



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DE DIVERSOS ADITIVOS EN EL PROCESO DE
ELECTRODEPOSITO DE PLATA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA:

MARCO TULIO MÉNDEZ AGUILAR.



México, D.F. 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado designado:

Presidente: Francisco Javier Garfias y Ayala

Vocal: Francisco Javier Garfias Vásquez

Secretario: Carlos Rodríguez Rivera

1er suplente: Carlos Rosendo Arganis Juárez

2° suplente: José Hernández Espinoza

Sitio donde se desarrolló el trabajo experimental:

Facultad de Química edificio D

Laboratorio 211 de corrosión

Asesor: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

Sustentante: Marco Tulio Méndez Aguilar

Este trabajo experimental esta dedicado a mis papas, que con su ejemplo y consejo han sido los mejores maestros, padres y amigos que existen, apoyándome incondicionalmente en mis decisiones, formando gran parte de lo que soy y seré, siempre estarán presentes en cada uno de los logros que he obtenido y que obtendré .

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

A mi alma mater la UNAM por todo el conocimiento y al experiencia que me ha permitido obtener por mi paso en ella, simplemente es infinito el agradecimiento que tengo hacia la mejor institución.

A mi director de tesis, por tenerme la paciencia y confianza para realizar este desarrollo experimental.

A toda la gente del laboratorio de corrosión, profesor Carlos Rodriguez, profesor Francisco Javier, etc., por brindarme un espacio en el para poder realizar mi experimentación, así como brindarme el apoyo y asesoría técnica que en algún momento necesite

A los profesores de la facultad de química gracias a los cuales pude aprender lo que estoy seguro servirá en mi desarrollo profesional, ellos siempre se mostraron dispuestos a resolver mis dudas académicamente hablando, a los profesores Guillermo Salas y José Hernández por enseñarme a ser investigador, y al profesor Marco Aurelio Ramírez, el cual sin duda es un ejemplo en la docencia e investigación.

A mis hermanos Charo, Eriban y Gato, por estar conmigo en todos los momentos difíciles y felices de mi vida, sin su presencia no sería el mismo.

A Mariana, por ser mi compañera y mi incondicional apoyo en estos últimos y más felices meses de mi existencia te amo momi.

A mis hermanos del football americano: Buru, Quique, Pulga, López, Juárez, Popo, Tigrillo, Erick, Googie, Nacho, Burger, de la hoyá, Iván, Thalia, prisk etc., que me han enseñado infinidad de cosas pero sobretodo a ser una familia dentro y fuera de la cancha, gracias por ser un ejemplo de dedicación para lograr los objetivos.

A mis compañeros y amigos de la carrera, por su ayuda y comprensión en todos los momentos fatigantes de la desgastante carrera que decidimos estudiar, gracias por los ratos amenos de esparcimiento, Lalo, Llerri, Zucoso, Diego, Gaguaras, Abