experimentales | 48 |
| CAPITULO III | 51 |
| 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS | 51 |
| 3.1. Naturaleza de la reacción de precipitación de plata | 51 |
| 3.2. Velocidad de oxidación del ditionito de sodio | 55 |
| 3.2.1. Estequiometría de la reacción de precipitación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$ | 58 |

| | |
|--|------------|
| 3.3. Estudio cinético de precipitación de plata complejada con tiosulfatos | 61 |
| 3.3.1. Efecto de la concentración de tiosulfatos | 61 |
| 3.3.2. Efecto del pH | 69 |
| 3.3.3. Efecto de la concentración del hidrosulfito | 77 |
| 3.3.4. Efecto de la velocidad de agitación | 86 |
| 3.3.5. Efecto de la temperatura | 94 |
| CAPITULO IV | 103 |
| 4 CONCLUSIONES | 103 |
| 5 BIBLIOGRAFÍA | 105 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1 | Material utilizado durante el estudio cinético | 42 |
| Figura 2.2 | Equipo utilizado para la precipitación de Ag | 44 |
| Figura 2.3 | Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS), JEOL-JSM 6300 | 45 |
| Figura 3.1 | Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo | 53 |
| Figura 3.2 | Difractograma de RX del producto precipitado (PDF 04-0783) | 54 |
| Figura 3.3 | Imagen por MEB-SE de precipitado de plata | 54 |
| Figura 3.4 | Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo | 57 |
| Figura 3.5 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo. Efecto concentración de tiosulfatos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.66 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 61 |
| Figura 3.6 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto concentración de tiosulfatos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.34 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 62 |
| Figura 3.7 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto concentración de tiosulfatos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 63 |
| Figura 3.8 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto concentración de tiosulfatos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 37.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 64 |
| Figura 3.9 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto concentración de tiosulfatos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 56.1 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 65 |
| Figura 3.10 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto concentración de tiosulfatos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 78.4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 66 |
| Figura 3.11 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de tiosulfatos, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, volumen de la solución = 500 mL | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.12 Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $S_2O_3^{2-}$ | 68 |
| Figura 3.13 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto del pH = 5, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, 400 min ⁻¹ , vol. sol. 500 mL | 71 |
| Figura 3.14 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto del pH = 6, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, 400 min ⁻¹ , vol. sol. 500 mL | 72 |
| Figura 3.15 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto del pH = 7, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, 400 min ⁻¹ , vol. sol. 500 mL | 73 |
| Figura 3.16 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto del pH = 8, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, 400 min ⁻¹ , vol. sol. 500 mL | 74 |
| Figura 3.17 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto del pH, $Na_2S_2O_4 = 9.34 \text{ g L}^{-1}$, $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, 400 min ⁻¹ , volumen de solución. 500 mL | 75 |
| Figura 3.18 Dependencia de k_{exp} frente al pH | 76 |
| Figura 3.19 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $Na_2S_2O_4 = 2.4 \text{ g L}^{-1}$; 25 °C; $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$; 400 min ⁻¹ ; pH 6, vol. sol. 500 ml | 79 |
| Figura 3.20 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min ⁻¹ , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 80 |
| Figura 3.21 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $Na_2S_2O_4 = 9.6 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min ⁻¹ , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 81 |
| Figura 3.22 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $Na_2S_2O_4 = 14.4 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min ⁻¹ , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 82 |
| Figura 3.23 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $Na_2S_2O_4 = 19.2 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min ⁻¹ , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 83 |
| Figura 3.24 Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la concentración de hidrosulfito, $Na_2S_2O_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25 °C, 400 min ⁻¹ , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 84 |
| Figura 3.25 Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $S_2O_4^{2-}$ | 85 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 3.26 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la velocidad de agitación 100 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 88 |
| Figura 3.27 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la velocidad de agitación 200 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 89 |
| Figura 3.28 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de las velocidad de agitación 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 90 |
| Figura 3.29 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la velocidad de agitación 600 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 91 |
| Figura 3.30 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto velocidad de agitación, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 92 |
| Figura 3.31 | Dependencia de k_{exp} frente a la velocidad de agitación | 93 |
| Figura 3.32 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la temperatura $15 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} ; $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 95 |
| Figura 3.33 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la temperatura 25°C ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 96 |
| Figura 3.34 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la temperatura 30°C ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} ; $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 97 |
| Figura 3.35 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la temperatura 35°C ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL | 98 |
| Figura 3.36 | Fracción de plata precipitada en función del tiempo Efecto de la temperatura 45°C ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} ; $\text{pH} = 6.0$, 500 mL | 99 |
| Figura 3.37 | Fracción de plata precipitada en función de la temperatura | 101 |
| Figura 3.38 | Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura | 102 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabla 2.1 | Reactivos utilizados | 40 |
| Tabla 2.2 | Parámetros y condiciones experimentales | 43 |
| Tabla 3.1 | Condiciones experimentales | 48 |
| Tabla 3.2 | Naturaleza de la reacción de precipitación de Ag a Temperatura 25 °C [Na ₂ S ₂ O ₄]= 4.8 g L ⁻¹ , [Na ₂ S ₂ O ₄]= 18.7 g L ⁻¹ , pH=6, velocidad agitación= 400 min ⁻¹ , [Ag]= 1 g L ⁻¹ , vol. sol.= 500 mL | 50 |
| Tabla 3.3 | Resultados del experimento de velocidad de oxidación del ditionito | 54 |
| Tabla 3.4 | Condiciones experimentales | 56 |
| Tabla 3.5 | Precipitación de plata. Efecto concentración de tiosulfatos Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.66 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₄ = 4.8 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH = 6.0, vol. sol. 500 mL | 58 |
| Tabla 3.6 | Precipitación de plata. Efecto concentración de tiosulfatos Na ₂ S ₂ O ₃ = 9.34 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₄ = 4.8 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH= 6.0, vol. sol. 500 mL | 59 |
| Tabla 3.7 | Precipitación de plata. Efecto concentración de tiosulfatos Na ₂ S ₂ O ₃ = 18.7 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₄ = 4.8 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH = 6.0, vol. sol. 500 mL | 60 |
| Tabla 3.8 | Precipitación de plata. Efecto concentración de tiosulfatos Na ₂ S ₂ O ₃ = 37.4 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₄ = 4.8 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH = 6.0, vol. sol. 500 mL | 61 |
| Tabla 3.9 | Precipitación de plata. Efecto concentración de tiosulfatos Na ₂ S ₂ O ₃ = 56.1 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₄ = 4.8 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH = 6.0, vol. sol. 500 mL | 62 |
| Tabla 3.10 | Precipitación de plata. Efecto concentración de tiosulfatos Na ₂ S ₂ O ₃ = 78.4 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₄ = 4.8 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH = 6.0, vol. sol. 500 mL | 63 |
| Tabla 3.11 | Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de tiosulfatos | 65 |
| Tabla 3.12 | Condiciones experimentales | 66 |
| Tabla 3.13 | Precipitación de plata. Efecto del pH = 5 | 68 |
| Tabla 3.14 | Precipitación de plata. Efecto del pH = 6 | 69 |
| Tabla 3.15 | Precipitación de plata. Efecto del pH = 7 | 70 |
| Tabla 3.16 | Precipitación de plata. Efecto del pH = 8 | 71 |
| Tabla 3.17 | Dependencia de k_{exp} frente al pH | 73 |
| Tabla 3.18 | Condiciones experimentales | 74 |
| Tabla 3.19 | Precipitación de plata. Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio Na ₂ S ₂ O ₄ = 2.4 g L ⁻¹ , 25°C, Na ₂ S ₂ O ₃ = 18.7 g L ⁻¹ , 400 min ⁻¹ , pH 6, vol. sol. 500 mL | 76 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 3.20 | Precipitación de plata. Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$; 25°C ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$; 400 min^{-1} ; pH 6, vol. sol. 500 ml | 77 |
| Tabla 3.21 | Precipitación de plata. Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 9.6 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 78 |
| Tabla 3.22 | Precipitación de plata. Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 14.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 79 |
| Tabla 3.23 | Precipitación de plata. Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 19.2 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH = 6, vol. sol. 500 mL | 80 |
| Tabla 3.24 | Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ | 82 |
| Tabla 3.25 | Condiciones experimentales | 83 |
| Tabla 3.26 | Precipitación de plata. Efecto de la velocidad de agitación 100 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6.0, vol. sol. 500 ml | 85 |
| Tabla 3.27 | Precipitación de plata. Efecto de la velocidad de agitación 200 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6.0, vol. sol. 500 ml | 86 |
| Tabla 3.28 | Precipitación de plata. Efecto de la velocidad de agitación 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6.0, vol. sol. 500 ml | 87 |
| Tabla 3.29 | Precipitación de plata. Efecto de la velocidad de agitación 600 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6.0, vol. sol. 500 ml | 88 |
| Tabla 3.30 | Dependencia de k_{exp} frente a la velocidad de agitación | 90 |
| Tabla 3.31 | Condiciones experimentales | 91 |
| Tabla 3.32 | Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 15°C | 92 |
| Tabla 3.33 | Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 25°C | 93 |
| Tabla 3.34 | Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 30°C | 94 |
| Tabla 3.35 | Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 35°C | 95 |
| Tabla 3.36 | Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 45°C | 96 |
| Tabla 3.37 | Dependencia de k_{exp} frente a la temperatura | 101 |

INTRODUCCIÓN

Sabemos que el ser humano no siempre ha sido consciente del impacto de sus actividades en la naturaleza. Tenemos infinidad de ejemplos de cómo el hombre con sus acciones ha dañado su entorno, sobreestimando la capacidad de recuperación de los ecosistemas.

En los últimos tiempos se vislumbra que la humanidad ha tomado conciencia acerca de la importancia del cuidado del medio ambiente y esto se manifiesta como un nuevo concepto de vida: “El Desarrollo Sustentable”

El desarrollo sustentable implica que cada uno de nosotros, como parte de la humanidad toda, debe ser responsable por las actividades que realiza, y debe cuidar que las mismas no pongan en peligro los ecosistemas, que son el sustento de la vida. Debemos poder garantizar la habilidad del planeta para que las generaciones futuras, ya que ese será nuestro legado.

Llevar a la práctica este modelo requiere del compromiso de todas y cada una de las naciones, generando legislaciones acordes a las necesidades y posibilidades de cada país y velando por su cumplimiento.

Es por eso que la mayor parte de los países del mundo, en su afán de crecimiento económico, debe tartar de resolver la contaminación ambiental con sistemas de recuperaciones secundarias óptimas, tal es el caso de recuperación de metales preciosos como lo es la plata (Ag); no es tan sencillo implantar un sistema que cubra los máximos requerimientos ambientales, económicos y ecológicos, además de preservar los entornos naturales de las grandes urbes. Esto nos conduce a diseñar estrategias que sean de fácil manejo y operatividad, acordes a los desechos industriales, tales como los de la industria fotográfica y radiográfica, entre otros.

Un claro ejemplo de desecho industrial, son los efluentes radiográficos provenientes de los hospitales y de los laboratorios fotográficos, que son grandes consumidores de plata y por consiguiente son generadores de desechos con alto contenido de este metal precioso.

Desgraciadamente, las investigaciones en el campo, para el desarrollo de nuevas tecnologías se ha estancado radicalmente en nuestro país, debido a que los fondos destinados a este rubro no son lo suficientemente importantes como para estimular a los investigadores a realizar trabajos que puedan impulsar el desarrollo de nuevas técnicas para la optimización del tratado de estos efluentes y así el poder alcanzar con ello la minimización de estos residuos.

En el presente trabajo se propone un proceso para el tratado de estos efluentes, el cual permita lograr máximas recuperaciones de plata, consiguiendo con ello dejar en los efluentes así tratados, concentraciones inferiores de plata a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, las cuales establecen concentraciones de 5 mgL^{-1} como máximo.

El sistema propuesto, va encaminado a los efluentes que contengan plata complejada en el medio tiosulfatos; (tal como en los efluentes señalados) para lo cual, se propone la utilización de un agente reductor, que sea capaz de precipitar a la plata mediante un proceso químico. Se propone el uso de Hidrosulfito de Sodio (Ditionito de Sodio) como agente reductor.

De esta manera, el trabajo se desglosa en la realización de una exhaustiva revisión bibliográfica, presentada en el capítulo I. La metodología del desarrollo experimental, materiales y equipos utilizados son presentados en el capítulo II. Por otro lado, en el capítulo III se muestra el análisis de resultados obtenidos para el sistema en estudio durante todo el desarrollo experimental y finalmente, en el capítulo IV se dan a conocer las conclusiones a las que se llegó en este trabajo de investigación, basadas en el análisis y discusión de resultados.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la naturaleza y cinética de precipitación de plata en el sistema $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$. Ello implica determinar la estequiometría de la reacción y a los principales factores que afectan a la velocidad y grado de precipitación del metal. Los efectos a evaluar serán: Concentración de hidrosulfito de sodio, concentración de tiosulfatos, pH, temperatura y velocidad de agitación. Obtención de los parámetros cinéticos, tales como orden de reacción (n) y energía de activación del sistema (E_a). Caracterización de los productos obtenidos.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Estudiar la naturaleza de la reacción de Ag, alcanzando recuperaciones del metal superiores al 99%.
2. Obtener la estequiometría de la reacción en el sistema $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$
3. Obtener plata metálica de elevada pureza.
4. Estudiar la cinética de precipitación de Ag complejada con tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), utilizando como agente reductor hidrosulfito de sodio ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$), analizando la influencia de los principales factores que afectan a la velocidad de precipitación de plata, como son: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, pH, $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$, velocidad de agitación y temperatura.
5. Calcular los órdenes de reacción de la cinética de precipitación química de los principales parámetros cinéticos, así como la energía de activación del sistema en estudio.
6. Dejar en los efluentes, así tratados, concentraciones de plata inferiores a las establecidas por las normas internacionales del medio ambiente, es decir concentración de plata menores a 5 ppm.

JUSTIFICACIÓN

Los líquidos fijadores de fotografía son utilizados para eliminar haluros de plata del negativo y del papel fotográfico después del revelado. Contienen tiosulfatos que complejan la plata de la fotografía y radiografía que está en forma de haluro de plata. Después de ser utilizados dichos efluentes conviene tratarlos porque contienen del orden de 5 a 12 g Ag/m³ de solución (5,000 – 12,000 ppm).

La recuperación de plata complejada con tiosulfatos proveniente de tales soluciones remanentes de los procesos de la fotografía y radiografía, es de sumo interés para los países desarrollados y en vías de desarrollo, como lo es México; mas sin embargo y no obstante a la existencia de ciertas técnicas para la recuperación de éste metal, lo cierto es que actualmente las recuperaciones son inciertas, debido principalmente a que los procesos ya existentes presentan serias dificultades técnicas: tal como bajo % de recuperación y metales contaminados; económicas: por ser procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores, así como ecológicas: por la generación de residuos altamente tóxicos y que en general no satisfacen los máximos requerimientos de recuperación de metales a los niveles ecológicamente permisibles. Por lo que, es indudable la necesidad de abordar investigaciones que sean una alternativa real a los procesos ya existentes.

Por lo anterior, en el presente trabajo se propone un proceso económico y de fácil operatividad de precipitación química para la recuperación de plata contenida en efluentes complejados con tiosulfatos, utilizando un agente reductor como lo es el hidrosulfito de sodio. El proceso propuesto estará sustentado en un estudio cinético y contemplando recuperaciones superiores al 99% de plata, así como minimizar los contenidos en las soluciones tratadas a concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, por lo que el estudio esta ampliamente justificado.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1. GENERALIDADES

En las últimas décadas, los países industrializados se han preocupado por incrementar la producción de metales preciosos, como es el caso de la plata, así como también, minimizar sus desperdicios industriales. En México, también existe esta preocupación, debido a que por décadas ha sido el principal productor de plata a nivel mundial, generando con ello grandes cantidades de desechos sólidos como líquidos ⁽¹⁾. La mayor parte del mundo, ha limitado la investigación sobre los residuos sólidos generados por las empresas mineras. Y en menor grado se han realizado investigaciones sobre efluentes de la industria minera y de los hospitales e industria del revelado fotográfico ⁽²⁾.

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje. Durante cierto período de tiempo, su principal foco de atención, fue en el reciclaje sobre productos post-consumidos. El reciclaje del desperdicio industrial tiende también al crecimiento. En algunos materiales un efectivo sistema de reciclaje no puede implantarse espontáneamente, es decir, es un tema que concierne a una tecnología, planificación, economía y regulación ambiental ⁽³⁾.

La plata, es un claro ejemplo de un material industrial que puede ser reciclado considerablemente. De hecho, la industria del reciclaje para este metal, ha existido desde hace dos décadas. Pero no obstante a esto, grandes cantidades de ella no han sido recicladas óptimamente y algunas otras, no han sido tratadas adecuadamente, creando como consecuencias económicas, ecológicas y de control ambiental ⁽³⁾.

Durante el año 2005, la producción mundial de plata primaria alcanzó las 19954 t, registrando un aumento del 3.4% con respecto al 2004, siendo en los últimos cinco años, Norteamérica el principal productor con una participación de 27.9%, seguido por Sudamérica con un 25.7%, Asia que representó un 14%, Oceanía con 11.2%, países miembros del CIS (países del exbloque soviético) 10%, Europa 9% y el 2.2% el resto del mundo ⁽¹⁾.

Entre la producción mundial de plata por países, encontramos a los cinco primeros productores, siendo Perú el principal con una aportación del 15.99% que equivale a 3192 t, seguido por México con el 14.38% que representan 2870 t, Australia con el 12.06% que corresponde a 2407 t, China con el 10.08% que constituyen con 2011 t y Chile con una aportación de 7.01% equivalente a 1399 t ⁽¹⁾.

Por otro lado, la producción secundaria de plata, provino principalmente de la recuperación de chatarra de joyería, platería y en menor medida de aplicaciones industriales. En este mismo año (2005), la oferta alcanzo a 5826 t, 3.4% mas que en el año 2004. Los países mayores productores de plata secundaria son: EEUU con 1680 t que representan el 28.8% del total mundial, Japón con 852 t, que equivalen al 14.6%, Alemania con 547 t que representan el 9.4% y 2747 t, que representan el 47.15%, son producidas en pequeñas cantidades por el resto del mundo, como son: China, Rusia, India, entre otros ⁽¹⁾.

Desde el punto de vista de demanda, la principal actividad consumidora de plata, durante el año 2005, es el sector industrial con un consumo del 47.36% del total mundial, que representan 12732 t. El segundo mayor sector consumidor es la joyería y platería con un consumo de 7763 t, que constituyen el 29.1%. El tercer mayor demandante de plata lo constituye la industria fotográfica y radiográfica que representó un 19.1% del total mundial, consumiendo 5126 t.

Finalmente, la fabricación de monedas y medallas representó alrededor de 4.7% del consumo mundial correspondiente a 1264 t ⁽¹⁾.

Durante décadas, la industria fotográfica ha jugado un papel importante en la vida del hombre. La medicina y la industria fílmica, usan grandes cantidades de películas fotográficas y películas de rayos X. La industria fotográfica, es un ejemplo de la industria que depende fuertemente de la plata. No se ha encontrado nada igual a los haluros de este metal, altamente sensitivos capaces de formar imágenes fotográficas con las mismas características y calidad de estos compuestos. Recientemente, procesos de fotografía y radiografía digital están siendo empleados, sin embargo la implantación masiva y única de tales procesos es todavía incierta⁽⁴⁾.

La plata para uso dentro de la fotografía analógica tiene como mayor demandante a EEUU que en el año 2005 llegó a 1753 t que representó el 34.2% de la demanda total, seguido por la unión Europea con 1700 t y Japón 1312 t⁽¹⁾.

Las operaciones macro y micro durante los procesos de revelado fotográfico y radiográfico consumen un volumen importante de esta plata, que una vez usada, la mayoría de este metal termina como desperdicio, típicamente como residuo fluvial o como desperdicio sólido. Aunque esta plata puede ser recuperada y reciclada, las tecnologías en uso no satisfacen los requerimientos de máxima recuperación de plata, dejando niveles superiores ecológicamente permisibles (menos de 5 mg L⁻¹), establecidas por las normas internacionales del medio ambiente^(3,4).

Los líquidos fijadores de fotografía son utilizados para eliminar haluros de plata del negativo y del papel fotográfico después del revelado. Contienen tiosulfatos que complejan la plata de la fotografía y radiografía que está en forma de haluro de plata. Después de ser utilizados dichos efluentes conviene tratarlos porque contienen cantidades superiores a 5000 mg L⁻¹⁽³⁾.

Además de los líquidos fijadores base tiosulfato, existen otros efluentes que contienen importantes cantidades de plata; un ejemplo de ellos son los líquidos generados durante procesos de plateado; donde la base metálica suele ser de aleaciones zinc-cobre-níquel, en el caso de material de uso ornamental y para usos de componentes electrónicos son usadas generalmente aleaciones cobre-hierro, hierro-níquel. Los efluentes generados en estos procesos también suelen contener importantes cantidades de plata complejada igualmente con cianuro, amonio o con

tiosulfato, que son usados como estabilizadores de la capa de plata sobre la base metálica⁽⁵⁾.

De todo esto, es evidente la necesidad por abordar temas encaminados a recuperar plata desde efluentes complejados con tiosulfatos, ya que los procesos actualmente desarrollados en general, presentan serias dificultades técnicas tal como: bajo % de recuperación y plata contaminada, económicas debido a que son procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores y ecológicas porque generan residuos peligrosos y altamente contaminantes.

1.2. FUENTES SECUNDARIAS DE METALES

Las fuentes secundarias de residuos de metales son numerosas, tanto por su naturaleza como por su distribución geográfica. En la actualidad, algunos de estos residuos ya son tratados para conseguir un beneficio secundario y evitar la pérdida de materiales valiosos, a la vez que se disminuye el costo de almacenamiento y colocación de estos residuos, así como el impacto ambiental que provocan. Además, la gestión de residuos esta basada en un alto nivel de protección al medio ambiente, constituyéndose como objetivo prioritario en todo el mundo.

Los productores de metales secundarios se diferencian de aquellos que mezclan y afinan la chatarra para producir aleaciones de una composición determinada y los que extraen el metal del residuo comercializando en subproducto valioso para una posterior extracción del metal o para otro proceso químico. Estos productores extraen los metales de una serie de fuentes, que pueden clasificarse, según su origen en: escorias, lodos, jales, polvos, cenizas, efluentes, etc.; procesos a los que son sometidos para tratar estos residuos: electrometalúrgico, pirometalúrgico o hidrometalúrgico; el estado en que se encuentre el metal en el residuo: disolución o sólido.

De tal manera, que las fuentes secundarias de metales podrían clasificarse como:

- a) Metales secundarios en sólidos, constituidos por minerales de baja ley y escombreras (jales) de minerales; lodos industriales, compuestos por polvos industriales, chatarras y virutas metálicas.
- b) Metales secundarios en disolución, que comprenden los efluentes fotográficos y radiográficos, efluentes de galvanoplastia, aguas residuales en la industria, salmueras y aguas de lavado.

1.3. TECNOLOGÍA DEL RECICLADO DE METALES

Los procesos de separación y concentración potencialmente aplicables al reciclado de metales y residuos son numerosos, si bien, se puede diferenciar aquellos que son más apropiados para la separación de los metales que se encuentran en disoluciones acuosas de los que son más indicados para aquellos que se encuentran en estado sólido, y que se basan en las propiedades físicas de los metales:

Así, en el caso de las disoluciones acuosas se citan los procesos de: precipitación química, extracción con disolventes orgánicos, intercambio iónico, deposición electroquímica, entre otros.

1.3.2 RECICLADO DE PLATA

Para el reciclado de la plata a partir de materiales sólidos fotográficos, existen numerosos estudios ^(3,6). Una primera alternativa ⁽⁷⁾, se basa en la incineración de dichos materiales en hornos adecuados, obteniéndose cenizas que son sometidas a una operación de calcinación para eliminar los residuos carbonáceos y a una etapa de fusión con el fin de recuperar la plata en forma metálica, la cual generalmente debe someterse a un afino electrolítico. Lo inconveniente de este proceso, son los niveles de contaminación ambiental generados por los humos procedentes de los hornos usados.

En materiales radiográficos, las placas de radiografía ya expuestas, contienen aproximadamente un 2% de plata en forma metálica. Un primer estudio establece que si bien los métodos propuestos, por estos autores, se basan en procesos pirometalúrgicos ó en procesos hidrometalúrgicos ⁽⁷⁾, la etapa previa de incineración de las placas para eliminar toda la materia orgánica que constituye el soporte del metal es común a las dos vías planteadas para la extracción de plata; con ello se consigue concentrar la plata desde el 2% inicial hasta valores que oscilan entre el 45 y el 60%.

Otro constituyente importante que presentan las cenizas procedentes de la combustión de las radiografías es el silicio en forma de SiO₂, cuyos contenidos en las cenizas pueden llegar al 25%.

El procedimiento pirometalúrgico consiste en la fusión directa de las cenizas obtenidas por incineración de las placas, a 1100-1200° C, con bórax y carbonato sódico en una proporción de 1/1; posteriormente y una vez separada la escoria, se procede a colar el metal en forma de ánodos para llevar a cabo un afino electrolítico. La plata electrolítica exenta de impurezas puede ser fundida posteriormente para la obtención de granalla de plata.

El procedimiento hidrometalúrgico se basa en la lixiviación de las cenizas obtenidas en la etapa de combustión con ácido nítrico a temperaturas entre 90 y 105°C para la disolución de la plata contenida. Finalmente se realiza un proceso de electrólisis para recuperar la plata disuelta.

Al respecto, Clelland J. R. ⁽⁸⁾, en su trabajo propone un método para recuperar plata de placa fotográfica. Las placas, son cortadas en pequeños pedazos y tratadas a elevadas temperaturas, en una solución acuosa conteniendo NaOH, posterior tratamiento de lavado con HNO₃ diluido, filtración y recuperación del material de soporte. La plata diluida en la solución de lavado es recuperada por electrólisis. La recuperación global de plata es del 80%.

Por su parte, Craig T. ⁽⁹⁾, también propone un método de recuperación de plata de placas fotográficas, pero a diferencia, sugiere sumergir las placas en soluciones de

NaOH (30 g/L) a 65-70 °C durante 20 min, posteriormente la superficie de la placa es lavada y de esta manera se obtiene un plástico libre de plata que puede ser reutilizado; por otra parte, el sólido desprendido conteniendo 70-80 % de plata, es calcinado a 1000° C, para de esta manera obtener polvo fino de plata con 97.9% de pureza.

Más adelante, Kenneth M. ⁽¹⁰⁾, propone un tratamiento para recuperar plata, el cual está basado en pasar continuamente las películas fotográficas en un baño de NaOH (25 g/L) a 70° C para de esta manera recuperar la plata y el poliéster. La plata de la emulsión es colectada en los sedimentos para su recuperación convencional. Un 90 % de la plata es recuperada.

Respecto a la recuperación de plata con microorganismos que contribuyen a la degradación de las gelatinas, Nojima S. y Oku N. ⁽¹¹⁾, proponen tratar las placas radiográficas con una bacteria mutante para que tenga lugar la descomposición de la gelatina. Las placas son sumergidas en agua caliente a 45 °C, por 5 minutos y tratamiento posterior en una suspensión con la bacteria a 35°C, por 10 minutos; la plata es recuperada en un 90% de la solución obtenida por electrólisis. El inconveniente de esta técnica son sus altos costos y la manipulación de la bacteria.

Kasahara Y. ⁽¹²⁾, propone un método de recuperación de plata basado en el tratamiento con ácido nítrico. Las placas son sumergidas en una solución con ácido nítrico concentrado y caliente, filtración y tratamiento posterior con resina de intercambio iónico Dowex 1-X8 para obtener plata al 99% de pureza. El inconveniente de esta técnica es el uso del HNO₃ ya que, como es conocido, presenta una elevada agresividad oxidante y de acidez, por lo que debe tenerse mucha precaución en su empleo, además del uso de resinas, que eleva considerablemente el costo de recuperación.

La utilización de soluciones con cianuro para disolver la plata contenida en las placas radiográficas, conduce a la obtención de un material plástico con una gelatina adherida que dificulta su comercialización, a menos que éste sea sometido a una posterior etapa de lavado para separar la gelatina ⁽⁵⁾. Además, se generan

problemas de seguridad debido al manejo de grandes volúmenes de solución de elevada toxicidad.

Estudios recientes sugieren el uso de ozono ⁽¹³⁾ para la recuperación de la plata contenida en las placas radiográficas; las placas son cortadas en tamaños pequeños y puestas en contacto con ozono en una solución de agua y ácido sulfúrico diluido; se produce la oxidación de la plata, obteniéndose una solución rica en este metal, que puede ser tratada por electrólisis posteriormente para recuperar la plata.

1.4. MINIMIZACIÓN DE EFLUENTES CON RECUPERACIÓN DE PLATA

La recuperación de plata contenida en efluentes electrolíticos es atractiva por su alto valor económico. Estos efluentes son catalogados como residuos tóxicos y no pueden ser evacuados a cauces públicos sin un tratamiento previo de detoxificación. Una de las vías propuestas para recuperar plata de este tipo de efluentes es la precipitación química utilizando hidrosulfito de sodio, borohidruro de sodio o monohidrato de hidracina ⁽¹⁴⁾.

Como se ha mencionado, las principales fuentes de metales secundarios en disolución son básicamente: Efluentes fotográficos y radiográficos, efluentes de galvanoplastia, aguas residuales en industrias y salmueras. En el caso particular de la plata, las principales fuentes son los efluentes generados de la industria fotográfica y radiográfica, los efluentes de plateado y aguas residuales en industrias donde el metal esté presente.

La industria fotográfica es un ejemplo de la industria que genera la mayor cantidad de plata secundaria. Una vez usada, la mayoría de esta plata termina como desperdicio, típicamente como residuos fluviales o como desperdicios sólidos.

1.4.1 EL SISTEMA Ag - S₂O₃²⁻

Los tiosulfatos, S₂O₃²⁻ son ampliamente utilizados para solubilizar los haluros de plata presentes en las emulsiones de los procesos fotográficos. A bajas concentraciones de tiosulfatos, la principal especie de plata es Ag(S₂O₃)₂³⁻, a altas concentraciones de tiosulfatos, se forman otras especies como el Ag₂(S₂O₃)₆¹⁰⁻;

ambos complejos son muy solubles en agua y constituyen la base principal de los fijadores fotográficos agotados⁽¹⁵⁾.

Los materiales fotográficos y radiográficos consisten en haluros (Cl, I, Br) de plata, combinados con alguna proteína natural (gelatina) la cual es usada para adherir los haluros a una película inerte de plástico o papel. Cuando el haluro de plata es expuesto a radiación, éste reacciona y forma en su interior depósitos microscópicos de plata negra. El proceso siguiente es el revelado y finalmente la etapa de fijación⁽¹⁶⁾.

Después de un tiempo, el fijador agotado, enriquecido en plata es retirado del proceso como un desecho del mismo. La plata solubilizada en el fijador agotado puede encontrarse en contenidos entre 5 a 12 g Ag/m³ siendo posibles concentraciones aún más elevadas.

1.4.2 MINIMIZACIÓN DE EFLUENTES DE PLATA

De todo lo expuesto hasta ahora, es evidente que la recuperación de plata desde los efluentes agotados juega un papel muy importante en la ocupación tecnológica de cualquier país y es de entenderse la preocupación por abordar temas encaminados a este objetivo.

Por ejemplo, el impacto económico es realmente grande y no obstante la existencia de algunos procesos encaminados a la recuperación de plata, lo cierto es que cada día se desecha una cantidad muy considerable de plata que no es recuperada adecuadamente. Muy distinto a otras industrias donde interviene la plata, la industria fotográfica y radiográfica es altamente dispersiva. Cada operación donde son necesarios los análisis con rayos X (grandes, medianos y pequeños hospitales, industria acerera, dental, etc), cada película revelada generan pequeños volúmenes del metal, enriqueciendo fuertemente la solución agotada⁽¹⁵⁾. Un estudio⁽³⁾ desarrollado en la zona de descarga regional en una ciudad al sur de California (E.U.A) demostró que la mayoría de la plata entra al sistema de alcantarillas

procediendo de las operaciones mencionadas. Desde el punto de vista de la cantidad de fijador desechado por sitio, la gran mayoría de tales operaciones generó, por mes, para las pequeñas empresas 50 litros de fijador y hasta 500 litros para los grandes hospitales. Si cada operación provoca tal cantidad de fijador y como hemos dicho existen cientos de ellas, es evidente la necesidad y lo atractivo de su tratamiento y recuperación.

Referente al impacto ambiental de los efluentes de plata, estos son considerados peligrosos bajo las leyes ambientales. Las normas ambientales establecen que cualquier material líquido que contenga más de 5 mg L^{-1} de plata es considerado como un residuo peligroso^(3,15).

Un fijador agotado puede tener concentraciones 100 o 1000 veces este valor y como la mayoría de ella no se recicla, ello da lugar a la presencia de una cantidad en ppm en los sistemas de alcantarillado de las grandes ciudades. Retomando el estudio realizado en California⁽³⁾, se puede observar que la contaminación de plata y pérdidas de ésta en los sistemas de alcantarillado es impresionante; por ejemplo la Ciudad de los Angeles en 2001 presentó valores de plata en su sistema de alcantarillado en promedio de 20 ppm, con un flujo de aguas de 350 millones de galones/día, por lo que el promedio de plata en tales sistemas es de 9.5 toneladas métricas, la cual resulta prácticamente irrecuperable.

Es importante señalar que son tres los mayores daños ecológicos producidos por el uso de la plata: impactos de la minería, impacto por el tratamiento de aguas cloacales e impactos sobre la vida acuática⁽¹⁵⁾.

Las operaciones de minería de la plata son perjudiciales desde el punto de vista ecológico, pues como es bien conocido, la mayor parte de sus sistemas de explotación son subterráneos, dejan enormes cantidades de residuos, uso de explosivos y grandes orificios en la tierra. La recuperación metalúrgica de la plata contenida en minerales de plomo y cobre requiere generalmente de fundición, la cual genera una abundante cantidad de escorias y específicamente durante los procesos de lixiviación con cianuro, éste es muy dañino al medio ambiente, pues grandes cantidades de cianuro son descargadas y expuestas al ecosistema.

El segundo impacto ecológico por el uso de la plata, es sobre plantas de tratamiento de aguas residuales. La carga total de metales y azufre (tal como el tiosulfato) tienen un efecto perjudicial sobre estas operaciones, particularmente en la digestión anaeróbica. El tiosulfato reacciona en el sistema para formar sulfatos, el cual en las condiciones anaeróbicas del digestor forma sulfuro de hidrógeno.

Finalmente en algunas situaciones, la plata pasa a través del sistema de tratamiento, es descargada y va acumulándose en el ecosistema ⁽⁵⁾. La plata es muy tóxica para la vida acuática, ya sea en estado soluble o en sedimentos. Generalmente, la plata entra a estos sistemas complejada con tiosulfato. Los efectos crónicos del tiosulfato de plata fueron evaluados usando pececillos; los resultados han mostrado una reducción de la flotilla, de supervivencia, de peso y tamaño en un 60% a una concentración de 64 mgL⁻¹

1.4.3 TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE PLATA

Existen algunos procesos químicos y electroquímicos que pueden recuperar la plata contenida en efluentes, entre los que se conocen la cementación, recuperación electrolítica, resinas de intercambio iónico, precipitación química, entre otros.

1.4.3.1 CEMENTACIÓN

Este método, se ha desarrollado en forma general, para la recuperación de metales contenidos en soluciones acuosas, conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución agotada se pone a reaccionar con un segundo metal menos electronegativo. De esta manera ocurre una reacción de intercambio metal – metal, para formar ppm del primer metal. El potencial de reducción de la solución es medido durante la reacción y las ppm son separadas de la solución, cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado. El método es útil para la recuperación de plata de soluciones fotográficas de fijador agotadas, conteniendo amonio, tiocianatos o tiosulfatos de algún metal alcalino ⁽⁵⁾.

Al respecto, Lamisse M. ^(17,18), desarrolla el primer método de recuperación de metales preciosos desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución acuosa entra en contacto con un segundo metal menos electronegativo, hierro, que es el metal reductor con mayores ventajas para ser usado en este proceso. La plata depositada es separada de la solución cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado.

Machida K. ⁽¹⁹⁾, desarrolla un método alternativo usando aluminio. Las soluciones acuosas conteniendo 6000 ppm de plata, son puestas a reaccionar con lana de aluminio, ajustando el valor del pH a 8.0. La plata es recuperada del sedimento, siendo esta recuperación del 80%.

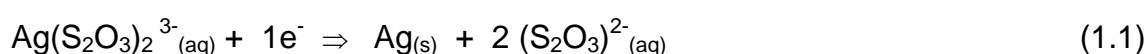
King J. ⁽²⁰⁾, desarrolla una patente basada en el tratamiento de soluciones acuosas, usando polvo de hierro esponja dispuesto sobre poliestireno. El intercambio es efectivo y la plata es recuperada del substrato. La recuperación de plata es del 82%.

Bogdan L. M. y colaboradores ⁽²¹⁾, proponen el uso de aluminio; de esta manera, soluciones agotadas de la industria fotográfica, conteniendo concentraciones de plata, son recuperadas con chatarra de aluminio o de aleaciones de aluminio. La cantidad de aluminio usada para los efluentes que contienen plata de menos de 10 g Ag L⁻¹ de solución, es de 3 a 5 g L⁻¹ y de 5 g L⁻¹ para concentraciones de plata superiores a 10 g L⁻¹. Así, aluminio 99.5 % o aleaciones del tipo AlMg, AlCuMg son usados, a pH de 4-5, para recuperar el 85 % de la plata presente en los efluentes señalados. La pureza del metal es de alrededor del 95%. Este proceso es económico, sin embargo tanto la pureza como la recuperación de plata son relativamente bajas.

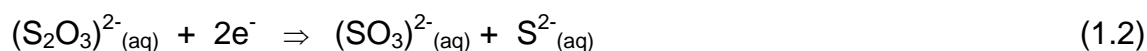
El hierro es el metal reductor con mayores ventajas para ser usado en la recuperación de plata; sin embargo, aluminio y zinc también pueden ser usados. En general, con el método de cementación, la recuperación es menor al 85%, combinada con la obtención de plata impura, requiriendo de procesos de afino posteriores, además de generar residuos contaminantes.

1.4.3.2 RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA

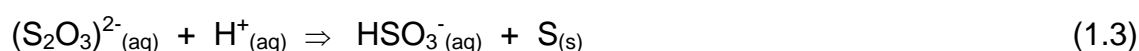
Este método utiliza el principio de la electrólisis ^(5, 22, 23, 24) para la recuperación de la plata. Normalmente se aplica una corriente eléctrica entre un ánodo de carbono y un cátodo de acero inoxidable, en una solución conteniendo plata. El metal, en forma de tiosulfato de plata se disocia en la solución en forma iónica y es depositado en el cátodo. Con el tiempo hojuelas de plata de alta pureza (que depende del grado de agotamiento del fijador) se depositan en el cátodo. La reacción en el cátodo es la que se muestra en la ecuación (1.1).



Donde la cantidad de plata depositada depende de la velocidad de deposición alcanzada de plata en el cátodo. La deposición es por difusión controlada. En el ánodo probablemente tiene lugar una oxidación del tiosulfato a sulfito y/o sulfato. Usando un equipo electrolítico se presentan una serie de problemas de operación: primero, cuando la concentración de plata llega a ser baja, los iones de tiosulfato experimentan la siguiente reacción para formar iones sulfuro, como se observa en la ecuación (1.2).



Los iones sulfuro pueden precipitar el azufre, como azufre libre o formar sulfuro de plata de acuerdo a las ecuaciones (1.3) y (1.4).



La producción de sulfuro de plata depende del grado de agotamiento que se quiera aplicar a los líquidos. A mayor agotamiento del líquido mayor es la cantidad de sulfuro de plata que impurifica el metal. Por otra parte, por esta vía la recuperación de plata no llega a ser total, quedando plata en los líquidos en concentraciones que pueden oscilar entre las 800 y 1500 mg L⁻¹.

Lacoste G. ⁽²⁵⁾, utiliza electrodos porosos dispuestos de forma tal que el campo eléctrico es perpendicular a la dirección del flujo de la solución; la producción se incrementa notablemente utilizando ánodos y cátodos porosos múltiples.

Kashina T. ⁽²⁶⁾, propone emplear un cátodo de titanio rotativo y un ánodo de grafito. La eficiencia de la densidad de corriente se incrementa hasta un 80%. La electrólisis es aplicada hasta un contenido residual de plata de aproximadamente 800 mg L⁻¹.

Peresyphkina G. y colaboradores ⁽²⁷⁾, llevan a cabo un estudio referente al comportamiento de polarización durante la recuperación de plata desde emulsiones complejas con tiosulfatos. Se ha estudiado la dependencia de la producción de plata metálica obtenida con respecto a la corriente aplicada. Se ha determinado el efecto de pH de la solución, potencial y velocidad de rotación de los electrodos. De los resultados se sugiere utilizar: un pH de 8 y un potencial catódico constante de -0.4 a -0.6 V.

Goshima N. y Koboshi S. ⁽²⁸⁾, proponen el uso de aminas y glicoles; estos compuestos se adicionan en el electrólito dentro de una cámara dispuesta en el ánodo, a una concentración de aminas de 1-50 g/L, glicoles de 1-50 g/L. La electrolisis se realiza a 10 A/dm² y a una resistencia del diafragma de 200 V/A/cm². El uso de estos aditivos disminuye ligeramente la formación de Ag₂S.

Un estudio conducido por Jeyaseelan S. ⁽²⁹⁾, analiza otras variables que intervienen en un proceso de recuperación de plata por vía electrolítica; de esta manera efectos como: contenido de plata, velocidad de agitación, densidad de corriente, pH, concentración de sulfatos, contaminación química, área superficial del cátodo y tiempo de operación, son exhaustivamente estudiados. Se concluye que la agitación mejora la eficiencia de la reacción, pues los cátodos necesitan estar en contacto continuo con solución fresca de plata. Contenidos de plata elevados implican el uso de altas densidades de corriente, las cuales generalmente están en el rango de 7.5 – 9.0 Amperios, siendo 9.0 el valor óptimo. El pH de la solución debe estar entre 4.2 - 5.0; de cualquier modo, el valor óptimo para una mejor recuperación de plata es de 4.5. La reacción principal en el ánodo es la oxidación del sulfito a sulfato, aproximadamente 1 gramo de sulfito es oxidado por cada gramo de plata

recuperado. Aceites y otros productos químicos sobre el cátodo pueden causar un fuerte deterioro en el depósito de plata. Respecto al área superficial del cátodo está claro que a mayor área, mayor deposición de plata. Finalmente el estudio concluye que el tiempo de operación por ciclo establecido como económicamente razonable es de 6 horas con una corriente de 9 Amperios.

Foster D. ⁽³⁰⁾, propone el empleo de cátodos de acero inoxidable 316, en forma de discos rotatorios, para recuperar la plata de soluciones de plateado, complejada con amonio o tiosulfato; la recuperación es del 90%. Un estudio similar es conducido por Cooley A. ⁽³¹⁾, el cual emplea también electrodos giratorios, pero aplicado a emulsiones de fijado y de blanqueo. Un potenciómetro es usado para investigar el efecto de los componentes químicos principales presentes en las emulsiones; sin embargo, las recuperaciones de plata son de la misma magnitud.

Dartnell N. J. y Rider C. B. ^(32,33), patentan un proceso de recuperación de plata por electrólisis, donde la aportación principal se fundamenta en el control automatizado de los niveles de corriente aplicados, minimizando las pérdidas de energía; sin embargo la concentración final de plata en los líquidos agotados por este proceso son considerablemente elevados, del orden de los 800 mg L⁻¹.

Chatelut M., Gobert E. y Vittori O. ⁽³⁴⁾, llevan a cabo un estudio, a nivel de laboratorio, donde proponen el uso de cátodos de zirconio, para optimizar la recuperación de plata por electrodeposición. De esta manera, y aplicando únicamente un potencial tan bajo como 0.9 V entre el cátodo y un ánodo de grafito, la eficiencia del proceso alcanza el 92%. La concentración final en los líquidos agotados es de 200 mg L⁻¹.

Sathaiyan N. y colaboradores ⁽³⁵⁾ proponen el uso de un control unitario potentiostático. El estudio es efectuado con efluentes tiosulfatados conteniendo concentración de plata del orden de 2000 a 8000 mg L⁻¹ de plata. El proceso se basa en un control de la densidad de corriente aplicada, la cual va disminuyendo mediante un control automático, a medida que la concentración de plata en el líquido es menor, disminuye, asimismo, la formación de Ag₂S en el sistema.

1.4.3.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Un flujo de líquido conteniendo la plata se hace circular sobre sitios cargados con una resina de intercambio iónico, que extrae los iones de plata de la solución; los iones de plata son reemplazados por los iones de la resina. Cuando la resina se satura, la plata es usualmente recuperada por “lavado” de la resina con dimetilformamida u otro regenerador; esto resulta en la formación de un concentrado que facilita la recuperación de la plata. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico son, en general, bastante caras ^(5,36).

Un estudio realizado por Miyoshi O. ⁽³⁷⁾, propone tratar soluciones conteniendo plata y otros iones metálicos, haciendo pasar dicha solución a través de una columna con resina epóxica; los iones de los metales pesados se solubilizan con HCl y la plata se recupera con HNO₃. De esta manera, 1.2 litros de solución a un pH de 6.5 conteniendo Ag, Cd, Ca, Zn y Na, se pasa a través de una columna tubular de 25 mm, conteniendo un tubo de resina epóxica Ca-imino-propionato (36321-40-1) y Ca imino-dipropionato (75656-50-7); cuando la columna está saturada con plata, ésta se lava con HCl y posteriormente se trata con HNO₃ para recuperar hasta el 95% de la plata de dicho efluente.

Wilhelm E. y colaboradores ⁽³⁸⁾, proponen un método automatizado. El mismo, se divide en secciones para el intercambio iónico, regeneración y purificación de las resinas y separación de la plata recuperada. Este proceso utiliza resinas Lewatit (51609-51-9), Amberlite (9079-25-8), Duolite (71851-01-9). Las resinas se regeneran cuando al saturarse con plata, se lavan con una solución de NaCl al 25%, donde la plata es separada y recuperada por electrólisis. La resina se lava continuamente con HCl al 30%. Después de aplicar este proceso, los contenidos de plata presentes en soluciones industriales decrecen desde 750 mg L⁻¹ a 40 mg L⁻¹.

Betzel D. ⁽³⁹⁾, sugiere un proceso de recuperación de plata, basado en una combinación de métodos, de cementación e intercambio iónico, donde los efluentes son sometidos a un primer tratamiento con esponja de acero. La reacción de cementación tiene lugar y así el sedimento metálico obtenido, después del intercambio iónico, contiene del 50-55 % de plata. El sedimento se trata en una

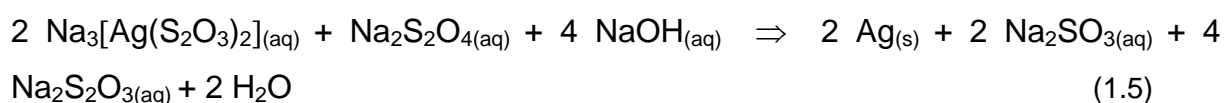
columna que contiene una resina SBW (81774-78-9), tiene lugar el intercambio iónico y la plata se recupera en un 96 %.

Atluri V. y Raghavan S. ⁽⁴⁰⁾, proponen una nueva alternativa de recuperación de plata de soluciones complejas de tiosulfato de amonio, empleando tres tipos de resinas de intercambio iónico. El proceso es aplicable a soluciones provenientes de procesos de lixiviación con tiosulfatos, de minerales auríferos que contengan plata, usando cobre como catalizador de la cinética de disolución. Las soluciones se ponen en contacto con resinas Amberlite (IRA-400, IRA-68 e IRA-94). Se ha estudiado el efecto de variables químicas como concentración del ion cúprico y concentración de tiosulfatos sobre la cantidad de plata recuperada, construyendo los diagramas de Pourbaix y representando la estabilidad del sistema para varias condiciones de Eh y pH. Los resultados obtenidos por estos autores indican que la resina IRA-400 es la que tiene las mejores propiedades de recuperación de plata, bajo condiciones similares; sin embargo, en apariencia no existe ninguna selectividad de la plata sobre el cobre.

1.4.3.4 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

El método más común consiste en la adición de sulfuro de sodio a las soluciones complejas con tiosulfatos. La plata de esta manera precipita como sulfuro de plata, la cual es tratada generalmente por vía pirometalúrgica y afino electrolítico posterior. Sin embargo el método tiene la desventaja de liberar algunas cantidades de sulfuro de hidrógeno, además de la dificultad de transformar el sulfuro metálico en plata, por lo que cada vez más se vuelve obsoleto e inaceptable por razones ecológicas ⁽⁵⁾.

El uso de ditionito de sodio (hidrosulfito sódico) como agente reductor de la plata es adecuado ^(5,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61), de acuerdo a la ecuación (1.5):



Sin embargo, no se ha estudiado la reacción cuando las concentraciones de plata y tiosulfatos en las soluciones son bajas, es decir, después de aplicar un tratamiento electrolítico.

Los primeros estudios referentes a la recuperación de plata por precipitación fueron conducidos por Garai T. y Devay J.⁽⁴¹⁾, los cuales han tratado soluciones de residuos fotográficos con una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 10% de Na_2S , para precipitar la plata como Ag_2S conteniendo del 25-30% de Ag. La masa de sulfuros se trata en un horno, con exceso de aire, a 1100°C ; la plata es recuperada y tratada posteriormente por electrólisis, la recuperación de plata es de un 85%.

Núñez C., Espiell F. y Roca A.⁽⁴²⁾, proponen tratar los efluentes complejos con tiosulfato, mediante la adición de sulfuro sódico, con la obtención de una masa de sulfuro de plata que se filtra y se lava exhaustivamente con agua. La masa de sulfuro de plata se lleva a fusión franca añadiendo pequeñas fracciones de aluminio y separando después de cada adición el sulfuro de aluminio formado que flota en la plata líquida; una vez eliminado todo el sulfuro formado, se cuele el metal en un molde de forma adecuada para la obtención de un ánodo de plata afinable electrolíticamente. La plata reducida se adhiere al cátodo, recuperándose de esta manera, la recuperación de plata es de un 85%.

Ambos estudios de precipitación, presentan la desventaja de requerir de un tratamiento pirometalúrgico posterior, que incrementa los costos de tratamiento y genera gran cantidad de gases contaminantes.

Friar L. B. y Smith K.⁽⁴³⁾, proponen tratar los efluentes con borohidruro de sodio. El estudio comprende varias etapas entre las que destacan las siguientes:

1. La adición de un agente antiespumante, Foamex (39386-13-5), se recomienda 1.25 mL min^{-1}
2. Acidificación a un pH aproximado a 3, con H_3PO_4 al 85 % diluido, 135 mL para 10 L de agua y adicionar 300 mL min^{-1}
3. Precipitación de la plata con NaBH_4 , 145 mL para 10 L, de agua y adicionar 300 mL min^{-1} ; en medio alcalino a pH de 6 – 6.5

4. Adición de un floculante (magnafloc 515 C) para la plata, 900 mL para 10 L de agua y adicionar 300 mL min^{-1}
5. Filtración para separar la plata de las sales residuales y gelatina. Así el flujo de unos 5.5 L min^{-1} , de un efluente conteniendo aproximadamente 34.5 mgL^{-1} de plata disminuye a 8.6 después del tratamiento.

El proceso es complejo, caro e incosteable, pero válido donde se requiera disminuir a menos de 20 mg L^{-1} de plata en aguas residuales.

Un proceso similar es patentado por Galgon, U; y Petzold, I. ⁽⁴⁴⁾, quienes proponen tratar los efluentes, primero con tetraborato de sodio, y posterior tratamiento con menor cantidad de NaBH_4 . El resto del proceso es muy similar y las recuperaciones de plata obtenidas son del mismo orden.

Posey F. y Palco A. ⁽⁴⁵⁾, proponen otra alternativa de recuperación de plata, usando hidracina. El método consiste en mezclar los efluentes con una solución de hipoclorito de sodio, el cual oxida los iones tiosulfato y sulfito a un pH de 9.5-14, adicionando hidracina monohidratada para precipitar la plata. Así, un efluente, 30 mL, conteniendo aproximadamente 5 g L^{-1} , de plata, fue puesto a reaccionar dentro de un reactor con 200 mL de solución oxidante (aproximadamente 10% de hipoclorito con exceso de NaOH). La mezcla se deja una semana con agitación moderada, para su oxidación. El producto precipitado, AgCl , fue filtrado y la solución residual, 75 mL, conteniendo de 200 – 300 mg L^{-1} de plata, es tratada con 0.5 mL de una solución acuosa de hidracina monohidratada. Después de 3 días, la plata obtenida es filtrada y la solución residual contiene menos de 20 mg L^{-1} del metal. Sin embargo, el inconveniente de este proceso es su operatividad y lentitud, además de la considerada toxicidad de la hidracina.

Kunda W. ⁽⁴⁶⁾, recupera plata de emulsiones agotadas de la industria fotográfica. El proceso se basa, en el uso de gas H_2S o una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Aproximadamente 1.5-2 mol de sulfuro/mol de plata son requeridos para recuperar el 99 y 99.5% respectivamente. El Ag_2S , es transformado a plata metálica por calcinación con Na_2CO_3 a $375\text{-}450^\circ\text{C}$, en presencia de aire; 1.2 mol de Na_2CO_3 son

requeridos por mol de Ag_2S . El proceso es económico, pero la generación de gases tóxicos es una fuerte limitación, además de la obtención de una plata impura.

Bonk M. ⁽⁴⁷⁾, patentó un proceso de recuperación de plata, por precipitación del metal como sulfuro en medios ligeramente alcalinos y calentando el sulfuro de plata en presencia de oxígeno o aire hasta aproximadamente 650°C , para transformar el compuesto en Ag y SO_2 . El medio alcalino de precipitación del sulfuro al parecer aumenta la calidad de la plata obtenida; sin embargo, los problemas típicos, tales como, generación de gases tóxicos y necesidad de un tratamiento pirometalúrgico, son sin duda serios limitantes al proceso.

Kunda W y Etsell T. ⁽⁴⁸⁾, recientemente proponen el uso de hidrosulfuros del tipo, NaHS , NH_4HS para recuperar plata como Ag_2S y posterior tratamiento pirometalúrgico, regenerando la solución compleja de tiosulfatos. El sulfuro de plata se lleva a aproximadamente 600°C para recuperar la plata.

De esta manera, un efluente conteniendo 0.74 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 2.8 g L^{-1} de plata es tratado con una solución de 3 M NaHS . La recuperación de plata es del 99.2% y la solución libre de este metal contiene 0.72 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ivanova L. S. y colaboradores ⁽⁴⁹⁾ presentan una variante al proceso anterior, tratando primero los efluentes con FePO_4 y polisulfuro de hidrógeno, seguido de un tratamiento con Na_2S y NaBH_4 con y sin coagulantes tales como AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Los resultados demostraron que las óptimas condiciones de recuperación se obtienen usando mezclas tanto de los agentes coagulantes como de precipitación y que tal recuperación depende de la concentración de tiosulfatos en la solución.

Por su parte Rivera I. ^(50,51,52,53,54,55), propone la recuperación de Ag a partir de soluciones complejadas base tiosulfato en el sistema $\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, mediante precipitación química, utilizando ditionito de sodio como agente reductor. Los resultados ponen de manifiesto la capacidad de este reactivo para alcanzar recuperaciones superiores al 99% , dejando en los efluentes niveles inferiores a 5 mg

L^{-1} , sin la necesidad de introducir sustancias extrañas en el sistema. Sin embargo; para bajas concentraciones de plata y tiosulfitos el sistema no fue estudiado.

Juárez L. G. ^(56,57,58,59,60,61) y colaboradores, proponen un proceso de precipitación química potencialmente aplicable a la recuperación de plata contenida en soluciones complejadas con cianuro, provenientes de efluentes y licores de lixiviación de la industria minera. Para tal efecto, estudiaron la naturaleza y, cinética de la reacción de precipitación de plata, utilizando hidrosulfito de sodio. Los resultados obtenidos mostraron que la precipitación de plata es factible, desde el punto de vista termodinámico y cinético, en tiempos realmente cortos.

En el presente estudio se ha realizado una exhaustiva revisión bibliográfica de los principales métodos empleados para recuperar plata contenida en distintos tipos de efluentes, tales como: recuperación por cementación, electrolítica, intercambio iónico, y precipitación química. Existen algunos otros procesos, como extracción con solventes y electrodiálisis; sin embargo, estos últimos son muy poco usados y cuando se emplean es en combinación con cualquiera de los citados anteriormente, para purificar las aguas residuales de sus operaciones.

Al respecto, Kamata S. ⁽⁵⁰⁾, utiliza la extracción con solventes. El proceso es aplicado a efluentes agotados por procesos de recuperación electrolítica de plata; 0.1 M de disulfuro tetrametilurea (TMTDS) es usado como solvente. La recuperación de plata es de sólo el 86 % y la concentración final en el efluente tratado es de 10 mg L^{-1} .

Nakamura T. y Iwano H. ⁽⁵¹⁾, proponen el uso de un sistema de microfiltración de las aguas generadas por las industrias recicladoras de plata. El proceso consiste en tratar dichas aguas, haciéndolas pasar a través de unas membranas de intercambio iónico y microfiltros de un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$. Después del tratamiento, el contenido de plata en el agua es de sólo 4 mg L^{-1} . Los inconveniente del proceso son, el elevado costo de los materiales, complejidad del sistema, tiempo de residencia elevado, necesidad de frecuente recambio de la membrana y obturación de la misma, problemas que imposibilitan su uso a nivel industrial.

1.5 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

1.5.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como es conocido, la cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo, por lo cual no sólo es útil en diseño sino también en la investigación de mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla.

En cinética, se distingue entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. El primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución. Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad, son heterogéneas puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase⁽⁶⁴⁾.

A continuación se realiza una breve descripción de los conceptos cinéticos para reacciones que transcurren en sistemas heterogéneos, puesto que la reacción de precipitación de plata ocurre de esta manera.

La reacción química ocurre en una interfase sólido – líquido y en términos generales puede ser representada por la ecuación (1.6)⁽⁶⁴⁾.



Las etapas generales que conforman este sistema son:

1. Transporte de A a la superficie del sólido B.
2. Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q.
3. Adsorción de A en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de productos sólidos.

7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

Por lo general, la constante cinética para una de las etapas mencionadas es significativamente menor que para las otras y esta etapa será la que controle la cinética global, en tanto que las demás etapas estarán cerca del equilibrio.

Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3,4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por tanto las variables hidrodinámicas, como velocidad del fluido, viscosidad, etc; afectan a la velocidad de reacción. Por otro lado, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción, siendo en tal caso muy sensible a la temperatura.

1.5.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos en forma general puede representarse por la ecuación (1.7) ⁽⁶⁴⁾.

$$\text{Velocidad de reacción: } \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de observación}} \quad (1.7)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (1.6) puede ser descrita como la ecuación (1.8) y (1.9).

$$\text{Velocidad de reacción de A} = - \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.8)$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = - \frac{1}{S} \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.9)$$

En donde: S = Área de la superficie del sólido.
 N_A = Numero de moles de A.
 N_B = Numero de moles de B.
 t = Tiempo.
 b = Coeficiente estequiométrico.

Las unidades más usuales de la velocidad de reacción son: $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, etc., aunque la unidad del SI es $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos, en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general como la representada a temperatura constante, como en la ecuación (1.10) ⁽⁶⁴⁾.

$$v = - \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k_{\text{exp}} \prod c^{n_i} \quad (1.10)$$

En donde: k_{exp} = Constante experimental de velocidad
 $\prod c$ = Producto de las concentraciones de los reactantes fluidos
 n_i = Órdenes de reacción

Si $\prod c$ y n_i se mantienen constantes, se representa entonces por la ecuación (1.11) ⁽⁶⁴⁾.

$$v = k \quad (1.11)$$

En cinética heterogénea una constante experimental de velocidad puede ser:

1. Una constante química, y por ello cuantificará el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.
2. Una constante de transporte, y en este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.

En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores como: Temperatura, Área superficial y Concentración.

1.5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción. Las constantes de velocidad aumentan al incrementarse la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius encontró que dicho aumento podía describirse de acuerdo a la ecuación (1.12)⁽⁶⁴⁾.

$$k = k_0 \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right] \quad (1.12)$$

Donde: k_0 es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación de la reacción, R la constante de los gases, y T la temperatura. En forma logarítmica la ecuación (1.13), resulta:

$$\ln k = \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (1.13)$$

La representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es $(-E_a/R)$. Esto permite determinar la energía de activación del proceso si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

En procesos controlados por la reacción química^(50, 61, 64), la energía de activación es superior a 40 kJ/mol (> 10 kcal/mol). Por otra parte, en procesos controlados por transporte se obtienen valores inferiores a 20 kJ/mol (< 5 kcal/mol). Regímenes de control mixto presentan energías de activación entre 20 y 40 kJ/mol.

1.5.4 EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL

El área de la interfase, en igualdad de otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de dicha área conlleva a un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

Asimismo, la geometría de la interfase es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas ⁽⁵⁰⁾.

1.5.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas; es decir, a concentraciones muy bajas, se tiene una difusión lenta y se dice que el proceso está controlado por la difusión. En el otro extremo, a concentraciones muy elevadas, la difusión se verifica más rápidamente y la reacción química será la etapa controlante del proceso ⁽⁶⁴⁾.

1.5.5.1 CONVERSIÓN X

Como es conocido, existen una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales, pero no informan directamente de cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas ^(50, 61, 64).

La variable más útil para describir la evolución de una reacción es la conversión, X, que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada, de acuerdo a la ecuación (1.14).

$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (1.14)$$

De esta manera la conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo (τ), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido.

Un modelo cinético es en realidad una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis.

En los sistemas sólidos – fluido, en general, el modelo cinético se describe por una ecuación simple, basada en la conversión, como la expresada en la ecuación (1.15).

$$X = f(\text{variables cinéticas}) \quad (1.15)$$

La representación matemática de cada modelo difiere respecto a otro. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación.

Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable^(50, 61).

CAPITULO II

MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA

El presente trabajo comprendió en desarrollar una metodología para la recuperación de plata a partir de soluciones complejadas con tiosulfatos, la cual contempla: estudiar la naturaleza y cinética de la reacción de precipitación química para dicho metal precioso.

La metodología comprendió realizar las siguientes etapas:

- I. Estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de plata complejada con tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$), utilizando como agente reductor hidrosulfito de sodio ($Na_2S_2O_4^{2-}$), incluyendo la obtención de la estequiometría de la reacción y caracterización de los productos fluidos y sólidos.
- II. Estudio cinético de la reacción de precipitación de plata evaluando los siguientes parámetros experimentales:
 - Concentración de Tiosulfato
 - Concentración de hidrosulfito
 - pH
 - Velocidad de agitación
 - Temperatura
- III. Durante el desarrollo del proceso, las soluciones fueron analizadas por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), el sólido se caracterizó por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías (EDS)

- IV. Obtención de los órdenes de reacción frente a la concentración de $S_2O_3^{2-}$ y $S_2O_4^{2-}$, así como la energía de activación del sistema en estudio.
- V. Obtención de plata metálica, dejando en los líquidos residuales concentración de plata inferior a 5 ppm.

2.2 MATERIALES Y EQUIPO

Para el desarrollo del presente trabajo, se utilizó cristalería grado A (material volumétrico), así como también material estándar de laboratorio, como se muestra en la figura 2.1. Durante las pruebas realizadas se utilizó agua destilada para la preparación de las soluciones y análisis químico correspondiente. Los reactivos utilizados se muestran en la tabla 2.1.

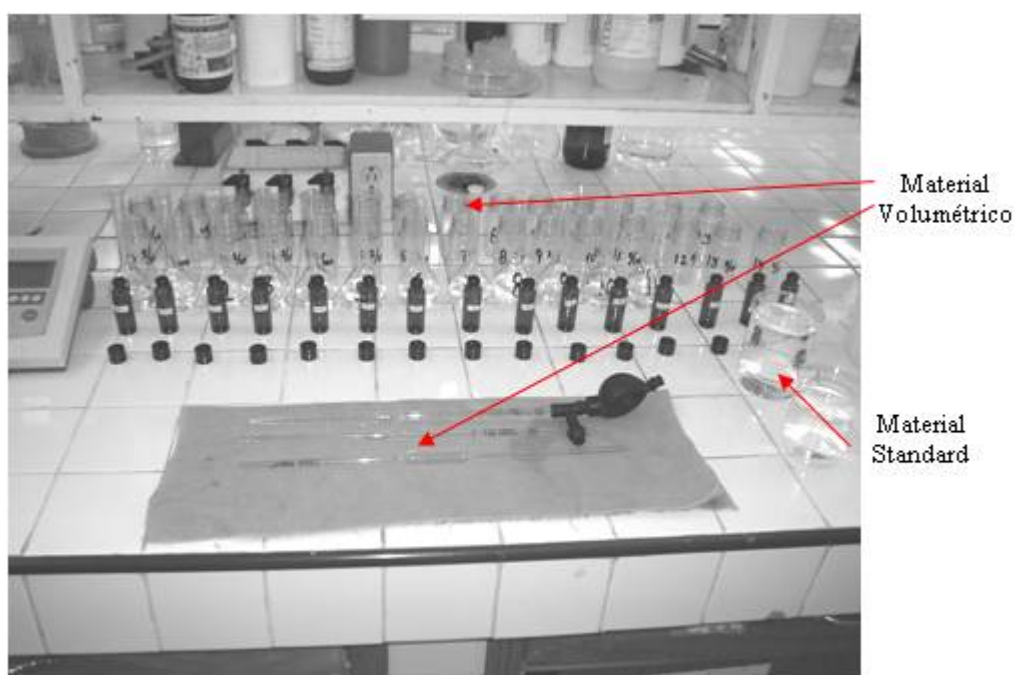


Figura 2.1 Material Utilizado durante el estudio cinético

Tabla 2.1: Reactivos utilizados

| REACTIVO | FORMULA | PUREZA (%) | MARCA |
|------------------------|---|------------|---------------|
| Nitrato de plata | AgNO ₃ | 99.9 | Química Meyer |
| Acido clorhídrico | HCl | 36.9 | J.T. Baker |
| Hidróxido de sodio | NaOH | 98.8 | J.T. Baker |
| Tiosulfato de sodio | Na ₂ S ₂ O ₃ | 99.5 | J.T. Baker |
| Ditionito de Sodio | Na ₂ S ₂ O ₄ | 85 | Fluka |
| Soluciones Reguladoras | 4, 7, 10 | — | J.T. Baker |

La determinación de los pesos de las muestras se realizó en una balanza analítica digital marca OHAUS, modelo Analytical Plus AP210S con una precisión de 0.0001mg. Para la evaluación del pH se ocupó un pH-metro marca Corning, modelo pH/ion analyzer 456, equipado con medidor de temperatura ATC, modelo 0627 y un electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0-14).

Los experimentos de precipitación de plata, se realizaron en un reactor convencional marca Kimax de 500 mL de capacidad. Para el control de temperatura, se utilizó un termorregulador marca Schaltungen de rango 0 - 250 °C ± 0.5 °C. La agitación y temperatura se controló en un modular con plato de calentamiento y agitación marca Geprüfte Sicherheit, modelo 4657-18 equipado con medidor de velocidad de agitación y controlador de temperatura. La figura 2.2, muestra el esquema del equipo utilizado durante las pruebas de precipitación de plata. Cabe hacer mención que los experimentos fueron realizados en las instalaciones de la UAEH, en el Laboratorio de Hidrometalurgia perteneciente al AAMyM.

Para la determinación de los análisis químicos de todas las soluciones, se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), marca Perkin Elmer, modelo 3100, con lámpara de plata de cátodo hueco, con una longitud de onda de 328 μm , con intensidad de corriente de 15 mA, estándar de 656, absorbancia de 0.250 unidades, slip de 0.7 y con flujo de aire-acetileno de 1.5 lt/min y 3 lt/min respectivamente.

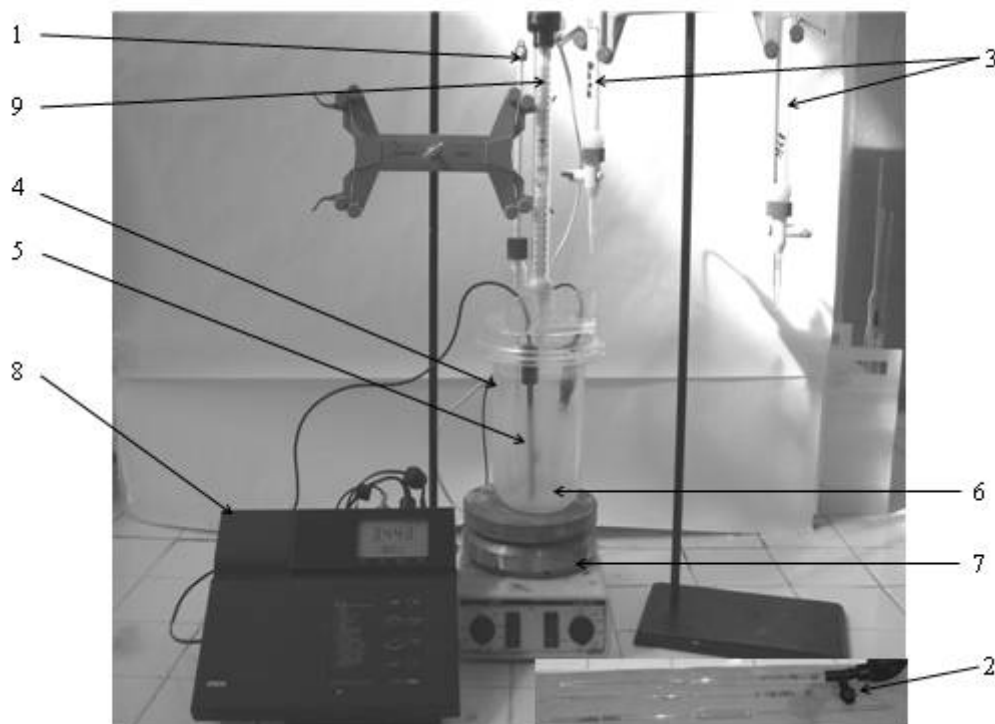


Figura 2.2 Equipo utilizado para la precipitación de Ag.

1. Termómetro de contacto, 2. Pipeta graduada para toma de muestras, 3. Bureta graduada, 4. Reactor de vidrio, 5. Electrodo de pH, 6. Agitador, 7. Modular con plato de calentamiento y agitación magnética, 8. pH-metro, 9. Termo regulador.

Los sólidos obtenidos durante el estudio de precipitación, fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías (MEB – EDS), con la finalidad de analizar la morfología de la partícula. La figura 2.3 muestra el Microscopio Electrónico de Barrido utilizado, marca JEOL-JSM 6300, con corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 15 y 20 kv para un alcance de 300,000 amplificaciones. El equipo esta provisto de un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías (EDS). Las muestras se montaron sobre un portamuestra de cobre y sobre él un adhesivo de grafito, donde se colocó una pequeña cantidad de polvo del producto obtenido, para posteriormente recubrirlas con una fina capa de

oro dentro de una evaporadora marca DENTUM BACUUM, con un tiempo de recubrimiento de 1 min. a una presión de 20 millitorr. De esta manera, se logra realizar un examen adecuado de las muestras, destacando morfología, estructura y microanálisis químico.



Figura 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS), JEOL-JSM 6300

2.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las variables y parámetros a analizar, fueron seleccionados basándose en estudios previos a este trabajo^(50,51,52,53,54,55,56), puesto que permiten cubrir rangos similares a los procesos industriales, además de que los resultados obtenidos puedan ser utilizados para evaluar sistemas de precipitación química con concentraciones mayores o inferiores de plata a las estudiadas.

La tabla 2.2, muestra las condiciones experimentales utilizadas durante el estudio cinético. Es importante señalar, que los análisis químicos por Espectroscopia de Absorción Atómica se realizaron inmediatamente después de cada bloque de experimentos con la finalidad de obtener resultados más confiables.

Tabla 2.2: Parámetros y condiciones experimentales

| PARÁMETROS | UNIDADES | CONDICIONES EXPERIMENTALES |
|--|--------------------|--|
| [Na ₂ S ₂ O ₃] | gr L ⁻¹ | 4.66, 9.34, 18.7, 37.4, 56.1, 74.8 |
| pH | | 5, 6, 7, 8 |
| [Na ₂ S ₂ O ₄] | g L ⁻¹ | 2.4, 4.8, 9.6, 14.4, 19.2 |
| Velocidad de Agitación | min ⁻¹ | 100 - 200 - 400 – 600 |
| Temperatura | °C | 15, 25, 30, 35, 45 |
| Tiempo | min | 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 |

2.4.- PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Para la precipitación de plata, se prepararon soluciones a partir de AgNO₃ de alta pureza. Las concentraciones fueron calculadas para utilizar en la mayoría de los experimentos 1 g L⁻¹. El procedimiento para la preparación de las soluciones consistió básicamente en medir el pH de un volumen de 500 mL de agua destilada, para agregar posteriormente el AgNO₃ correspondiente a la concentración deseada (1.6 gr L⁻¹ de AgNO₃ -1000 ppm de plata), neutralizando la solución con NaOH, para ajustar el pH a un valor aproximado a 6.0; finalmente se afora a 1000 mL con agua destilada para obtener la concentración de plata calculada.

2.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo del presente trabajo, comprendió la realización de una serie de experimentos, con la finalidad de evaluar los principales parámetros que afectan la velocidad de precipitación del metal. Los experimentos se efectuaron a presión atmosférica dentro de un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad, colocado sobre el modular con plato de calentamiento y agitación magnética, controlando la velocidad de agitación y temperatura, según sea el caso. El sistema de medición de pH, se realizó con el pH-metro y los ajustes se realizaron adicionando solución acuosa de NaOH 0.5M, directamente al reactor por medio de una bureta graduada. La temperatura del sistema se controló a través de un termómetro de contacto y por ATC acoplado al pH-metro, los cuales son sumergidos en la solución, esto es para las pruebas realizadas a temperatura ambiente, mientras que para las pruebas realizadas a elevadas temperaturas, el control se efectuó, además de los anteriores, mediante un termorregulador que controla y mantiene constante la temperatura del baño.

El procedimiento consistió en montar el reactor de vidrio y sus accesorios sobre el modular con plato de calentamiento y agitación, para un volumen de 500 mL de solución previamente introducida y preparada. La adición de la concentración del agente complejante fue calculado para cada experimento, utilizando tiosulfato de sodio. Para la determinación de la concentración inicial del metal presente en la solución complejada, se tomó una muestra antes de iniciar la precipitación del metal, la cual es considerada como tiempo cero. Posteriormente, se adicionó la correspondiente concentración de ditionito de sodio, momento que es considerado como inicio de la reacción. El pH y temperatura fueron monitoreados y controlados durante toda la reacción. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor determinado para cada experimento con la adición de NaOH 0.5M. Para seguir el avance de la misma y una vez iniciada la reacción, se procedió a tomar muestras de 5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo, previamente establecidos.

Para el análisis por EAA, se realizaron diluciones, tomando 2 mL de los 5 mL depositados en los viales, aforando a 100 mL, posteriormente, de la muestra anterior, se toman 20 mL depositándolos en matraces aforando en 100 mL en agua destilada.

La fracción del metal precipitado, X , se calcula mediante las ecuaciones (2.1) y (2.2).

$$X = 1 - X_s \quad (2.1)$$

$$X_s = \frac{[Me]_t}{[Me]_i} \quad (2.2)$$

Donde: X = Fracción del metal precipitado (adimensional)

X_s = Fracción del metal en solución (adimensional)

$[Me]_t$ = Concentración del metal en solución al tiempo t (ppm)

$[Me]_i$ = Concentración del metal inicial en la solución (ppm)

Para finalizar cada experimento de precipitación, la agitación se detuvo al tiempo prefijado de estudio, siendo este a los 60 minutos y la solución final del reactor fue filtrada en un embudo con papel filtro Whatman 40, el sólido obtenido fue lavado con agua destilada, para posteriormente secarlo a una temperatura de 60 °C, por un tiempo de 30 minutos aproximadamente. Estos sólidos fueron caracterizados por MEB-EDS.

2.6 CÁLCULOS EXPERIMENTALES

Como es conocido, la conversión de reactantes en productos para cualquier reacción química no se lleva a cabo de forma instantánea, puesto que requiere de un intervalo de tiempo. Es decir, que cualquier reacción química transcurre a una velocidad finita, característica de cada una de ellas para ciertas condiciones experimentales.

Dentro del campo de la cinética ⁽⁶⁴⁾, es sabido que la velocidad de reacción a una temperatura determinada depende, entre otros muchos factores, de las concentraciones de las especies presentes en el sistema reaccionante, entendiéndose por ley o ecuación de velocidad, aquella función matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las especies.

Esta relación se muestra en la ecuación (2.3) ^(50, 61, 64).

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k_{\text{exp}} \Pi C^{n_i} \quad (2.3)$$

Donde: k_{exp} = Constante experimental de velocidad

n_i = Orden cinético de cada una de las especies presentes

Πc = Producto de las concentraciones de los reactivos fluidos

N_A = Numero de moles del líquido

t = Tiempo

S = Área de la superficie del sólido

Aunque, la constante de velocidad no es función del tiempo, pero sí de la temperatura; entonces, el orden cinético de una reacción es una constante en una reacción determinada.

Una manera de simplificar la ecuación (2.3), consiste en trabajar con todos los reactivos en exceso, modificando en cada caso, una variable.

De esta forma la concentración de cada uno de los reactivos que se encuentren en exceso se considera constante e igual a la inicial durante todo el transcurso del proceso, mientras que la variable modificada será consumida durante el transcurso de la reacción frente a la que se encontraba inicialmente en el sistema.

De esta manera, se simplifica considerablemente la ley de velocidad de la reacción, siendo ahora muy fácil de obtener el orden cinético de la reacción que se encuentra

en estudio. Para ello, basta con determinar los valores de velocidad a diferentes concentraciones de cada especie ⁽⁶⁴⁾

Para el caso de la precipitación de plata, se representó primero gráficamente el factor de conversión X del metal precioso precipitado frente al tiempo t , para las distintas concentraciones usadas de la condición estudiada, obteniéndose en este caso líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo.

La pendiente de las rectas representa una k_{exp} para cada uno de los experimentos. De tal manera, que si se representa posteriormente el logaritmo de las k_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones del reactivo, se obtiene una línea recta de pendiente n , que representa el orden de reacción.

Por otra lado, en las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema es el mejor indicativo para establecer si una reacción está controlada químicamente o por difusión.

Por lo que, la energía de activación es fácilmente calculada de acuerdo a la ecuación (2.4) ^(50, 61, 64).

$$\ln K = \ln k_0 - \left[\frac{Ea}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (2.4)$$

La representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $(-E_a/R)$. Lo que permite calcular la energía de activación del proceso al determinar previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

CAPITULO III

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE PLATA

Para conocer la naturaleza de la reacción de precipitación de plata se realizaron una serie de experimentos. Las condiciones experimentales para uno de ellos se muestran en la tabla 3.1. El pH de la solución se mantuvo constante, adicionando manualmente y por medio de una bureta graduada solución de NaOH 0.5M.

Tabla 3.1 condiciones experimentales

| CONDICIONES EXPERIMENTALES | | |
|----------------------------|--------------------|----------|
| Efecto | Unidades | Cantidad |
| Tiosulfato de Sodio | g L^{-1} | 18.7 |
| Temperatura | $^{\circ}\text{C}$ | 25 |
| Hidrosulfito de Sodio | g L^{-1} | 4.8 |
| Velocidad de agitación | min^{-1} | 400 |
| pH | | 6 |
| Volumen de solución | mL | 500 |
| Plata | g L^{-1} | 1 |

El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de plata a diferentes tiempos de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.2, donde se muestran los tiempos a los cuales se dio seguimiento al proceso, así como también la concentración de plata en solución, plata precipitada (se da en ppm con respecto a la plata en solución) y la conversión de precipitación de Ag (X_{Ag}). La representación gráfica del comportamiento del proceso se da en la figura 3.1, donde la conversión de plata precipitada se representa en función del tiempo, mostrando un tiempo hasta 60 minutos, debido a que es en este intervalo donde se alcanza la máxima reacción de precipitación. Por otro lado, la figura también muestra la existencia de tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de plata

con ditionito de sodio. Un primer período de inducción, una segunda zona de precipitación progresiva y una tercera zona de estabilización.

Durante el período de inducción no se observa una formación importante de plata y la solución no sufre variaciones importantes en su contenido. Posteriormente, en la zona de precipitación progresiva se destaca por un aumento considerable de la velocidad de precipitación de plata. Este período continúa linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde la conversión de plata es aproximadamente cercana o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcula la constante experimental (K_{exp}) de velocidad mediante regresión lineal, tomando los valores de factor de conversión de $X_{[Ag]}$ frente al tiempo, obteniendo líneas rectas cuya pendiente representa precisamente una K_{exp} , obteniéndose en este caso un valor de $K_{exp} = 0.06424 \text{ min}^{-1}$. Cabe señalar que el valor del coeficiente de regresión lineal de la recta es de 0.99185, los valores que se han tomado para calcular la K_{exp} de velocidad son los que en la tabla 3.2 se encuentran sombreados.

La recuperación de plata es superior al 99.89%, dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, que son 5 mg L^{-1} .

La figura 3.2, muestra un difractograma por DRX del precipitado obtenido, observando un ajuste perfecto del espectro correspondiente a plata, lo que indica que el precipitado obtenido se tiene como única especie presente a la plata metálica, de acuerdo al PDF 04-0783.

Cabe señalar que la precipitación ocurre inicialmente sobre las paredes del reactor, observándose la formación de una capa de plata sobre ellas, semejante a un espejo y continuando la precipitación con partículas agregadas, tal como se muestra en la figura 3.3, donde se observa una imagen generada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), del precipitado obtenido, presentando una morfología de partículas consistentes de agregados cristalinos soldados entre si y constituidos por microcristales de forma esférica, uniformes y de tamaños menores a $0.5 \mu\text{m}$.

Tabla 3.2 Naturaleza de la reacción de precipitación de Ag a Temp. 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 18.7 \text{ g L}^{-1}$, pH=6, velocidad agitación= 400 min^{-1} , $[\text{Ag}]= 1 \text{ g L}^{-1}$, vol. sol.= 500 mL.

| Tiempo (min) | $[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm) | $[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)” | $X_{[\text{Ag}]}$ |
|--------------|---|--|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1127 | 18 | 0.01572052 |
| 5 | 1110 | 35 | 0.03056769 |
| 7.5 | 1090 | 55 | 0.04803493 |
| 10 | 1070 | 75 | 0.06550218 |
| 12.5 | 1042 | 103 | 0.08995633 |
| 15 | 960 | 185 | 0.16157205 |
| 20 | 586 | 559 | 0.48820961 |
| 25 | 140 | 1005 | 0.87772926 |
| 30 | 40 | 1105 | 0.9650655 |
| 35 | 24 | 1121 | 0.9790393 |
| 40 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 45 | 7 | 1138 | 0.99449782 |
| 50 | 4 | 1141 | 0.99703057 |
| 60 | 2 | 1143 | 0.99847162 |

$$K_{\text{exp}} = 0.0644 \text{ min}^{-1}$$

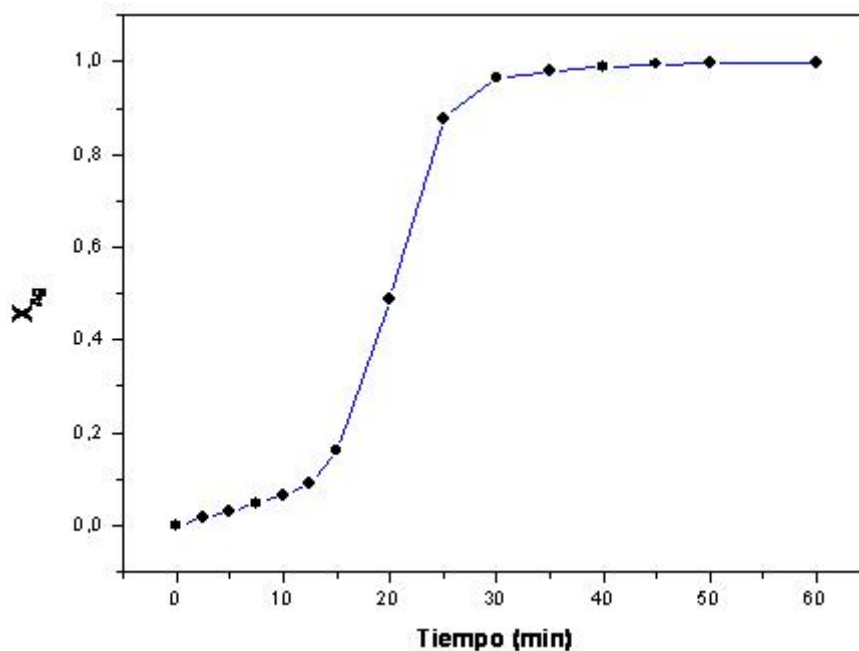


Figura 3.1 Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo

Temp. 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 18.7 \text{ g L}^{-1}$, pH=6, velocidad agitación= 400 min^{-1} , $[\text{Ag}]= 1 \text{ g L}^{-1}$, vol. sol.= 500 mL.

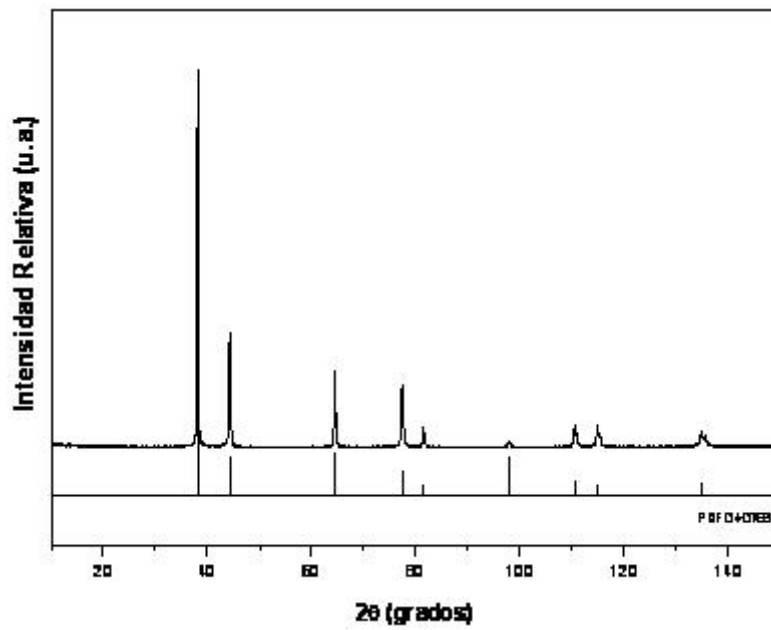


Figura 3.2 Difractograma de DRX del producto precipitado (PDF 04-0783)

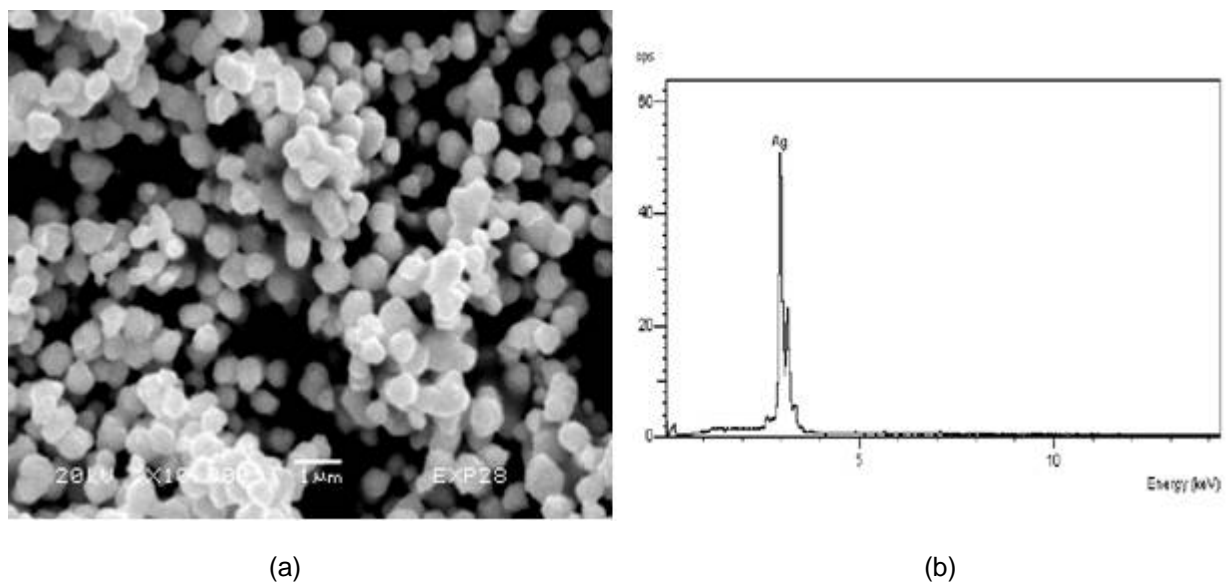


Figura 3.3 Imagen del precipitado obtenido de plata por: (a) MEB (b) EDS

3.2 VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DEL DITIONITO DE SODIO

Con el objetivo de comprobar la velocidad de oxidación del ditionito de sodio, se realizó un experimento bajo las condiciones que se mencionan a continuación:

Parámetros

| | |
|--|-----------------------|
| Temperatura | 25° C |
| Concentración inicial de tiosulfato | 24 g L ⁻¹ |
| Concentración inicial de Na ₂ S ₂ O ₄ | 8.5 g L ⁻¹ |
| Velocidad de agitación | 400 min ⁻¹ |
| pH | 6.0 |
| Volumen inicial de la solución | 250 mL |

En este caso particular, el procedimiento consistió en montar el reactor y sus accesorios, posteriormente disolver el tiosulfato de sodio dentro del reactor conteniendo el agua destilada a 400 min⁻¹. Se ajustó el pH a un valor de 6.0 con una solución de NaOH 0.5 M; se tomó una muestra de 1 mL de la solución del reactor, que se adicionó a un vial conteniendo 15 mL de una solución de plata (1000 ppm) a pH 6.0. Esta muestra fue considerada como la correspondiente a un tiempo 0' de la reacción de precipitación y tomada para determinar y comprobar la concentración inicial de plata en la solución.

Una vez tomada tal muestra, se adicionó dentro del reactor el ditionito de sodio, en este momento se consideraba como el inicio de la reacción, 5 segundos después de adicionar el ditionito y suficientes para asegurar su disolución total, se tomó una muestra de 1 mL de dicha solución, que fue considerada como aquella correspondiente a tiempo 0. La muestra se adicionó a otro vial conteniendo igualmente 15 mL de la solución de plata a igual concentración. El pH se mantuvo constante tanto en la solución del reactor como en la del vial mediante NaOH 0.5 M.

Un procedimiento similar fue realizado para los tiempos de reacción previamente seleccionados y que fueron: 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos.

De esta manera, la precipitación de la plata ocurría en el vial y 45 minutos después de tomar cada muestra (en consecuencia tiempo suficiente para asegurar la máxima precipitación de plata para la concentración de ditionito correspondiente) se filtró el producto precipitado en cada caso, que fue caracterizado por XRD y SEM-EDS; los resultados son idénticos a los mostrados en la figura 3.2 confirmando la obtención de plata metálica.

El líquido residual de cada muestra, debidamente diluido fue analizado por EAA para determinar la concentración de plata al tiempo correspondiente. Los resultados experimentales se muestran en la tabla 3.3; en ésta se especifica el tiempo en el que se tomaron las muestras, la concentración de plata en el líquido residual, la plata precipitada (se da en ppm respecto a la contenida en el líquido) y el porcentaje de oxidación del ditionito, considerando que al tiempo 0 la oxidación del ditionito es prácticamente cero.

La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en la figura 3.4.

Los resultados obtenidos confirman un proceso de oxidación del ditionito; de tal manera, que a 45 minutos aproximadamente un 50% del mismo ha sido descompuesto, la oxidación continua y a tiempos superiores a 120 minutos, la concentración del reductor es menor al 1% y en consecuencia, en tales condiciones, puede ocurrir la redisolución del metal.

La velocidad de oxidación del ditionito fue calculada tomando en consideración los valores obtenidos a tiempos entre 0 y 60 minutos; se ha representado la oxidación del ditionito de sodio (%) en función del tiempo (min), dando una línea lo suficientemente recta para que por regresión lineal se pueda determinar precisamente la velocidad de oxidación del reductor, dando un valor en este caso de 1.42 min^{-1} .

Tabla 3.3. Resultados del experimento de velocidad de oxidación del ditionito

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} "(ppm)" | % Oxidación del ditionito |
|--------------|--|-------------------------------------|---------------------------|
| 0 | 317 | 683 | 0.000 |
| 2.5 | 330 | 670 | 1.90 |
| 5 | 353 | 647 | 5.27 |
| 10 | 400 | 600 | 12.1 |
| 15 | 461 | 539 | 21.1 |
| 20 | 535 | 465 | 31.9 |
| 30 | 595 | 405 | 40.7 |
| 45 | 677 | 323 | 52.7 |
| 60 | 940 | 60 | 91.2 |
| 90 | 984 | 20 | 97.7 |
| 120 | 995 | 5 | 99.3 |
| 180 | 992 | 8 | 98.8 |
| 240 | 995 | 5 | 99.3 |

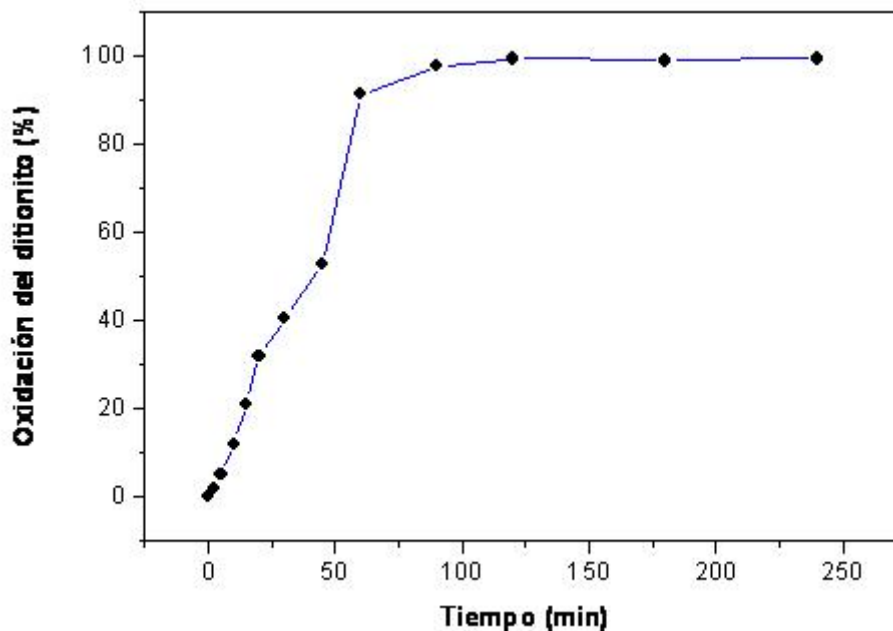
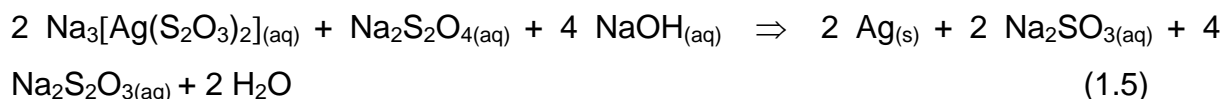


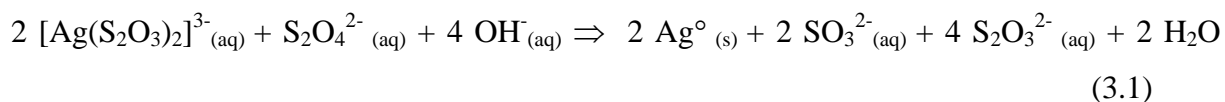
Figura 3.4 Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo.

3.2.1 ESTEQUIOMETRÍA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE PLATA EN EL SISTEMA $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$.

De los resultados mostrados en la tabla 3.2, se puede conocer la cantidad de plata que ha reaccionado con la cantidad de hidrosulfito de sodio usado. La estequiometría propuesta en la ecuación (1.5) establece que:



Que puede también ser representada por la ecuación (3.1).



De esta manera teóricamente 1 mol de hidrosulfito de sodio es capaz de precipitar 2 moles de plata. Se puede comprobar fácilmente la estequiometría de precipitación de plata con Hidrosulfito de sodio, si experimentalmente se sabe que cuando no existe oxidación del Hidrosulfito de sodio, 683 mg L⁻¹ de plata son precipitados (tabla 3.2), entonces:

$$(683 \text{ mg Ag})/1000 \text{ mL} (15 \text{ mL}) = 10.24 \text{ mg Ag} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ moles Ag}$$

Es decir 1 mL de la solución del reactor ha reaccionado con 10.24 mg de plata, entonces si se considera que usa en tal solución 10 g/L de hidrosulfito de sodio que son:

$$(10\,000 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)/(1000 \text{ mL}) (1\text{mL}) = 10 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$$

que equivale a 5.7×10^{-5} moles $Na_2S_2O_4$ (al 85%) y es igual a 4.8×10^{-5} moles $Na_2S_2O_4$ (puro). Se confirma una relación estequiométrica de: 1 mol de Hidrosulfito de sodio reacciona con 2 moles de ion plata, según la ecuación (3.1).

3.3 ESTUDIO CINÉTICO DE PRECIPITACIÓN DE PLATA COMPLEJADA CON TIOSULFATOS.

3.3.1.- EFECTO CONCENTRACIÓN DE TIOSULFATOS

Para el estudio del efecto de la concentración de tiosulfatos (agente complejante) sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del complejante, mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.4:

Tabla 3.4 Condiciones experimentales

| PARÁMETRO | CONDICIONES EXPERIMENTALES | | |
|------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|
| variable | Tiosulfato de sodio | g L ⁻¹ | 4.66, 9.34, 18.7, 37.4, 56.1, 74.8 |
| constantes | Temperatura | °C | 25 |
| | Hidrosulfito de sodio | g L ⁻¹ | 4.8 |
| | Velocidad de agitación | min ⁻¹ | 400 |
| | pH | | 6 |
| | Volumen de solución | mL | 500 |
| | Plata | g L ⁻¹ | 1 |

Durante el proceso de precipitación de plata, el pH se mantuvo constante, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5M. El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de plata para los distintos tiempos previamente establecidos.

Los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de tiosulfato ensayadas se muestran en las tablas 3.5 a la 3.10, especificando el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, la plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación grafica de los valores obtenidos se muestran en las figuras 3.5 a la 3.10.

En estas gráficas, se observan las tres etapas fundamentales de precipitación de plata con hidrosulfito de sodio. Una primera etapa de inducción, seguido por una segunda etapa de precipitación progresiva hasta alcanzar la zona de estabilización. Durante el periodo de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, mientras que en la etapa de precipitación progresiva se observa un aumento considerable en la velocidad de precipitación de plata, continuando esta linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización de X_{Ag} es cercana o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes de velocidad para cada uno de los experimentos analizados. La constante experimental fue calculada mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo y la conversión de plata, con lo que la pendiente de la línea recta resultante representa la constante experimental, para todos los casos los valores que se han tomado para calcular la K_{exp} de velocidad son los que en cada grafica se encuentran sombreados.

Así, para concentraciones de 4.66 g L^{-1} de tiosulfatos se alcanzan velocidades de 0.17212 min^{-1} , la cual disminuye hasta 0.00637 min^{-1} para la máxima concentración utilizada en este estudio, que fue de 78.4 g L^{-1} de tiosulfatos.

Es importante señalar que para las concentraciones de tiosulfatos superiores a 56.1 g L^{-1} , se tienen recuperaciones inferiores al 50%.

Por otro lado, para concentraciones de tiosulfato inferiores a 37.4 g L^{-1} , se tienen recuperaciones superiores al 99%, dejando en los líquidos residuales concentraciones de plata inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente (5 mg L^{-1}).

De manera general puede observarse una disminución de la velocidad de precipitación de plata a medida que se incrementa la concentración del complejante.

Tabla 3.5 Precipitación de plata. **Efecto concentración de tiosulfatos**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.66 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1112 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1087 | 25 | 0.02248201 |
| 5 | 900 | 212 | 0.19064748 |
| 7.5 | 130 | 982 | 0.88309353 |
| 10 | 125 | 987 | 0.88758993 |
| 12.5 | 57 | 1055 | 0.94874101 |
| 15 | 55 | 1057 | 0.95053957 |
| 20 | 24 | 1088 | 0.97841727 |
| 25 | 15 | 1097 | 0.98651079 |
| 30 | 10 | 1102 | 0.99100719 |
| 35 | 7 | 1105 | 0.99370504 |
| 40 | 5 | 1107 | 0.9955036 |
| 45 | 4 | 1108 | 0.99640288 |
| 50 | 3 | 1109 | 0.99730216 |
| 60 | 2 | 1110 | 0.99820144 |

$$K_{\text{exp}} = 0.17212 \text{ min}^{-1}$$

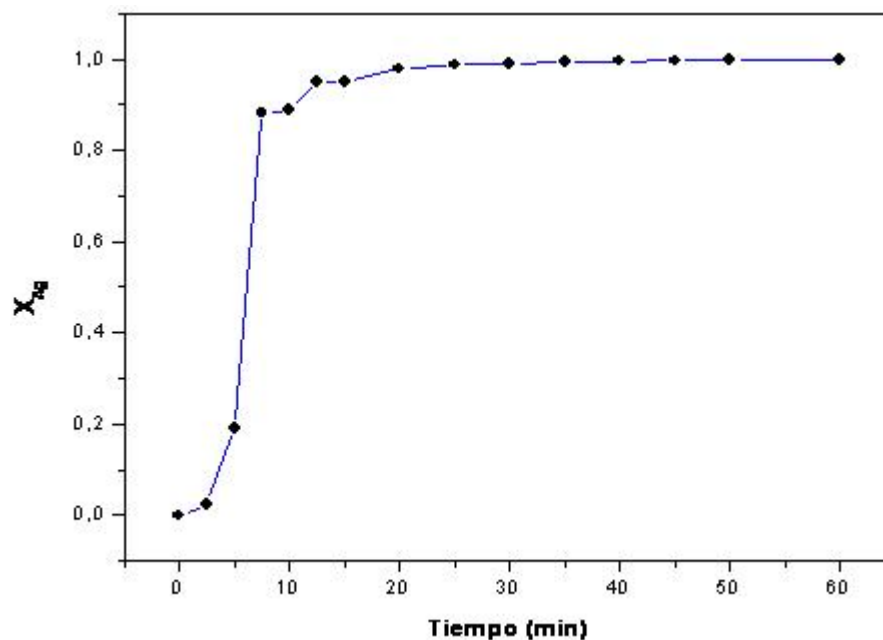


Figura 3.5 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto concentración de tiosulfatos** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.66 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.6 Precipitación de plata. **Efecto concentración de tiosulfatos**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.34 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | $[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm) | $[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)" | $X_{[\text{Ag}]}$ |
|--------------|---|--|-------------------|
| 0 | 1105 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1072 | 33 | 0.02986425 |
| 5 | 1045 | 60 | 0.05429864 |
| 7.5 | 1037 | 68 | 0.06153846 |
| 10 | 1027 | 78 | 0.07058824 |
| 12.5 | 962 | 143 | 0.12941176 |
| 15 | 860 | 245 | 0.22171946 |
| 20 | 125 | 980 | 0.88687783 |
| 25 | 30 | 1075 | 0.97285068 |
| 30 | 13 | 1092 | 0.98823529 |
| 35 | 5 | 1100 | 0.99547511 |
| 40 | 3 | 1102 | 0.99728507 |
| 45 | 2 | 1103 | 0.99819005 |
| 50 | 1 | 1104 | 0.99909502 |
| 60 | 0.6 | 1104.4 | 0.99945701 |

$$K_{\text{exp}} = 0.08367 \text{ min}^{-1}$$

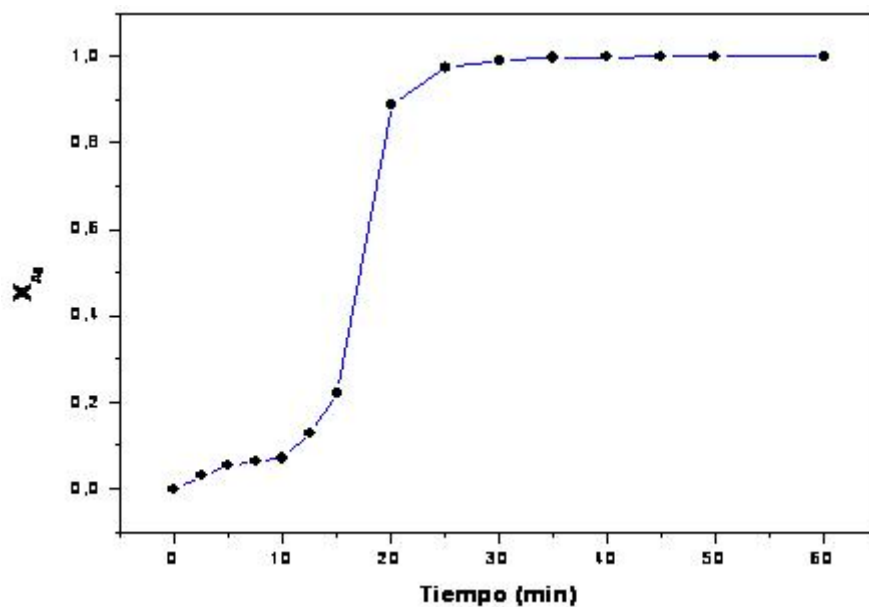


Figura 3.6 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto concentración de tiosulfatos** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.34 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.7 Precipitación de plata. **Efecto concentración de tiosulfatos**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} "(ppm)" | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1127 | 18 | 0.01572052 |
| 5 | 1110 | 35 | 0.03056769 |
| 7.5 | 1090 | 55 | 0.04803493 |
| 10 | 1070 | 75 | 0.06550218 |
| 12.5 | 1042 | 103 | 0.08995633 |
| 15 | 960 | 185 | 0.16157205 |
| 20 | 586 | 559 | 0.48820961 |
| 25 | 140 | 1005 | 0.87772926 |
| 30 | 40 | 1105 | 0.9650655 |
| 35 | 24 | 1121 | 0.9790393 |
| 40 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 45 | 6.3 | 1138.7 | 0.99449782 |
| 50 | 3 | 1142 | 0.9973799 |
| 60 | 2 | 1143 | 0.99825327 |

$$K_{\text{exp}} = 0.0624 \text{ min}^{-1}$$

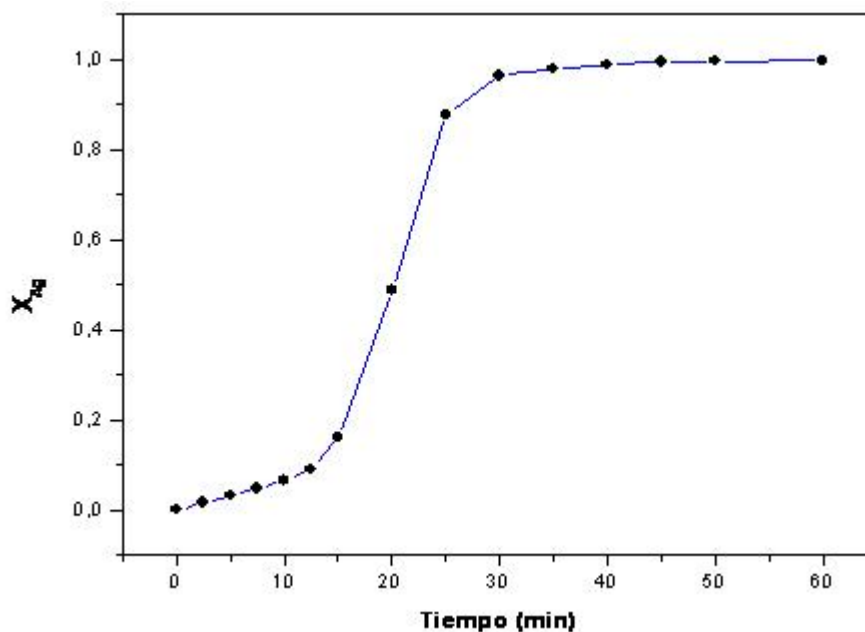


Figura 3.7 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto concentración de tiosulfatos** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.8 Precipitación de plata. **Efecto concentración de tiosulfatos**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 37.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1090 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1080 | 10 | 0.0091743 |
| 5 | 1075 | 15 | 0.01376146 |
| 7.5 | 1070 | 20 | 0.01834862 |
| 10 | 1053 | 37 | 0.03394495 |
| 12.5 | 1040 | 50 | 0.04587156 |
| 15 | 1018 | 72 | 0.06605505 |
| 20 | 948 | 142 | 0.13027523 |
| 25 | 840 | 250 | 0.2293578 |
| 30 | 630 | 460 | 0.42201835 |
| 35 | 396 | 694 | 0.63669725 |
| 40 | 117 | 973 | 0.89266052 |
| 45 | 35 | 1055 | 0.95137615 |
| 50 | 14 | 1076 | 0.9871559 |
| 60 | 2 | 1088 | 0.9981654 |

$$K_{\text{exp}} = 0.03864 \text{ min}^{-1}$$

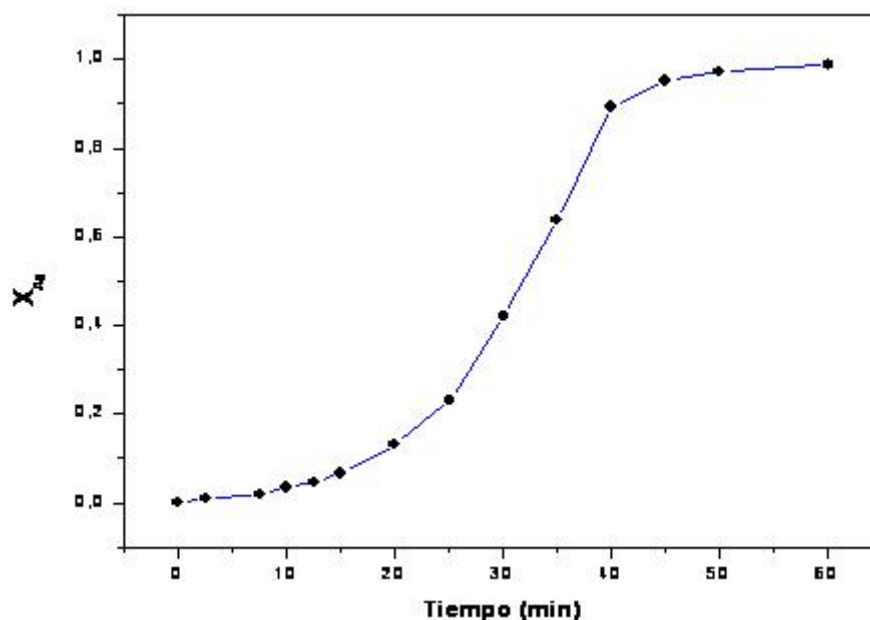


Figura 3.8 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto concentración de tiosulfatos** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 37.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.9 Precipitación de plata. **Efecto concentración de tiosulfatos**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 56.1 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH 6.0, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1148 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1118 | 30 | 0.0261324 |
| 5 | 1113 | 35 | 0.0304878 |
| 7.5 | 1100 | 48 | 0.04181185 |
| 10 | 1088 | 60 | 0.05226481 |
| 12.5 | 1100 | 48 | 0.04181185 |
| 15 | 1110 | 38 | 0.03310105 |
| 20 | 1095 | 53 | 0.04616725 |
| 25 | 1060 | 88 | 0.07665505 |
| 30 | 1050 | 98 | 0.08536585 |
| 35 | 1038 | 110 | 0.09581882 |
| 40 | 1033 | 115 | 0.10017422 |
| 45 | 970 | 178 | 0.15505226 |
| 50 | 933 | 215 | 0.18728223 |
| 60 | 655 | 493 | 0.42944251 |

$$K_{\text{exp}} = 0.01914 \text{ min}^{-1}$$

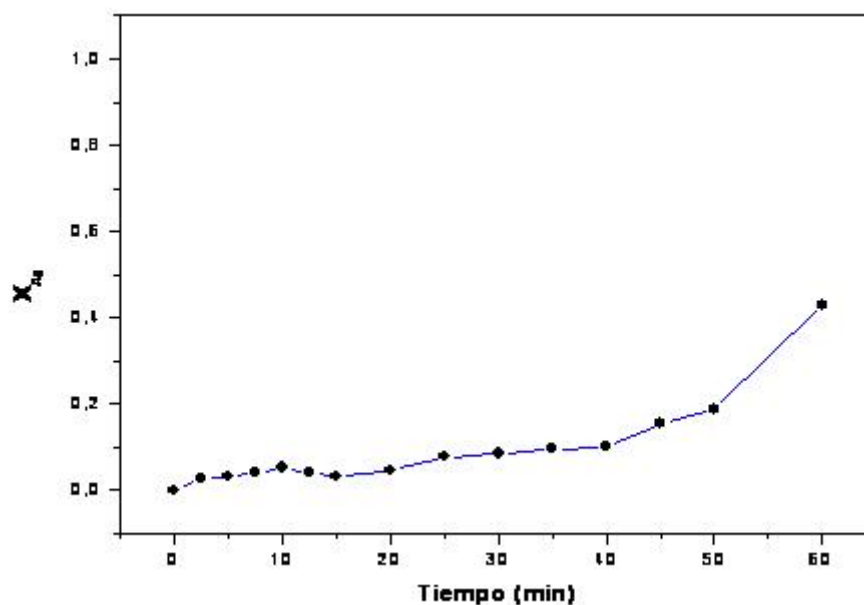


Figura 3.9 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto concentración de tiosulfatos** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 56.1 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH= 6.0, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.10 Precipitación de plata. **Efecto concentración de tiosulfatos**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 78.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH } 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1138 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1113 | 25 | 0.02196837 |
| 5 | 1123 | 15 | 0.01318102 |
| 7.5 | 1113 | 25 | 0.02196837 |
| 10 | 1108 | 30 | 0.02636204 |
| 12.5 | 1108 | 30 | 0.02636204 |
| 15 | 1108 | 30 | 0.02636204 |
| 20 | 1108 | 30 | 0.02636204 |
| 25 | 1098 | 40 | 0.03514938 |
| 30 | 1098 | 40 | 0.03514938 |
| 35 | 1098 | 40 | 0.03514938 |
| 40 | 1098 | 40 | 0.03514938 |
| 45 | 1098 | 40 | 0.03514938 |
| 50 | 1075 | 63 | 0.05536028 |
| 60 | 1065 | 73 | 0.06414763 |

$$K_{\text{exp}} = 0.00161 \text{ min}^{-1}$$

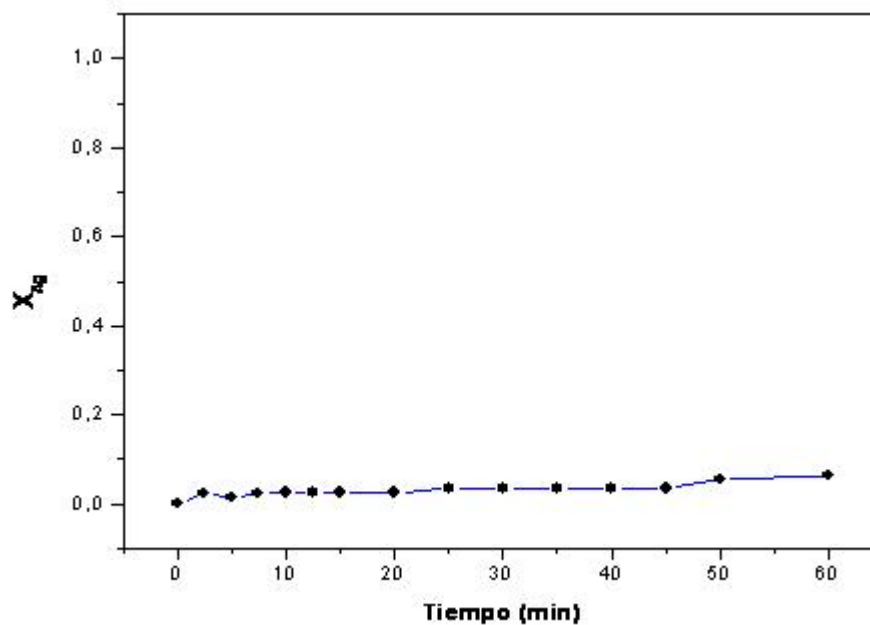


Figura 3.10 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto concentración de tiosulfatos** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 78.4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

En la figura 3.11 se representa la conversión de plata en función del tiempo para todas concentraciones de tiosulfatos analizadas. Esta figura, muestra la representación gráfica hasta 60 minutos, lo que confirma que existe una disminución en la velocidad de precipitación de plata conforme se incrementa la concentración de tiosulfatos.

Para calcular el orden de reacción frente a la concentración de tiosulfatos en el proceso de precipitación de plata y en las condiciones de trabajo preestablecidas, se ha encontrado la dependencia lineal del logaritmo de k_{exp} respecto al logaritmo de las concentraciones de tiosulfatos estudiadas. En la tabla 3.11 y en la figura 3.12 se presenta en forma logarítmica la dependencia de la k_{exp} con respecto a la concentración de S_2O_3 obteniéndose una línea recta de pendiente n , obteniendo en este caso un orden de reacción aparente de $n = -0.68787$. El signo negativo indica la naturaleza de los tiosulfatos como agentes complejantes.

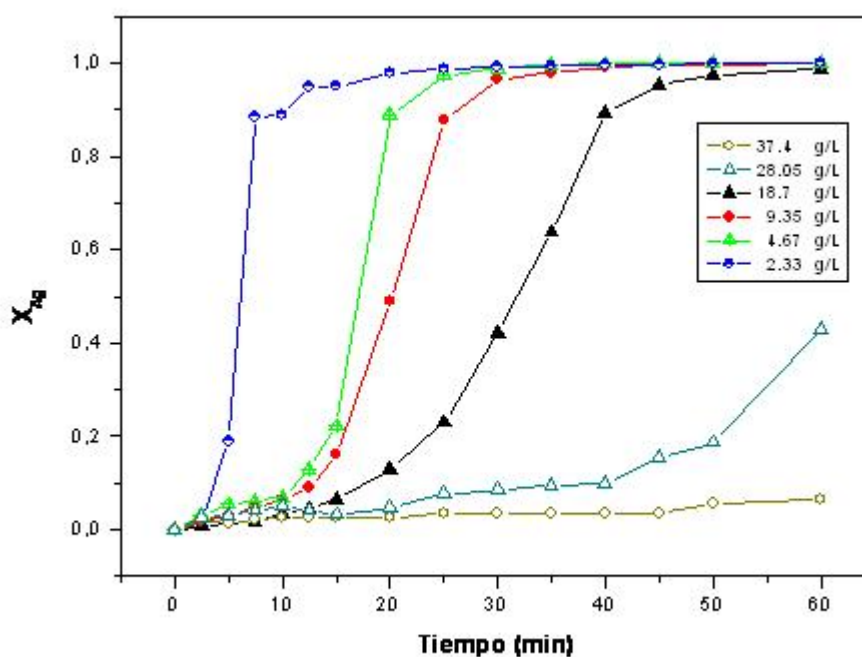
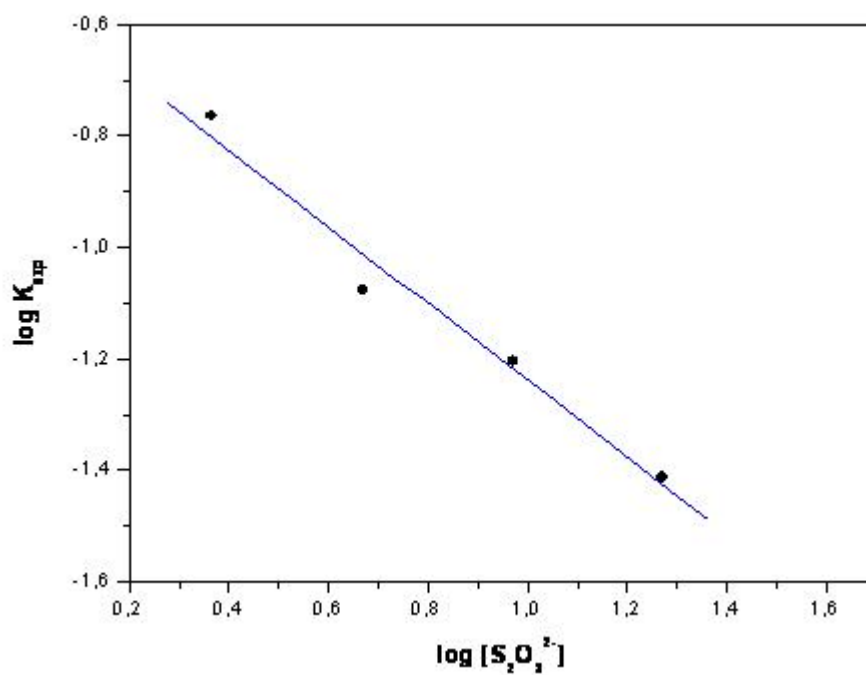


Figura 3.11 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de tiosulfatos**, $[Na_2S_2O_4] = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 3.11 Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de tiosulfatos

| $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ g L^{-1} | k_{exp} min^{-1} | $\log k_{\text{exp}}$ min^{-1} | $\log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ g L^{-1} |
|--|---------------------------------------|--|---|
| 4.66 | 0.17212 | -0.7642 | 0.3674 |
| 9.34 | 0.08367 | -1.0774 | 0.6693 |
| 18.7 | 0.0624 | -1.2048 | 0.9708 |
| 37.4 | 0.03864 | -1.4130 | 1.2719 |

Figura 3.12 Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Orden de reacción $n = -0.68787$

3.3.2 EFECTO DEL pH

Para el estudio del efecto pH sobre la velocidad de precipitación de la plata, se realizaron una serie de experimentos a diferentes valores de pH, manteniéndolo constante (al valor predefinido) durante todo el proceso mediante la adición de NaOH 0.5M. Los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.12:

Tabla 3.12 Condiciones experimentales

| PARÁMETRO | CONDICIONES EXPERIMENTALES | | |
|------------|----------------------------|-------------------|------------|
| variable | pH | | 5, 6, 7, 8 |
| constantes | Temperatura | °C | 25 |
| | Hidrosulfito de Sodio | g L ⁻¹ | 4.8 |
| | Velocidad de agitación | min ⁻¹ | 400 |
| | Tiosulfato de Sodio | g L ⁻¹ | 18.7 |
| | Volumen de solución | ml | 500 |
| | Plata | g L ⁻¹ | 1 |

El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de plata para los distintos tiempos previamente establecidos.

Los resultados obtenidos para los diferentes pH analizados se muestran en las tablas 3.13 a la 3.16, especificando el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, plata precipitada (en ppm con respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestran en las figuras 3.13 a la 3.16.

En estas gráficas, se observan de la misma manera que en el efecto anterior las tres etapas fundamentales de precipitación de plata con ditionito de sodio. Una primera

etapa de inducción, seguido por una segunda etapa de precipitación progresiva hasta alcanzar la zona de estabilización.

Durante el periodo de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, mientras que la etapa de precipitación progresiva se caracteriza por un aumento considerable en la velocidad de precipitación, hasta alcanzar la zona de estabilización, en donde y para todos los casos la conversión de plata precipitada X_{Ag} es cercana o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) las cuales fueron calculadas mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo (t) frente a la conversión de plata precipitada (X_{Ag}), para cada valor de pH estudiado, obteniéndose líneas rectas, cuyas pendientes representan la K_{exp} , para cada valor de pH analizado.

De tal forma, que para $pH = 5$ se obtuvo una constante de velocidad de precipitación de plata de 0.06287 min^{-1} y para $pH = 7$, la constante de velocidad de precipitación de plata fue 0.06284 min^{-1} mostrando que no existe variación considerable sobre la velocidad de precipitación al variar el valor de pH, en este rango de pH estudiados.

Por otro lado para pH iguales o superiores a 8, se observa que la velocidad de precipitación muestra una ligera variación, por lo que podemos decir que la variación de pH sobre la velocidad de precipitación no presenta ningún efecto sobre la velocidad de precipitación de plata.

Tabla 3.13 Precipitación de plata. **Efecto del pH = 5**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} "(ppm)" | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1110 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1090 | 20 | 0.01802 |
| 5 | 1068 | 42 | 0.03784 |
| 10 | 1042 | 68 | 0.06126 |
| 12.5 | 1035 | 75 | 0.06757 |
| 15 | 1005 | 105 | 0.07477 |
| 20 | 783 | 327 | 0.09459 |
| 25 | 273 | 837 | 0.28423 |
| 30 | 69 | 1041 | 0.82771 |
| 35 | 43 | 1067 | 0.96126 |
| 40 | 15 | 1095 | 0.98649 |
| 45 | 10 | 1100 | 0.99099 |
| 50 | 6 | 1104 | 0.99459 |
| 60 | 4 | 1106 | 0.9964 |

$$K_{\text{exp}} = 0.06287 \text{ min}^{-1}$$

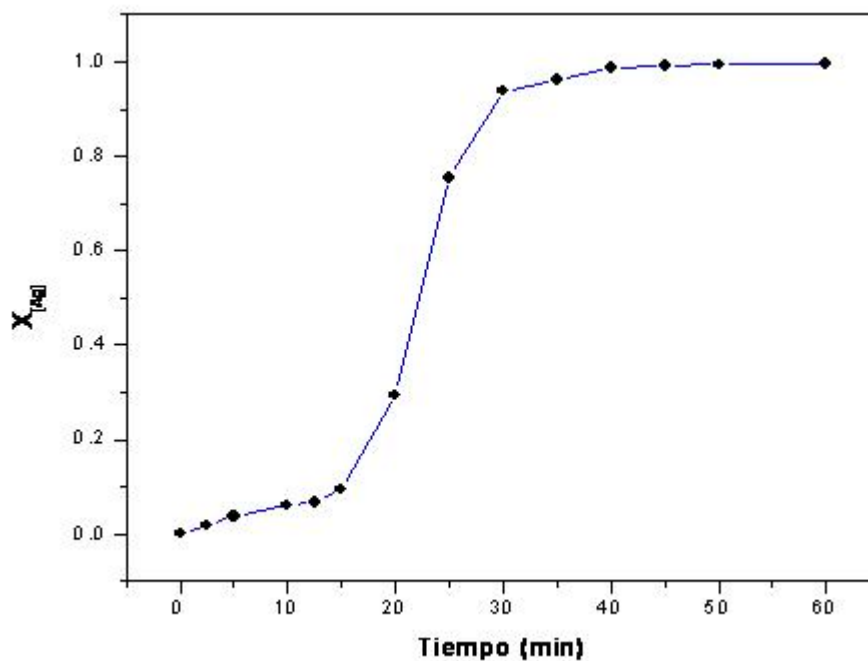


Figura 3.13 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto del pH = 5**,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

Tabla 3.14 Precipitación de plata. **Efecto del pH = 6**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1127 | 18 | 0.01572052 |
| 5 | 1110 | 35 | 0.03056769 |
| 7.5 | 1090 | 55 | 0.04803493 |
| 10 | 1070 | 75 | 0.06550218 |
| 12.5 | 1042 | 103 | 0.08995633 |
| 15 | 960 | 185 | 0.16157205 |
| 20 | 586 | 559 | 0.48820961 |
| 25 | 140 | 1005 | 0.87772926 |
| 30 | 40 | 1105 | 0.9650655 |
| 35 | 24 | 1121 | 0.9790393 |
| 40 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 45 | 6.3 | 1138.7 | 0.99449782 |
| 50 | 3 | 1142 | 0.9973799 |
| 60 | 2 | 1143 | 0.99825327 |

$$K_{\text{exp}} = 0.0624 \text{ min}^{-1}$$

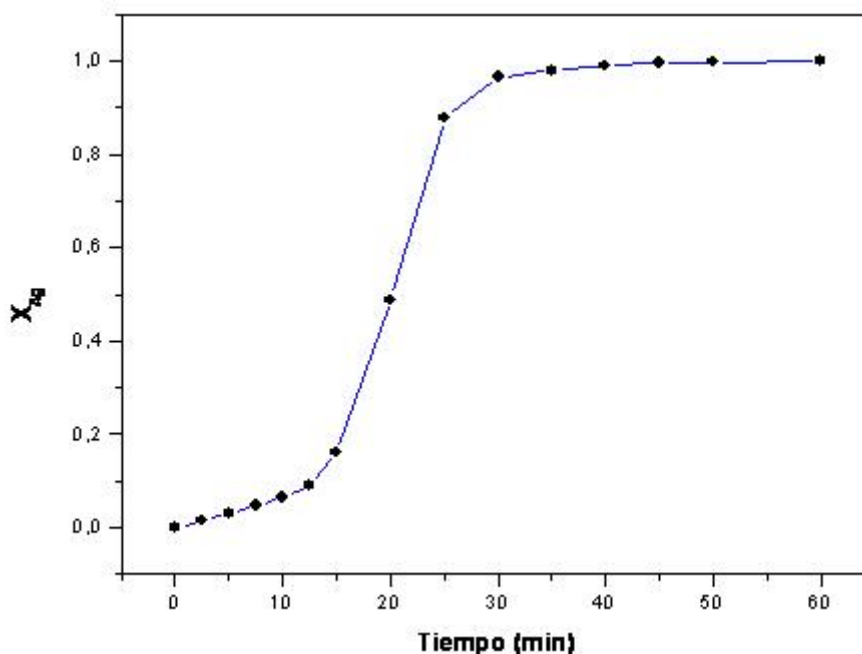


Figura 3.14 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto del pH = 6**,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

Tabla 3.15 Precipitación de plata. **Efecto del pH = 7**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1078 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1040 | 38 | 0.03525046 |
| 5 | 1030 | 48 | 0.0445269 |
| 7.5 | 1013 | 65 | 0.06029685 |
| 10 | 979 | 99 | 0.09183673 |
| 12.5 | 799 | 279 | 0.25881262 |
| 15 | 650 | 428 | 0.39703154 |
| 20 | 297 | 781 | 0.7244898 |
| 25 | 133 | 945 | 0.87680891 |
| 30 | 12 | 1066 | 0.98886827 |
| 35 | 4 | 1074 | 0.99628942 |
| 40 | 3 | 1073 | 0.99721707 |
| 45 | 2 | 1076 | 0.99814471 |
| 50 | 1 | 1077 | 0.99907236 |
| 60 | 0.5 | 1077.5 | 0.99953618 |

$$K_{\text{exp}} = 0.06284 \text{ min}^{-1}$$

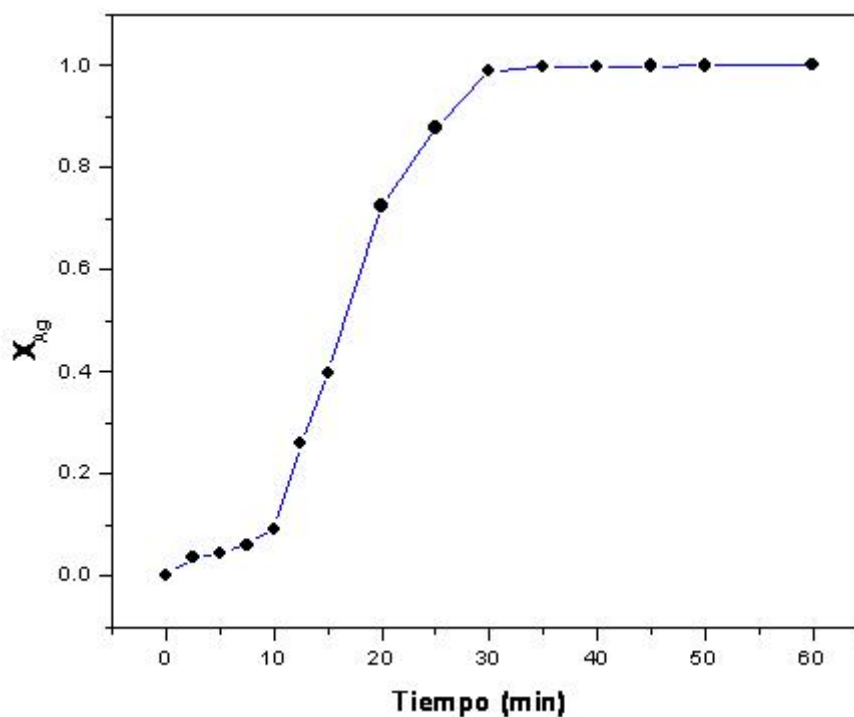


Figura 3.15 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto del pH = 7**,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

Tabla 3.16 Precipitación de plata. **Efecto del pH = 8**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1160 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1128 | 32 | 0.02758621 |
| 5 | 1135 | 25 | 0.02155172 |
| 7.5 | 1115 | 45 | 0.0387931 |
| 10 | 1115 | 45 | 0.0387931 |
| 12.5 | 1105 | 55 | 0.04741379 |
| 15 | 952 | 208 | 0.17931034 |
| 20 | 519 | 641 | 0.55258621 |
| 25 | 219 | 941 | 0.8112069 |
| 30 | 6 | 1154 | 0.99482759 |
| 35 | 4 | 1156 | 0.99655172 |
| 40 | 2 | 1158 | 0.99827586 |
| 45 | 1 | 1159 | 0.99913793 |
| 50 | 1 | 1159 | 0.99913793 |
| 60 | 1 | 1159 | 0.99913793 |

$$K_{\text{exp}} = 0.06280 \text{ min}^{-1}$$

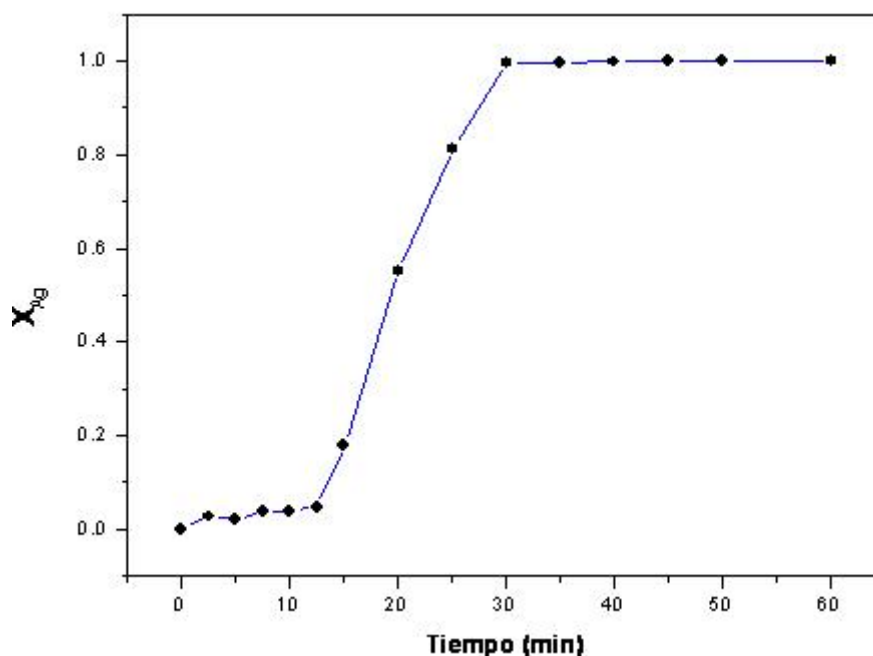


Figura 3.16 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto del pH = 8**,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

En la figura 3.17 se muestra la conversión de plata en función del tiempo para todos los valores de pH estudiados. La figura nos muestra la representación del tiempo de reacción igual a 60 minutos debido a que en éste tiempo ocurre la precipitación del metal. En tal figura se puede observar que no hay variación en la velocidad de precipitación de plata al modificar el valor de pH.

Para calcular el orden de reacción “aparente” en función del valor de pH, durante el proceso de precipitación de plata y en las condiciones de trabajo preestablecidas, se encuentra la dependencia lineal del logaritmo de k_{exp} respecto al logaritmo del valor de pH. En la tabla 3.17 y en la figura 3.18 se presenta en forma logarítmica la dependencia de k_{exp} frente al pH obteniéndose una línea recta, de pendiente n , cuyo valor representa el orden de la reacción aparente, obteniéndose un valor de $n = 0$, indicativo de que la velocidad de precipitación de plata es independiente del valor del pH, en los rangos y condiciones estudiados.

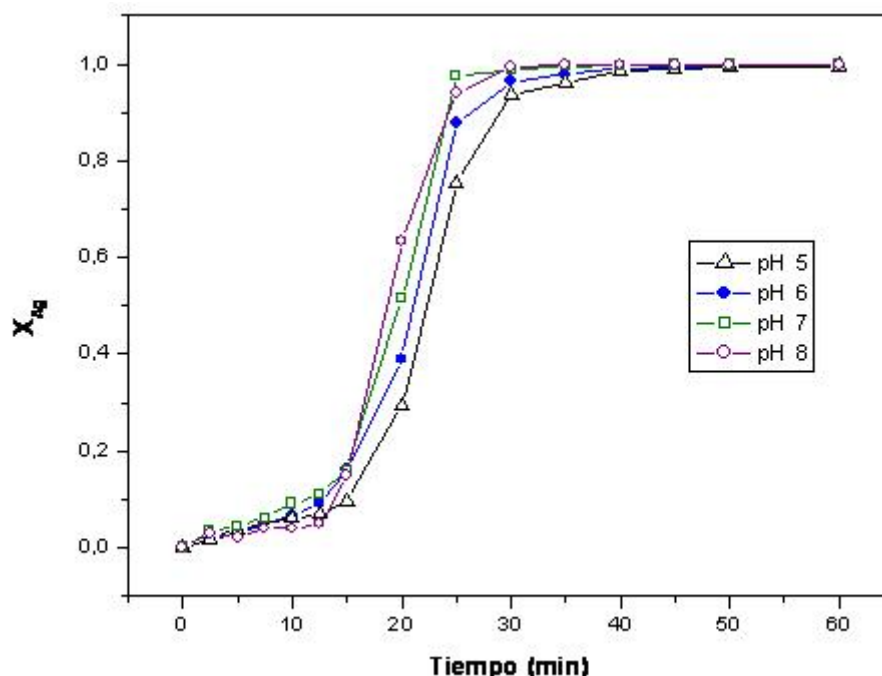
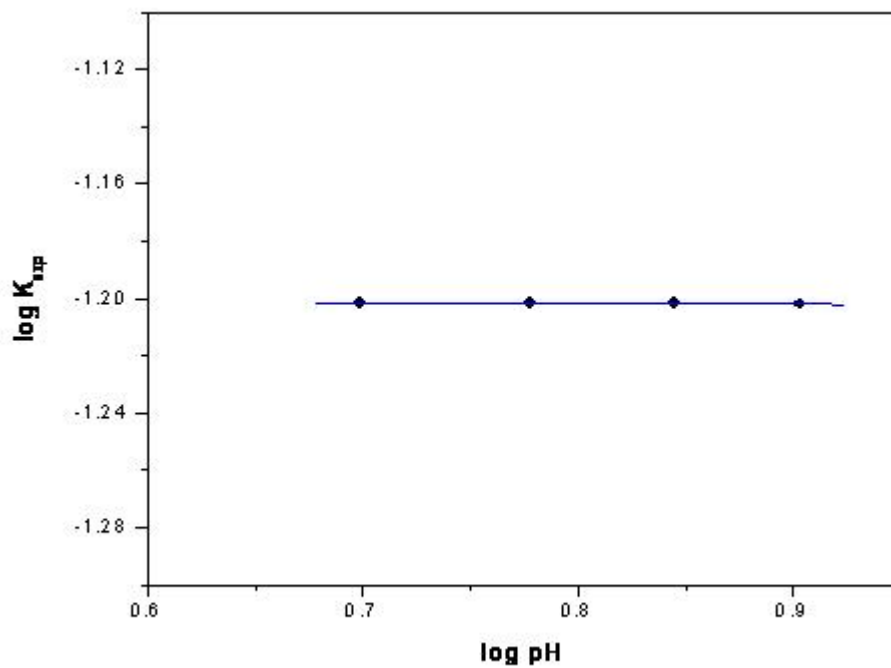


Figura 3.17 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto del pH**,
 $Na_2S_2O_4 = 9.34 \text{ g L}^{-1}$, $Na_2S_2O_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 400 min^{-1} , vol. sol. 500 mL

Tabla 3.17 Dependencia de k_{exp} frente al pH

| [pH] | k_{exp} min^{-1} | $\log k_{\text{exp}}$ | $\log [\text{pH}]$ |
|------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 5 | 0.06287 | -1.2015 | 0.6989 |
| 6 | 0.0624 | -1.2016 | 0.7781 |
| 7 | 0.06284 | -1.2017 | 0.8450 |
| 8 | 0.06280 | -1.2020 | 0.9030 |

Figura 3.18 Dependencia de k_{exp} frente al pH. Orden de reacción $n = 0$

3.3.3.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE HIDROSULFITO

Para el estudio del efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio (agente reductor) sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del agente reductor, mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.18:

Tabla 3.18 condiciones experimentales

| PARÁMETRO | CONDICIONES EXPERIMENTALES | | |
|------------|----------------------------|-------------------|---------------------------|
| variable | Hidrosulfito de sodio | g L ⁻¹ | 2.4, 4.8, 9.6, 14.4, 19.2 |
| constantes | Temperatura | °C | 25 |
| | pH | | 6 |
| | Velocidad de agitación | min ⁻¹ | 400 |
| | Tiosulfato de Sodio | g L ⁻¹ | 18.7 |
| | Volumen de solución | mL | 500 |
| | Plata | g L ⁻¹ | 1 |

Durante el proceso de precipitación de plata, el pH se mantuvo constante, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5M. El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de plata para los distintos tiempos previamente establecidos.

Los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de hidrosulfito ensayadas se muestran en las tablas 3.19 a la 3.23, especificando el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, la plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en las figuras 3.19 a la 3.23.

En estas gráficas, se observan las tres etapas fundamentales de la reacción de precipitación de plata con hidrosulfito de sodio. Una primera etapa de inducción, seguido por una segunda etapa de precipitación progresiva hasta alcanzar la zona de estabilización.

Durante el periodo de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, mientras que en la etapa de precipitación progresiva se observa un aumento considerable en la velocidad de precipitación de plata, continuando esta linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde X_{Ag} es cercano o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) para cada uno de los experimentos analizados.

La constante experimental fue calculada mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo y la conversión de plata, con lo que la pendiente de la línea recta resultante representa la K_{exp} .

Así, para concentraciones de 2.4 g L^{-1} de hidrosulfito se alcanzan velocidades de 0.0015 min^{-1} , la cual aumenta hasta 0.10256 min^{-1} para la máxima concentración utilizada en este estudio, que fue de 19.2 g L^{-1} de hidrosulfito.

Es importante señalar que para las concentraciones de hidrosulfito inferiores a 2.4 g L^{-1} , se tienen recuperaciones inferiores al 17%.

Por otro lado, para concentraciones de hidrosulfito superiores a 4.8 g L^{-1} , se tienen recuperaciones superiores al 99%, dejando en los líquidos residuales concentraciones de plata inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente que son 5 mg L^{-1} .

Tabla 3.19 Precipitación de plata. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio**

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 2.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH 6, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1160 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1105 | 55 | 0.04741379 |
| 5 | 1080 | 80 | 0.06896552 |
| 7.5 | 1065 | 95 | 0.08189655 |
| 10 | 1058 | 102 | 0.08793103 |
| 12.5 | 1050 | 110 | 0.09482759 |
| 15 | 1080 | 80 | 0.06896552 |
| 20 | 1063 | 97 | 0.08362069 |
| 25 | 1050 | 110 | 0.09482759 |
| 30 | 1045 | 115 | 0.09913793 |
| 35 | 1028 | 132 | 0.1137931 |
| 40 | 1035 | 125 | 0.10775862 |
| 45 | 1013 | 147 | 0.12672414 |
| 50 | 1007 | 153 | 0.13189655 |
| 60 | 958 | 202 | 0.17413793 |

$$K_{\text{exp}} = 0.00328 \text{ min}^{-1}$$

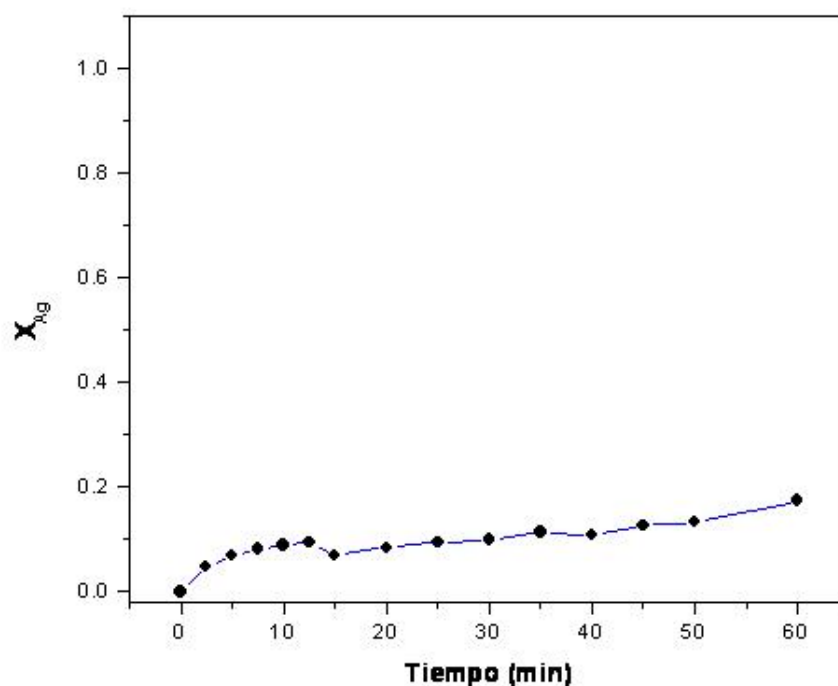


Figura 3.19 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 2.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH 6, vol. sol. 500

ml

Tabla 3.20 Precipitación de plata. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$; 25°C ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$; 400 min^{-1} ; pH 6, vol. sol. 500 ml

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1127 | 18 | 0.01572052 |
| 5 | 1110 | 35 | 0.03056769 |
| 7.5 | 1090 | 55 | 0.04803493 |
| 10 | 1070 | 75 | 0.06550218 |
| 12.5 | 1042 | 103 | 0.08995633 |
| 15 | 960 | 185 | 0.16157205 |
| 20 | 586 | 559 | 0.48820961 |
| 25 | 140 | 1005 | 0.87772926 |
| 30 | 40 | 1105 | 0.9650655 |
| 35 | 24 | 1121 | 0.9790393 |
| 40 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 45 | 6.3 | 1138.7 | 0.99449782 |
| 50 | 3.4 | 1141.6 | 0.99703057 |
| 60 | 1.75 | 1143.25 | 0.99847162 |

$$K_{\text{exp}} = 0.0624 \text{ min}^{-1}$$

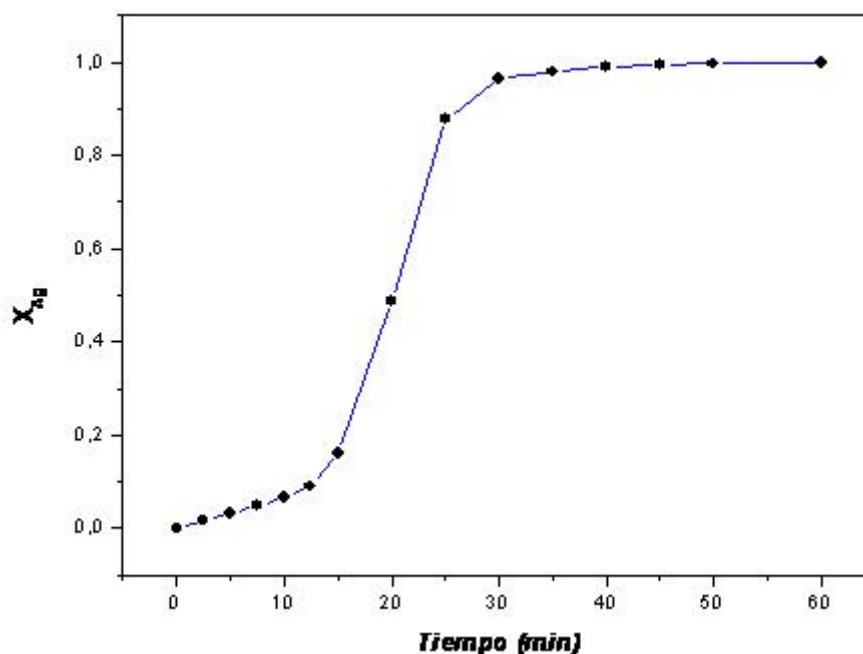


Figura 3.20 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , pH = 6, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.21 Precipitación de plata. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio**
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 9.6 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1148 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1063 | 85 | 0.07404181 |
| 5 | 1040 | 108 | 0.09407666 |
| 7.5 | 1013 | 135 | 0.11759582 |
| 10 | 975 | 173 | 0.15069686 |
| 12.5 | 973 | 175 | 0.15243902 |
| 15 | 850 | 298 | 0.25958188 |
| 20 | 321 | 827 | 0.72038328 |
| 25 | 44 | 1104 | 0.96167247 |
| 30 | 33 | 1115 | 0.97125436 |
| 35 | 17 | 1131 | 0.98519164 |
| 40 | 10 | 1138 | 0.9912892 |
| 45 | 4.1 | 1143.9 | 0.99642857 |
| 50 | 2.64 | 1145.36 | 0.99770035 |
| 60 | 1.44 | 1146.56 | 0.99874564 |

$$K_{\text{exp}} = 0.06827 \text{ min}^{-1}$$

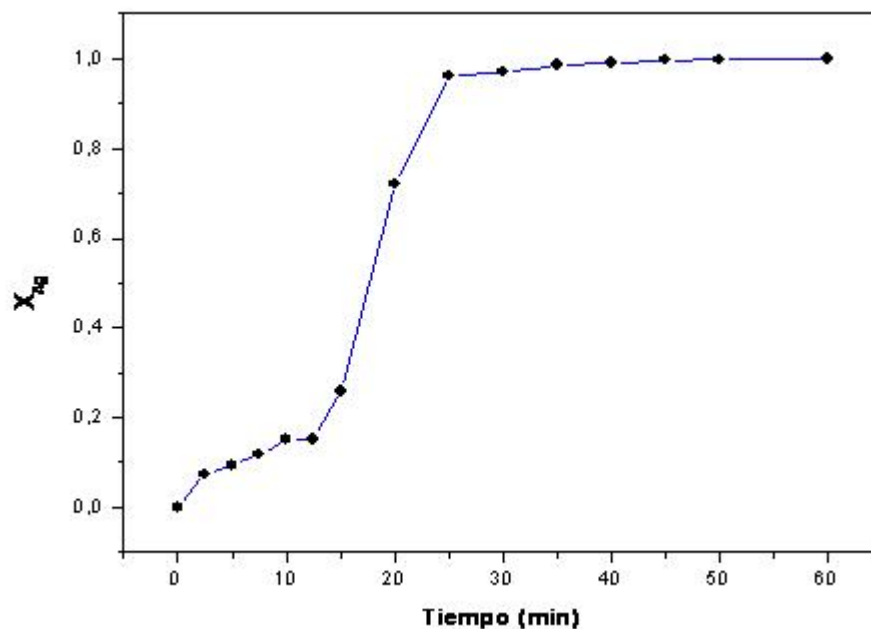


Figura 3.21 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 9.6 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.22 Precipitación de plata. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio**

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 14.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1128 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1045 | 85 | 0.07358156 |
| 5 | 995 | 108 | 0.1179078 |
| 7.5 | 845 | 135 | 0.25088652 |
| 10 | 267 | 173 | 0.76329787 |
| 12.5 | 88 | 175 | 0.92198582 |
| 15 | 49 | 298 | 0.95656028 |
| 20 | 14 | 827 | 0.98758865 |
| 25 | 6 | 1104 | 0.99468085 |
| 30 | 2 | 1115 | 0.99822695 |
| 35 | 1 | 1131 | 0.99911348 |
| 40 | 0.6 | 1138 | 0.99946809 |
| 45 | 0.4 | 1143.9 | 0.99964539 |
| 50 | 0.3 | 1145.36 | 0.99973404 |
| 60 | 0.2 | 1146.56 | 0.9998227 |

$$K_{\text{exp}} = 0.11699 \text{ min}^{-1}$$

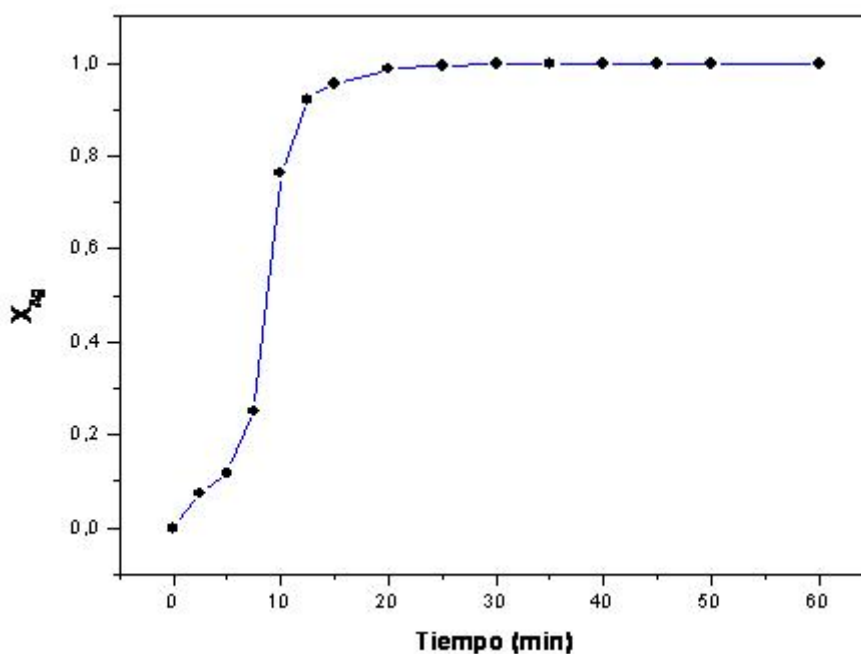


Figura 3.22 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 14.4 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.23 Precipitación de plata. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio**

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 19.2 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1133 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 950 | 85 | 0.16151809 |
| 5 | 820 | 108 | 0.27625772 |
| 7.5 | 208 | 135 | 0.81641659 |
| 10 | 168 | 173 | 0.85172109 |
| 12.5 | 117 | 175 | 0.89673433 |
| 15 | 83 | 298 | 0.92674316 |
| 20 | 28 | 827 | 0.97528685 |
| 25 | 17 | 1104 | 0.98499559 |
| 30 | 9 | 1115 | 0.99205649 |
| 35 | 8 | 1131 | 0.9929391 |
| 40 | 4 | 1138 | 0.99646955 |
| 45 | 2 | 1143.9 | 0.99823477 |
| 50 | 1 | 1145.36 | 0.99911739 |
| 60 | 0.9 | 1146.56 | 0.99920565 |

$$K_{\text{exp}} = 0.10256 \text{ min}^{-1}$$

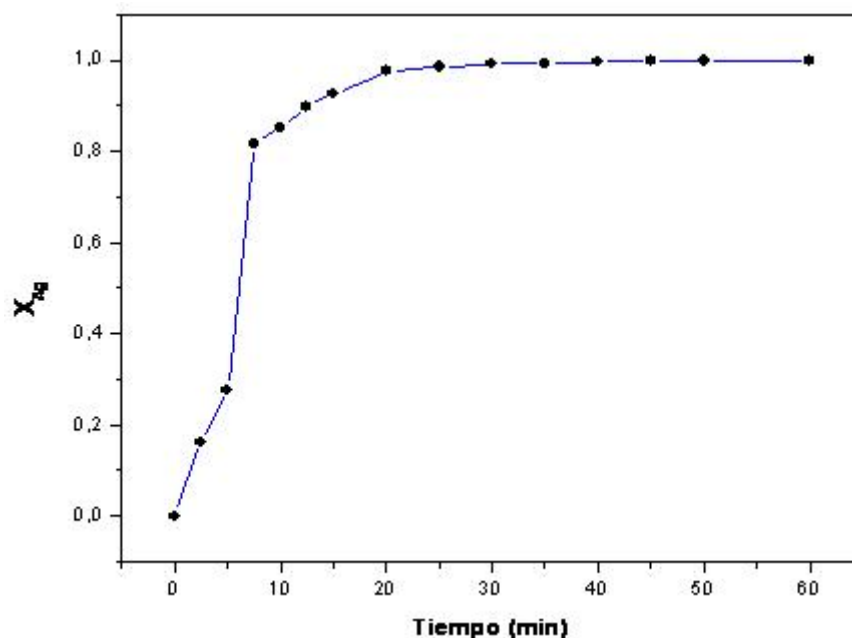


Figura 3.23 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de hidrosulfito de sodio** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 19.2 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

En la figura 3.24 se muestra la conversión de plata en función del tiempo para todas concentraciones de hidrosulfito estudiadas. En la figura se presentan tiempos de hasta 60 minutos, debido a que es en este tiempo donde sucede la máxima precipitación de plata; observando, un aumento considerable en la velocidad de precipitación de plata conforme se incrementa la concentración de hidrosulfito. Por otra parte cuando la concentración de hidrosulfito es muy baja (2.4 g L^{-1}), la velocidad y la conversión X_{Ag} son bajas. Para recuperaciones superiores a 2.4 g L^{-1} se obtienen recuperaciones de $X_{\text{Ag}} = 1.0$, dejando en sus líquidos residuales concentraciones de plata inferiores a 5 mg L^{-1}

Para calcular el orden de reacción frente a la concentración de hidrosulfito en el proceso de precipitación de plata y en las condiciones de trabajo preestablecidas, se encuentra la dependencia lineal del logaritmo de k_{exp} respecto al logaritmo de las concentraciones de hidrosulfito. En la tabla 3.24 y en la figura 3.25 se representa en forma logarítmica la dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, el orden de reacción se determina mediante regresión lineal graficando los valores en forma logarítmica, obteniendo una línea recta de pendiente n , obteniéndose finalmente un valor de $n = 0.44$ indicativo del carácter reductor del hidrosulfito.

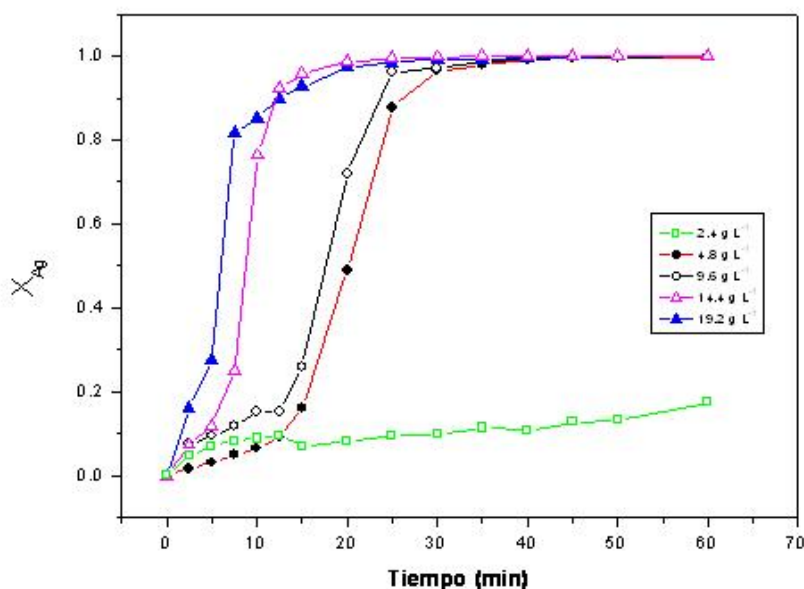
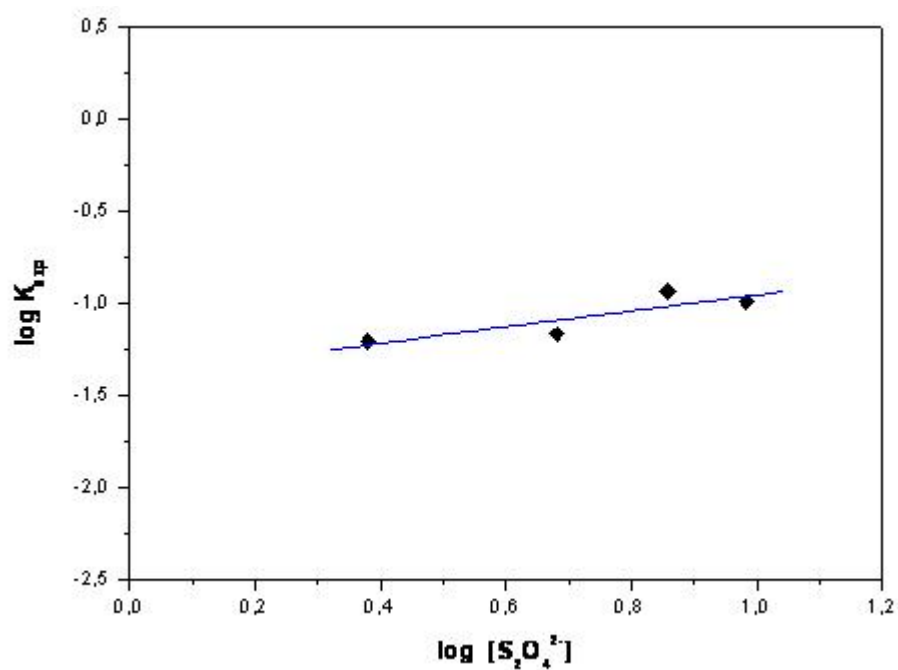


Figura 3.24 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la concentración de hidrosulfito**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.24 Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

| $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ g L^{-1} | k_{exp} min^{-1} | $\log k_{\text{exp}}$ | $\log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ |
|--|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 2.4 | 0.00328 | -2.4841 | 0.3802 |
| 4.8 | 0.0624 | -1.2048 | 0.6812 |
| 9.6 | 0.06827 | -1.1657 | 0.9822 |
| 14.4 | 0.11699 | -0.9318 | 1.1583 |
| 19.2 | 0.10256 | -0.9890 | 1.2833 |

Figura 3.25 Dependencia de k_{exp} frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.Orden de reacción $n = 0.44$

3.3.4.- EFECTO VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos a diferentes velocidades de agitación, manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.25:

Tabla 3.25 condiciones experimentales

| PARÁMETRO | CONDICIONES EXPERIMENTALES | | |
|------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| variable | Velocidad de agitación | min ⁻¹ | 100, 200, 400 y 600 |
| constantes | Temperatura | °C | 25 |
| | pH | | 6 |
| | Hidrosulfito de sodio | g L ⁻¹ | 4.8 |
| | Tiosulfato de sodio | g L ⁻¹ | 18.7 |
| | Volumen de solución | mL | 500 |
| | Plata | g L ⁻¹ | 1 |

Para todos los experimentos el pH se mantuvo constante, adicionando al reactor una solución previamente preparada de NaOH al 0.5 M. El desarrollo de la reacción se evaluó por un análisis cuantitativo de plata para los distintos tiempos establecidos, los cuales fueron los mismos para todos los experimentos.

Los resultados que se obtuvieron en los experimentos para las diferentes velocidades de agitación ensayadas, se muestran en las tablas 3.26 a la 3.29, en donde se especifica el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación grafica de los valores obtenidos en los experimentos, se muestran en las figuras 3.26 a la 3.29.

Para cada uno de los experimentos, podemos observar las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de plata. La primera etapa muestra el período de inducción, posteriormente observamos una etapa de precipitación progresiva y posteriormente la etapa de estabilización.

Durante la inducción no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambios significantes.

En la segunda etapa se observa un aumento considerable durante la velocidad de precipitación de plata, la cual se continua linealmente hasta alcanzar un valor $X_{Ag} = 1$.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) para cada uno de los experimentos analizados.

La constante experimental fue calculada mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo y la conversión de plata, con lo que la pendiente de la línea recta resultante representa precisamente a la K_{exp} .

Así, para velocidades de agitación de 100 min^{-1} se alcanzan velocidades de $0,0441 \text{ min}^{-1}$, la cual aumenta ligeramente a $0,06591 \text{ min}^{-1}$ para la máxima velocidad de agitación estudiada de 600 min^{-1} .

Es importante señalar que para todas las velocidades de agitación experimentadas se tienen recuperaciones superiores al 99%, dejando en los líquidos residuales concentraciones de plata inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente (5 mg L^{-1}).

Tabla 3.26 Precipitación de plata. **Efecto de la velocidad de agitación**
 100 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 ml

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1128 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1104 | 24 | 0.0212766 |
| 5 | 1084 | 44 | 0.03900709 |
| 7.5 | 1080 | 48 | 0.04255319 |
| 10 | 1070 | 58 | 0.05141844 |
| 12.5 | 1050 | 78 | 0.06914894 |
| 15 | 1020 | 108 | 0.09574468 |
| 20 | 963 | 165 | 0.1462766 |
| 25 | 830 | 298 | 0.2641844 |
| 30 | 542 | 586 | 0.51950355 |
| 35 | 230 | 898 | 0.79609929 |
| 40 | 123 | 1005 | 0.89095745 |
| 45 | 64 | 1064 | 0.94326241 |
| 50 | 10 | 1118 | 0.99113475 |
| 60 | 4 | 1124 | 0.9964539 |

$$K_{\text{exp}} = 0.05353 \text{ min}^{-1}$$

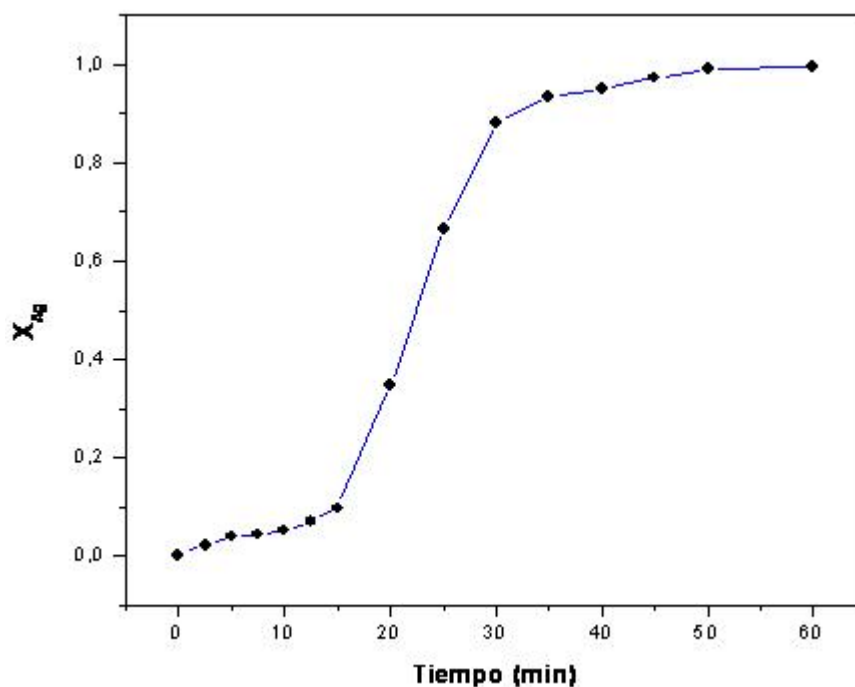


Figura 3.26 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la velocidad de agitación** 100 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.27 Precipitación de plata. **Efecto de la velocidad de agitación**
 200 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 ml

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} "(ppm)" | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1130 | 15 | 0.01310044 |
| 5 | 1128 | 17 | 0.01484716 |
| 7.5 | 1125 | 20 | 0.01746725 |
| 10 | 1123 | 22 | 0.01921397 |
| 12.5 | 1018 | 127 | 0.11091703 |
| 15 | 1009 | 136 | 0.11877729 |
| 20 | 837 | 308 | 0.26899563 |
| 25 | 595 | 550 | 0.48034934 |
| 30 | 270 | 875 | 0.76419214 |
| 35 | 78 | 1067 | 0.93187773 |
| 40 | 28 | 1117 | 0.97554585 |
| 45 | 15 | 1130 | 0.98689956 |
| 50 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 60 | 3 | 1142 | 0.99737991 |

$$K_{\text{exp}} = 0.05395 \text{ min}^{-1}$$

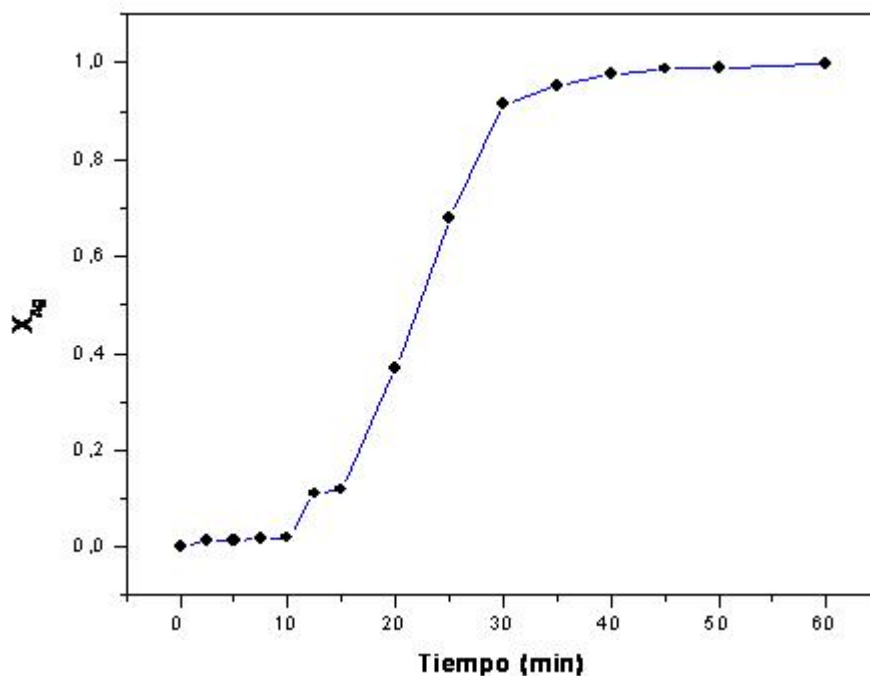


Figura 3.27 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la velocidad de agitación** 200 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 25°C , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.28 Precipitación de plata. **Efecto de la velocidad de agitación**
 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | $[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm) | $[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)” | $X_{[\text{Ag}]}$ |
|--------------|---|--|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1127 | 18 | 0.01572052 |
| 5 | 1110 | 35 | 0.03056769 |
| 7.5 | 1090 | 55 | 0.04803493 |
| 10 | 1070 | 75 | 0.06550218 |
| 12.5 | 1042 | 103 | 0.08995633 |
| 15 | 960 | 185 | 0.16157205 |
| 20 | 586 | 559 | 0.48820961 |
| 25 | 140 | 1005 | 0.87772926 |
| 30 | 40 | 1105 | 0.9650655 |
| 35 | 24 | 1121 | 0.9790393 |
| 40 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 45 | 6.3 | 1138.7 | 0.99449782 |
| 50 | 3.4 | 1141.6 | 0.99703057 |
| 60 | 1.75 | 1143.25 | 0.99847162 |

$$K_{\text{exp}} = 0.0624 \text{ min}^{-1}$$

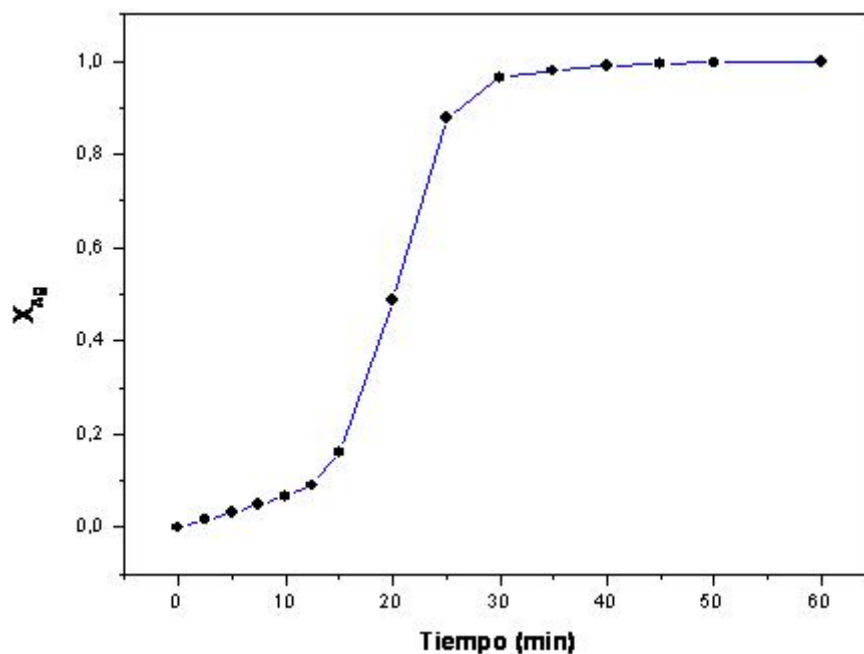


Figura 3.28 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de las velocidad de agitación 400 min^{-1}** , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.29 Precipitación de plata. **Efecto de la velocidad de agitación**
 600 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1103 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1088 | 15 | 0.01359927 |
| 5 | 1088 | 15 | 0.01359927 |
| 7.5 | 1088 | 15 | 0.01359927 |
| 10 | 1088 | 15 | 0.01359927 |
| 12.5 | 1060 | 43 | 0.03898459 |
| 15 | 1018 | 85 | 0.07706256 |
| 20 | 885 | 218 | 0.19764279 |
| 25 | 223 | 880 | 0.79782412 |
| 30 | 27 | 1076 | 0.97552131 |
| 35 | 16 | 1087 | 0.98549411 |
| 40 | 5 | 1098 | 0.99546691 |
| 45 | 5 | 1098 | 0.99546691 |
| 50 | 2 | 1101 | 0.99818676 |
| 60 | 1 | 1102 | 0.99909338 |

$$K_{\text{exp}} = 0.06591 \text{ min}^{-1}$$

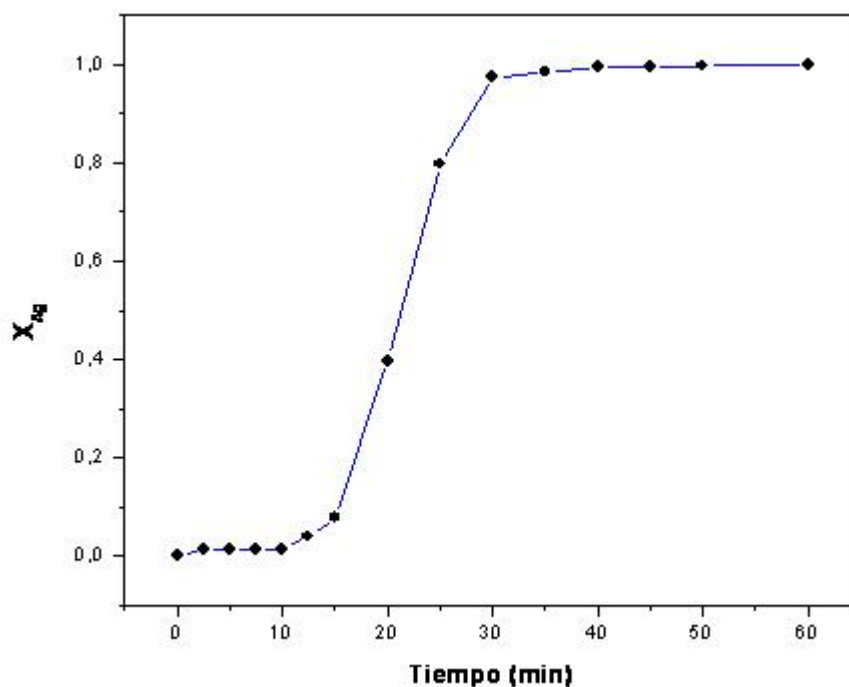


Figura 3.29 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la velocidad de agitación** 600 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

En la figura 3.30 se muestra la conversión de plata en función del tiempo para todas las velocidades de agitación experimentadas; se representa tiempos de hasta 60 minutos, debido a que es en este intervalo donde sucede la máxima precipitación de plata. En dicha figura se observa que no existe dependencia de la velocidad de precipitación al variar la velocidad de agitación, es decir, la velocidad de precipitación de plata es independiente de la velocidad de agitación, lo que sugiere suponer que la reacción de precipitación del metal precioso esta controlada por un proceso de control químico, caracterizado por la no dependencia de las variables hidrodinámicas, como es el caso de la agitación.

En la tabla 3.30 y en la figura 3.31 se representa la constante experimental de velocidad en función de la velocidad de agitación para 100 min^{-1} , 200 min^{-1} , 400 min^{-1} y 600 min^{-1} , donde se ratifica la independencia existente entre velocidad de agitación y velocidad de precipitación.

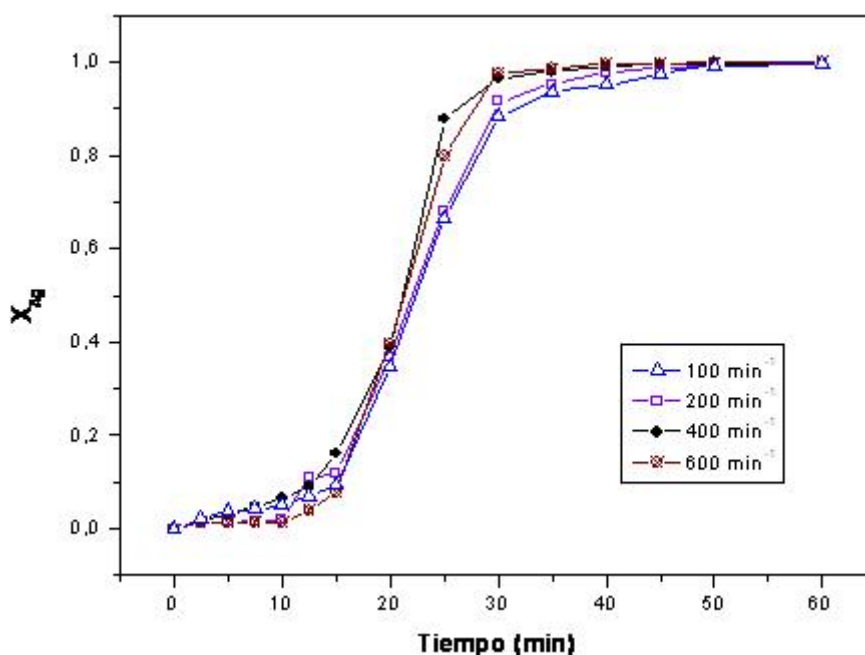
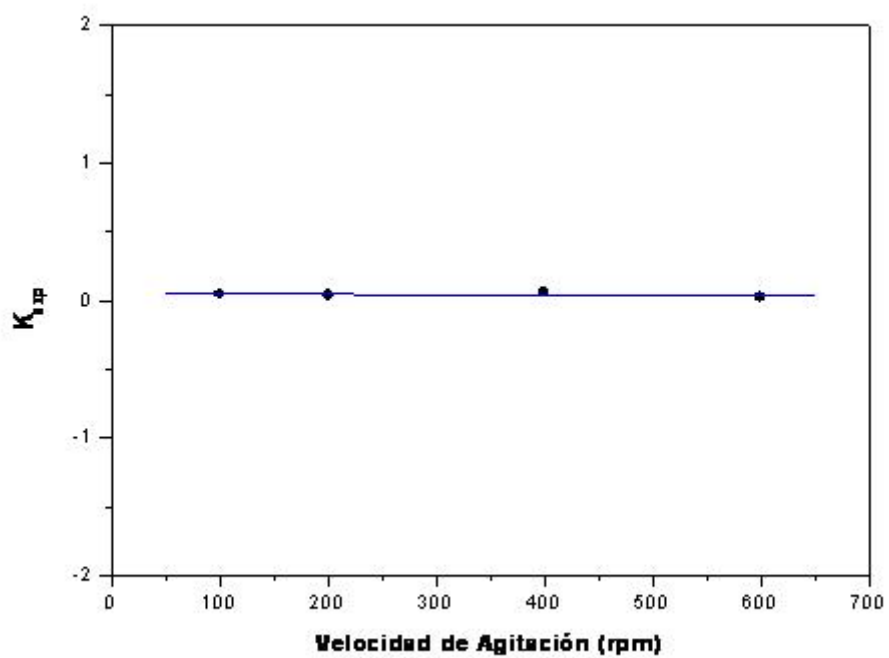


Figura 3.30 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto velocidad de agitación**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.30 Dependencia de k_{exp} frente a la velocidad de agitación

| [min ⁻¹] | k_{exp} | log k_{exp} |
|----------------------|-----------|---------------|
| 100 | 0.05353 | -1.2714 |
| 200 | 0.05395 | -1.2680 |
| 400 | 0.0624 | -1.2048 |
| 600 | 0.06591 | -1.1810 |

Figura 3.31 Dependencia de k_{exp} frente a la velocidad de agitación.

3.4.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos variando la temperatura, mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.31:

Tabla 3.31 condiciones experimentales

| PARÁMETRO | CONDICIONES EXPERIMENTALES | | |
|------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| variable | Temperatura | °C | 15, 25, 30, 35, 40 |
| constantes | Velocidad de agitación | min ⁻¹ | 100, 200, 400 y 600 |
| | pH | | 6 |
| | Hidrosulfito de sodio | g L ⁻¹ | 4.8 |
| | Tiosulfato de sodio | g L ⁻¹ | 18.7 |
| | Volumen de solución | mL | 500 |
| | Plata | g L ⁻¹ | 1 |

El pH se mantuvo constante durante toda la reacción de precipitación, adicionando al reactor una solución previamente preparada de NaOH al 0,5 M. El desarrollo de la reacción se evaluó por un análisis cuantitativo de plata para los distintos tiempos previamente establecidos, los cuales fueron los mismos para todos los experimentos.

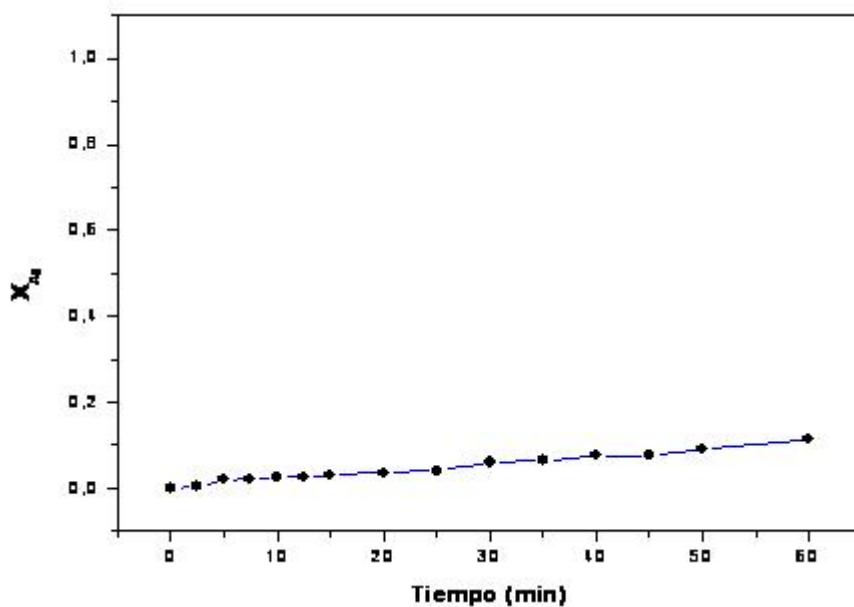
Los resultados experimentales para las diferentes temperaturas ensayadas se muestran en la tabla 3.32 a la 3.36, en donde se especifica el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación gráfica de los valores obtenidos en los experimentos, se muestran en las figuras 3.32 a la 3.36.

Tabla 3.32 Precipitación de plata. **Efecto de la temperatura 15°C**

400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1155 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1150 | 5 | 0.004329 |
| 5 | 1133 | 22 | 0.01904762 |
| 7.5 | 1130 | 25 | 0.02164502 |
| 10 | 1125 | 30 | 0.02597403 |
| 12.5 | 1125 | 30 | 0.02597403 |
| 15 | 1120 | 35 | 0.03030303 |
| 20 | 1113 | 42 | 0.03636364 |
| 25 | 1108 | 47 | 0.04069264 |
| 30 | 1098 | 57 | 0.06060606 |
| 35 | 1085 | 70 | 0.06493506 |
| 40 | 1080 | 75 | 0.07532468 |
| 45 | 1068 | 87 | 0.07532468 |
| 50 | 1050 | 100 | 0.09090909 |
| 60 | 1023 | 132 | 0.11428571 |

$$K_{\text{exp}} = 0.00175 \text{ min}^{-1}$$

Figura 3.32 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la temperatura 15**

°C, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} ; $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.33 Precipitación de plata. **Efecto de la temperatura 25°C**
 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} "(ppm)" | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1145 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1127 | 18 | 0.01572052 |
| 5 | 1110 | 35 | 0.03056769 |
| 7.5 | 1090 | 55 | 0.04803493 |
| 10 | 1070 | 75 | 0.06550218 |
| 12.5 | 1042 | 103 | 0.08995633 |
| 15 | 960 | 185 | 0.16157205 |
| 20 | 586 | 559 | 0.48820961 |
| 25 | 140 | 1005 | 0.87772926 |
| 30 | 40 | 1105 | 0.9650655 |
| 35 | 24 | 1121 | 0.9790393 |
| 40 | 12 | 1133 | 0.98951965 |
| 45 | 6.3 | 1138.7 | 0.99449782 |
| 50 | 3.4 | 1141.6 | 0.99703057 |
| 60 | 1.75 | 1143.25 | 0.99847162 |

$$K_{\text{exp}} = 0.0624 \text{ min}^{-1}$$

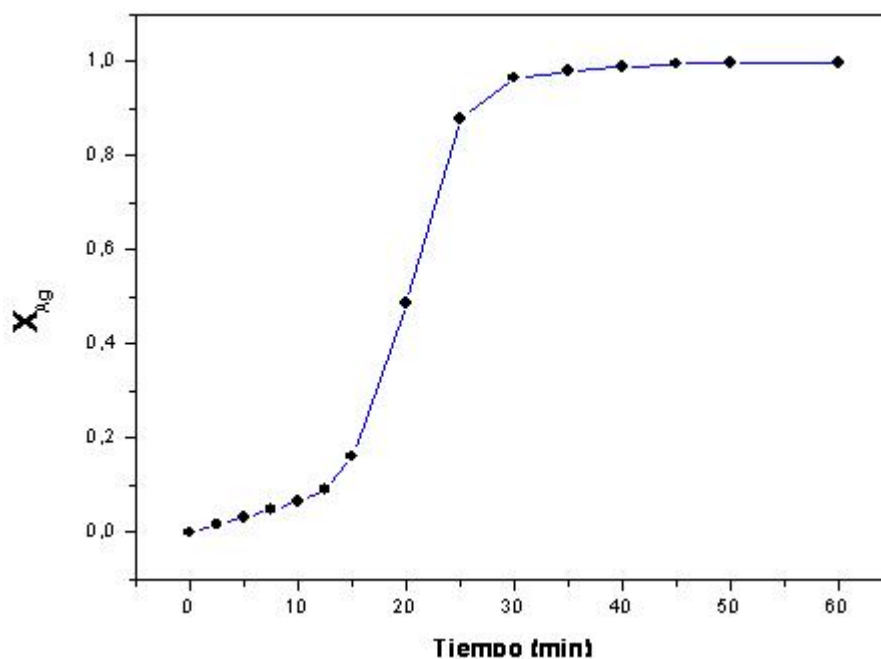


Figura 3.33 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la temperatura 25°C**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.34 Precipitación de plata. **Efecto de la temperatura 30°C**
 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1173 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 1140 | 33 | 0.02813299 |
| 5 | 1078 | 95 | 0.08098892 |
| 7.5 | 905 | 268 | 0.228474 |
| 10 | 613 | 560 | 0.47740835 |
| 12.5 | 58 | 1115 | 0.95055413 |
| 15 | 32 | 1141 | 0.97271952 |
| 20 | 9 | 1164 | 0.99232737 |
| 25 | 5 | 1168 | 0.99573743 |
| 30 | 3 | 1170 | 0.99829497 |
| 35 | 2 | 1171 | 0.99914749 |
| 40 | 1 | 1172 | 0.99914749 |
| 45 | 1 | 1172 | 0.99914749 |
| 50 | 0.9 | 1172.1 | 0.99923274 |
| 60 | 0.8 | 1172.2 | 0.99931799 |

$$K_{\text{exp}} = 0.11431 \text{ min}^{-1}$$

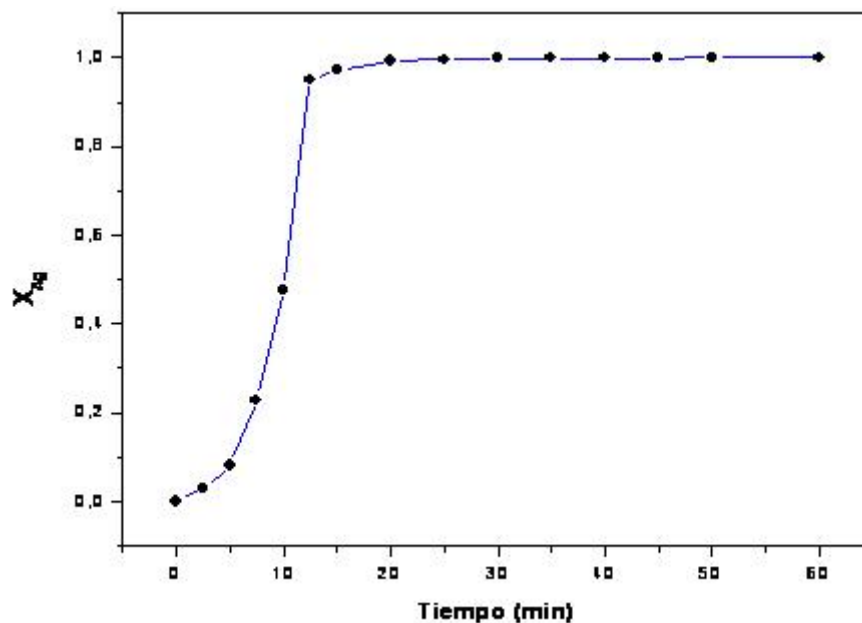


Figura 3.34 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la temperatura 30°C**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} ; $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.35 Precipitación de plata. **Efecto de la temperatura 35°C**
 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} "(ppm)" | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1155 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 223 | 932 | 0.80692641 |
| 5 | 93 | 1062 | 0.91948052 |
| 7.5 | 46 | 1109 | 0.96017316 |
| 10 | 19 | 1136 | 0.98354978 |
| 12.5 | 14 | 1141 | 0.98787879 |
| 15 | 8 | 1147 | 0.99307359 |
| 20 | 8 | 1147 | 0.99307359 |
| 25 | 4 | 1151 | 0.9965368 |
| 30 | 4 | 1151 | 0.9965368 |
| 35 | 2 | 1153 | 0.9982684 |
| 40 | 1 | 1154 | 0.9991342 |
| 45 | 1 | 1154 | 0.9991342 |
| 50 | 0.4 | 1154.6 | 0.99965368 |
| 60 | 0.2 | 1154.8 | 0.99982684 |

$$K_{\text{exp}} = 0.1839 \text{ min}^{-1}$$

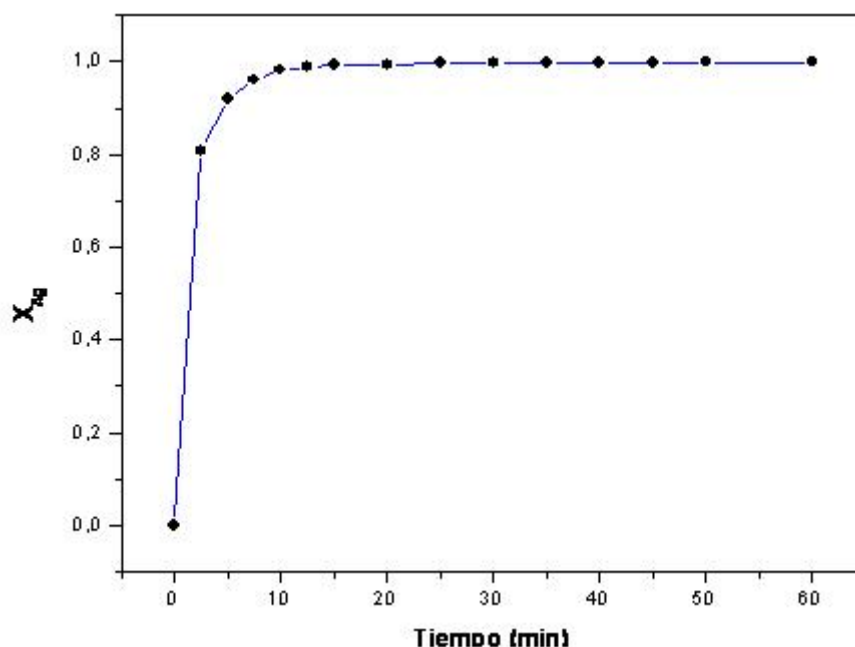


Figura 3.35 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la temperatura 35°C**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} , $\text{pH} = 6.0$, vol. sol. 500 mL

Tabla 3.36 Precipitación de plata. **Efecto de la temperatura 45°C**
 400 min^{-1} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$; pH = 6.0, 500 mL

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] _{solución} (ppm) | [Ag] _{precipitada} “(ppm)” | X _[Ag] |
|--------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| 0 | 1095 | 0.000 | 0 |
| 2.5 | 173 | 922 | 0.84200913 |
| 5 | 148 | 947 | 0.86484018 |
| 7.5 | 104 | 991 | 0.90502283 |
| 10 | 59 | 1036 | 0.94611872 |
| 12.5 | 26 | 1069 | 0.97625571 |
| 15 | 15 | 1080 | 0.98630137 |
| 20 | 6 | 1089 | 0.99452055 |
| 25 | 5 | 1090 | 0.99543379 |
| 30 | 3 | 1092 | 0.99726027 |
| 35 | 2 | 1093 | 0.99817352 |
| 40 | 1 | 1094 | 0.99908676 |
| 45 | 1 | 1094 | 0.99908676 |
| 50 | 2 | 1093 | 0.99817352 |
| 60 | 2 | 1093 | 0.99817352 |

$$K_{\text{exp}} = 0.1729 \text{ min}^{-1}$$

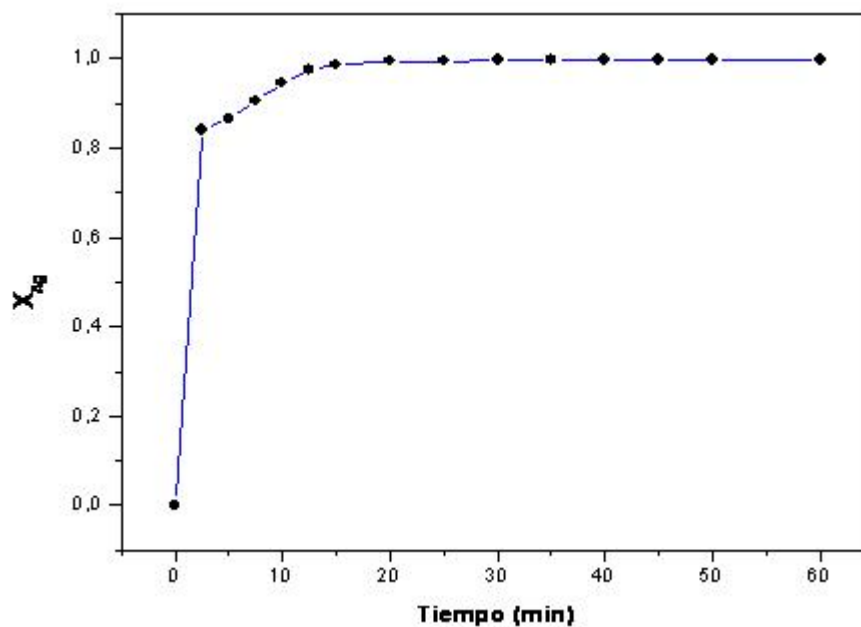


Figura 3.36 Fracción de plata precipitada en función del tiempo. **Efecto de la temperatura 45°C**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, 400 min^{-1} ; pH = 6.0, 500 mL

En las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema es el mejor indicativo para comprobar si una reacción esta controlada químicamente o por difusión. La energía de activación es fácilmente calculada de acuerdo a la expresión (3.1):

$$\ln K = \ln K_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (3.1)$$

La representación gráfica de los valores de $\ln K$ frente $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es $(-E_a/R)$. Esto permite calcular la energía de activación del proceso al determinar previamente las constantes experimentales (K_{exp}) de velocidad a diferentes temperaturas. En el caso del estudio de la cinética de precipitación, se represento primero gráficamente el factor de conversión $[X_{Ag}]$ precipitada frente al tiempo, para las distintas temperaturas de trabajo, obteniéndose líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo (zona de conversión progresiva). La pendiente de las rectas representa una K_{exp} para cada temperatura de trabajo, de tal manera que representando posteriormente, el logaritmo neperiano de las K_{exp} frente $1000/T$, se obtiene una recta de pendiente negativa, que permite calcular la energía de activación del proceso, como se menciono anteriormente.

En la figura 3.37, se muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de precipitación de plata, observando que la velocidad de reacción se incrementa al aumentar la temperatura.

En la tabla 3.37 se presenta el valor de $\ln K_{exp}$ al variar la temperatura.

La representación grafica del logaritmo neperiano de K_{exp} frente a $1000/T$ se muestra en la figura 3.38, puede observarse que se obtiene una pendiente negativa que nos permite calcular la energía de activación según Arrhenius S., siendo en este caso $E_a=81.2 \text{ KJ mol}^{-1}$. Este valor confirma que la etapa controlante de la velocidad de precipitación de plata en el sistema $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$ es la propia reacción química.

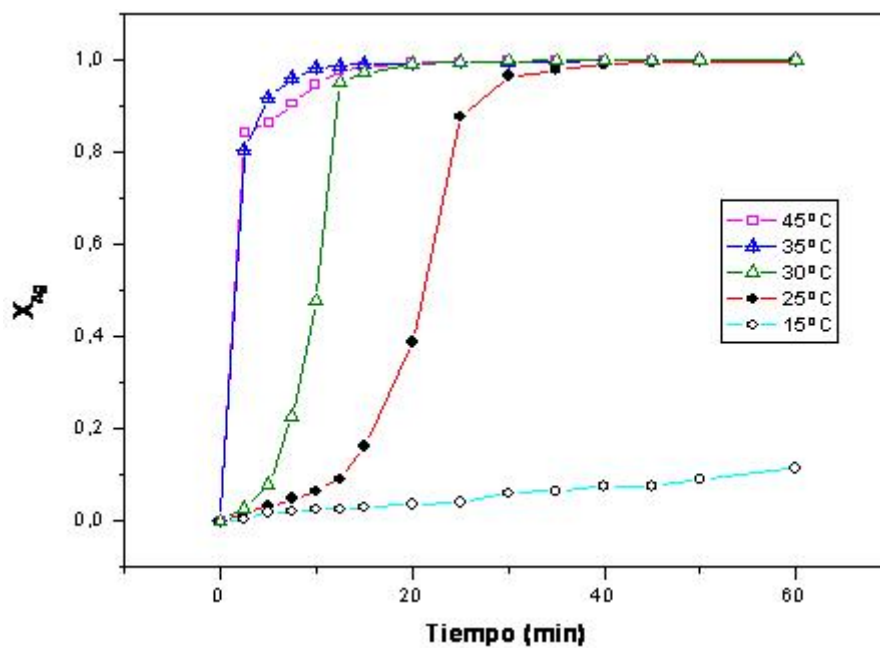
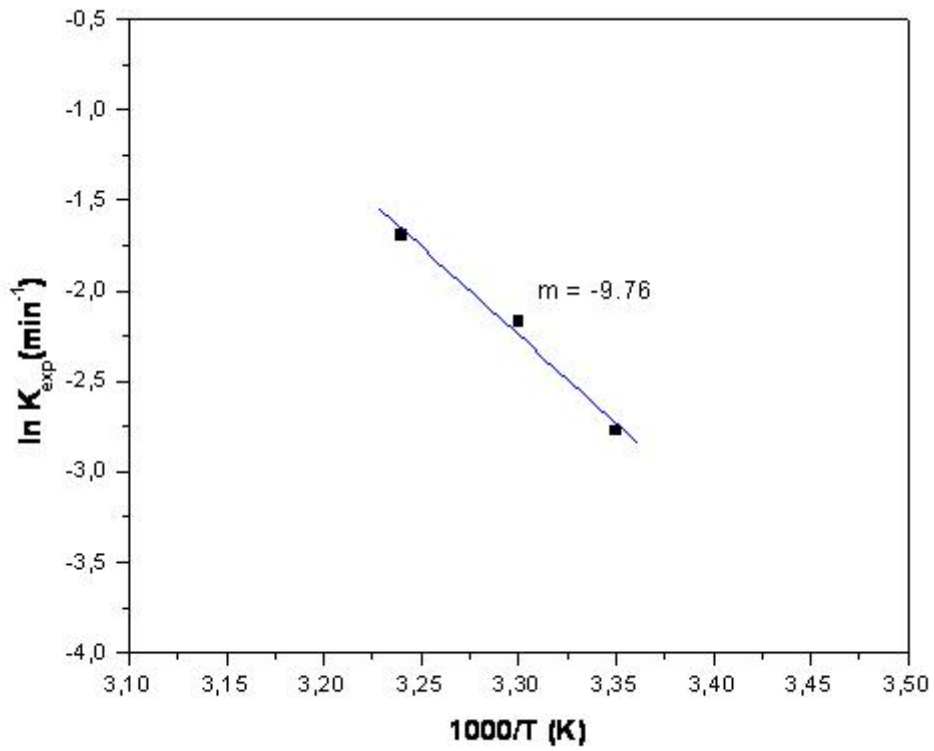


Figura 3.37 Fracción de plata precipitada en función de la temperatura
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 400 min^{-1}

Tabla 3.37 Dependencia de k_{exp} frente a la temperatura

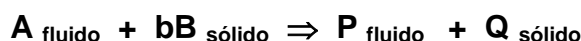
| K_{exp} | $\text{Ln } K_{\text{exp}}$ | T | $1000/T$ (K) |
|------------------|-----------------------------|-----|--------------|
| 0.0624 | -2.774 | 298 | 3.35 |
| 0.11431 | -2.168 | 303 | 3.30 |
| 0.1839 | -1.693 | 308 | 3.24 |

Figura 3.38 Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- 1.- Bajo ciertas condiciones experimentales de recuperación de plata en el sistema $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$ tales como: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 4.8 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 18.7 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, velocidad agitación= 400 min^{-1} , $[\text{Ag}] = 1 \text{ g/L}$, volumen de solución = 500 mL. Temp. $25 \text{ }^\circ\text{C}$; se alcanzo una recuperación de plata mayor al 99.9%, cumpliendo con las normas Internacionales del medio ambiente, es decir, dejando índices de plata en los efluentes, así tratados, menores a las 5 mL^{-1} .
- 2.- La estequiometría de la reacción de precipitación de plata, en el sistema estudiado, puede representarse por la siguiente ecuación:



- 3.- La reacción de precipitación de plata en el sistema $\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en las condiciones experimentales estudiadas se observo que se caracteriza por la obtención de curvas tipo "S", presentando un período de inducción, una zona de conversión progresiva y una zona de estabilización.
- 4.- Durante el período de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución no sufre cambios. La etapa de precipitación progresiva aparece después del período de inducción, en donde aumenta linealmente la velocidad de precipitación de plata. La zona de estabilización indica la máxima recuperación de plata y donde la conversión del metal es aproximadamente igual a 1.
- 5.- Mediante la caracterización por MEB, del producto precipitado, se confirmo que el mismo se trata de un elemento metálico (plata), como una especie presente, depositándose inicialmente en las paredes del reactor y posteriormente depositándose en el seno de la solución, en ambos casos la morfología se

caracteriza por la obtención de agregados cristalinos y plata de tipo esferoidal y con tamaños de partícula menores a $0.5 \mu\text{m}$

- 6.- El orden de reacción respecto a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es de $n = -0.68787$. El signo negativo indica la naturaleza del tiosulfato como agente complejante. Así, para concentraciones de 4.66 g L^{-1} de tiosulfato se alcanzan velocidades de 0.17212 min^{-1} , la cual disminuye hasta 0.00637 min^{-1} para la máxima concentración utilizada en este estudio, que fue de 78.4 g L^{-1} de tiosulfato. Es importante señalar que para las concentraciones de tiosulfato superiores a 56.1 g L^{-1} , se tienen recuperaciones inferiores al 50%. Por otro lado, para concentraciones de tiosulfato inferiores a 37.4 g L^{-1} , se tienen recuperaciones superiores al 99%.
- 7.- El pH no presentó efecto sobre la velocidad de precipitación de plata en el sistema estudiado, presentando este un orden de reacción de $n=0$, por lo que podemos decir que la variación de pH sobre la velocidad de precipitación no presenta ningún efecto sobre la velocidad de precipitación de plata.
- 8.- El orden de reacción con respecto a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, es de $n = 0.43907$, indicando el carácter reductor del hidrosulfito. Se observó un aumento considerable en la velocidad de precipitación de plata conforme incrementa la concentración de hidrosulfito de sodio; de tal manera que para concentraciones de 2.4 g L^{-1} se tienen recuperaciones del 17%, mientras que para concentraciones superiores o iguales a 4.4 g L^{-1} se alcanzan recuperaciones superiores a 99%.
- 9.- Se observó que no existe influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de plata lo que indica que la velocidad global de la reacción de precipitación de plata es independiente de la velocidad de agitación.
- 10.- Al incrementar la temperatura, se observa que la velocidad de reacción se incrementa notablemente. La energía de activación, fue calculada, según Arrhenius S., siendo esta de 81.2 kJmol^{-1} . Este valor indica que la etapa controlante de la velocidad de reacción, es la propia reacción química.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Cristóbal J. C; Comisión Chilena. **Institute Silver**. Vol. 71 pp8 a 15 (2006).
- 2) Consejo de Recursos Minerales, **Panorama Minero de Investigación y Conocimiento de Recursos Minerales y Patrimonio Minero**, Publicación Diciembre del 2005.
- 3) Kimbrough D.E; Wong W. P; Kim J. **A critical review of photogaphic and radiographic silver recycling**. *Journal of solid waste technology and management*, vol 23, pp 197 – 207, (1996).
- 4) LeBlanc G.A. **The influence of speciation on the toxicity of silver to fathead minnow (pimephales, promelas)**. *Enviromental toxicology and chemistry*, Num. 3, pp 37 – 46, (1994).
- 5) **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Executive Editor Wolfgang Gerhartz, vol A24, pp 114 –136. (1993). *Silver, silver compounds, and silver alloys*, sixth edition, vol 32, pp 585 – 663, (2003).
- 6) Guenter K. **Silver recycling from photographic solutions: review of the methods**. *Chemical Labor Betr*, vol 32 (2), pp 40 – 48, (1981).
- 7) Espiell F; Núñez C. y Roca A. **Nuevo procedimiento para la recuperación de la plata y del soporte plástico a partir de materiales sólidos fotográficos**. *Informe del Departament d'Enginyeria Química i Metal.lúrgia, Fac. Química*. Universitat de Barcelona. (1987).
- 8) Clelland J. R. **Silver recovery and polyester recycling from photographic film scrap**. *Res. Discl*. England. vol 201, pp 21 – 28, (1981).
- 9) Craig T; Boyd W. **Treatment of x-ray film to recover the plastic film and silver therefrom**. *Brit. U.K. Patente* GB 2,131,008, 3 pp, (1984).

- 10) Kenneth M. **Method and apparatus for recovering silver and plastic from used film.** *United States of America. Patente US 4,392,889*, 10 pp, (1985).
- 11) Nojima S; Oku N. **Recovery of silver from photographic film by microorganisms.** *Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 72,139*, 5 pp, (1981).
- 12) Kasahara Y. **Recovery of silver from scrap photographic films.** *Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 13,446*, 2 pp, (1981).
- 13) Viñals J; Roca A; Cruells M; Casado J; Juan E. **Recovery of precious metals from scrap metals, by-products, concentrates or minerals using oxygen and ozone as leaching agents.** *Informe del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, Fac. Química. Universitat de Barcelona.* (2002).
- 14) Rivera I; Patiño F; Cruells M; Roca A. y Viñals J; **Precipitación de Plata de Efluentes Electrolíticos.** *Revista de Metalurgia. Rev. Metal, Madrid, España. Volumen 40*, pp 369-373. (2004).
- 15) **Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.** Edited by Grayson, M; Wiley – Interscience, New York, vol 22, pp 163 –195. (1997).
- 16) Langford M. **Basic Photography.** ISBN 84 - 282 - 0900 – 6, Omega, pp 240 – 252 (1999).
- 17) Lamisse M.G. **Metal recovery process.** *Res. Discl. England. vol 201*, pp 3 – 20, (1981).
- 18) Lamisse M.G. **Metal recovery.** *Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl. 27,769*, 22 pp, (1981).
- 19) Machida K. **Recovery of silver in spent photographic bleaching – fixing solution.** *Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 131,141*, 3 pp, (1981).

- 20) King J. **Silver removal apparatus and method.** *United States of America. Patente* US 4,331,473, 6 pp, (1984).
- 21) Bogdan L.C; Galea B; Duschka E; Voilean T. **Silver recovery from spent fixing solution in photography.** *Rom. Patente* RO 88164, 2 pp, (1995).
- 22) Grau J; Bisang M. **Silver electrodeposition from photographic processing solutions.** *Journal of chemical technology and biotechnology*, vol 53, pp 105 – 110, (1992).
- 23) Sathaiyan N; Adaikkalam P. **Electrolytic recovery of silver from bleach fixing solutions.** *Journal of chemical technology and biotechnology*, vol 53, pp 121 – 130, (1992).
- 24) Fyson J.R. **Method electrolytic for treating waste effluent from photographic processing.** *Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl.* EP 787, 689, 14 pp, (1997).
- 25) Lacoste G; Olive H. **Electrolytic recovery of metals from aqueous solutions using a porous electrode.** *Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl.* 37,325, 20 pp, (1982).
- 26) Kashina T; Ivanitskii N. **Optimum conditions for the electrolytic recovery of silver.** *Poligrافيya*, vol 12, pp 29 –34, (1983).
- 27) Peresyapkina G; Sidnin A; Sheberstov V. **Electrolytic recovery of silver from fixing solutions.** *Poligrافيya*, vol 9, pp 23 –32, (1983).
- 28) Goshima N; Koboshi S. **Method for recovering silver from photographic processing solution by electrolysis.** *Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* JP 03157643, 13 pp, (1991).
- 29) Jeyaseelan S. **Clean technology for treatment of photographic wastes and silver recovery.** *Environmental Monitoring and Assessment*, Netherlands, vol 44, pp 219 – 229, (1997).

-
- 30) Foster D.G; Jorne J. **Silver electrodeposition from sodium and ammonium thiosulfate solutions.** *Meeting of the Electrochemical Society, USA*, vol 573, pp 316 – 322, (1998).
- 31) Cooley A. **The effect of the chemical components of fixer on electrolytic silver recovery.** *Journal of Imaging Technology, USA*, vol 12 (6), pp 316 – 322, (1998).
- 32) Dartnell N.J; Rider C.B. **Electrolytic recovery of metal from solution.** *United States of America. Patente.* Eur. Pat. Appl. EP 972, 858, 14 pp, (2000).
- 33) Dartnell N.J; Rider C.B. **Recovery of metal from solution.** *United States of America. Patente* US 2001040101, 17 pp, (2001).
- 34) Chatelut M; Gobert E; Vittori O. **Silver electrowinning from photographic fixing solutions using zirconium cathode.** *Hydrometallurgy*, vol 54 (2), pp 79 – 90, (2000).
- 35) Sathaiyan N; Pandiammal M; Vicent S; Adaikkalam P. **Cost effective potentiostatic control unit for recovery of silver from photographic fixer solution.** *Electrochemistry Journal*, vol 18 (7), pp 333 – 336, (2002).
- 36) Cooley A. **Ion – exchange silver recovery for process EP – 2 with nonregenerated bleach – fix.** *Journal applied photographic engineering*, vol 7 (4), pp 106 – 110, (1981).
- 37) Miyoshi O. **Recovery of silver.** *Japan. Patente* Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80, 161,034, 6 pp, (1980).
- 38) Wilhelm E; Hofmann H; Kloeppel J. **Apparatus for recovering silver from photographic wash solutions.** *Germany. Patente* DE 3, 034, 102, 22 pp, (1982).
- 39) Betzel D. **Silver recovery from printing laboratory.** *Tekh. Kino Telev Russ*, Num.10, pp 41 – 52, (1983).

-
- 40) Atluri V; Raghavan S. **Recovery of silver from ammoniacal thiosulfate solutions by resin ion – exchange.** *Precious and rare metal technologies. Book.* Edited by Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, pp 291 – 295, (1989).
- 41) Garai T; Devay J. **Recovery of silver sodium thiosulfate and calcium sulfate from photographic and film industry wastes.** *Patente Hung.* Teljes 20,178, 10 pp, (1981).
- 42) Núñez C; Espiell F; Roca A. **Recuperación de plata de líquidos de fotografía y procedimiento pirometalúrgico para obtener plata del sulfuro de plata.** *Informe 115 - 84 del Departament d'Enginyeria Química i Metallúrgia, Fac. Química.* Universitat de Barcelona. (1984).
- 43) Friar L.B; Smith K. **Recovery of silver from photographic processor effluents.** *United States of America. Patente US 4,279,644,* 5 pp, (1984).
- 44) Galgon U; Petzold I. **Recovery of silver from enriched fixing baths.** *Germany (East), Patente DD 203, 413,* 5 pp, (1984).
- 45) Posey F; Palco A. **Recovery of silver from waste photographic fixer solutions.** *United States of America. Patente US 4,445,935,* 8 pp, (1984).
- 46) Kunda W. **Processing of photographic spent solution by chemical methods.** *Precious metals. Book.* Edited by Reese, David A. Pergamon. Toronto, Canada, pp 185 – 195, (1988).
- 47) Bonk M. **Recovery of silver from photographic fixing solution by precipitation as sulfide.** *Germany. Patente DE 3, 718, 583,* 3 pp, (1988).
- 48) Kunda W; Etsell T. **Silver recovery from spent photographic solutions.** *Canada. Patente CA 2, 033, 788,* 28 pp, (1999).
- 49) Ivanova L.S; Krichevskaya G.V; Danilenko V.G. **Recovery of silver from fixing solutions and washing water in cinematographic industries.** *Journal of Imaging Science and Technology,* Num. 39 (5), pp 210 – 216, (1999).

- 50) Rivera I. L. **Estudio Cinético de Precipitación/Lixiviación de plata en el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}-S_2O_4^{2-}$. Aplicación a Efluentes Industriales**, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química (2003).
- 51) Rivera I. L; Patiño F. C; Hernández L. C; Salinas E. R; **Recuperación de Plata de Efluentes Industriales por Precipitación Química**. XXXIX Congreso Mexicano de Química. Revista de la sociedad Química de México. Vol. 48, Num. Especial 2, pp 106. (2004).
- 52) Rivera I. L; Patiño F. C; Salinas E. R; Cardoso E. L; Hernández L. C; **Estequiometría, Termodinámica y Naturaleza de la Reacción de precipitación de Plata Contendida en Efluentes Base Tiosulfato**. XL Congreso Mexicano de Química. Revista de la sociedad Química de México. Vol. 49, Num. 4, pp 106. (2005).
- 53) Rivera I. L; Patiño F. C; Hernández L. C; Salinas E. R; **Nueva Técnica de Recuperación de Plata Contendida en Efluentes Industriales, Utilizando Hidrosulfito de Sodio**. XIV Internacional Materials Research Congress. Symposium 19 on: Process Metallurgy and Structural Metallurgy, pp 7. (2005).
- 54) Rivera I; Patiño F; Salinas E. R; Roca A. V Cruells C. M; **Estudio Cinético de la Precipitación / Lixiviación de Plata en el Sistema $O_2-S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en Efluentes industriales**. Revista de la sociedad Química de México. Vol. 49, Num. 4, pp 46-47 (2005).
- 55) Rivera I; Roca A. V; Cruells C. M; Patiño F; **Study of Silver Precipitation in Thiosulfate Solutions Using Sodium Dithionite. Application to an Industrial Effluent**. Hidrometallurgy, Elsevier Science Publishers, Amsterdam. Volumen 88, Issue 4, Pages 20-29, (2007)
- 56) Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; **Mecanismos de la Reacción de Precipitación de Plata desde Soluciones Complejadas con Cianuro**. XL Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México, Centro de

- Investigaciones en Materiales y Metalurgia; Morelia Mich. Vol. 49, pp122 (Septiembre 2005)
- 57) Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; **Cinética de reacción para la Precipitación de Ag desde soluciones complejadas base CN⁻. Aplicabilidad en Efluentes Industriales.** XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Saltillo Coahuila, Vol 1, pp 95-107. (Abril 2006)
- 58) Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; **Termodinámica y Naturaleza de la Reacción de Precipitación de Plata contenida en Efluentes Base Cianuro.** XLI Congreso Mexicano de Química. Revista Sociedad Química de México. México, D.F. Vol 50, pp 101. (Septiembre 2006).
- 59) Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; Salinas E. R; Hernández L. C; **Determinación de los Parámetros cinéticos de la Reacción de Precipitación de Plata en el Sistema Ag⁺-CN⁻-S₂O₄²⁻-O₂.** XVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Sonora, Hermosillo. Vol 2, pp 25. (Mayo 2007).
- 60) Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; **Cinética de precipitación de Ag en el sistema Ag⁺ - CN⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂.** Rev. Metalurgia, Madrid, España (enviado). (2007).
- 61) Juárez G. L. **Cinética de Precipitación de Ag y Au en los sistemas Ag⁺-CN⁻-S₂O₄²⁻-O₂ y Au⁺- S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂ aplicabilidad en efluentes industriales,** Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2007).
- 62) Kamata S. **Silver extraction for pollution control of photographic fixing solution with tetramethylthiuram disulfide.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol 69 (12), pp 3499 – 3504, (1998).
- 63) Nakamura T; Iwano H. **Self – ripening precipitation process – a linear polymeric precipitant and cross – flow microfiltration system to remove silver from photoprocessing wash water.** *Journal of Imaging Science and Technology*, Num. 39 (5), pp 419 – 424, (1999).

- 64) Viñals J. **Cinética de las reacciones heterogéneas.** En Metalurgia Extractiva, Síntesis, España, 1ª Edición, vol 1, capítulo 7, pp 169 – 198, (2000).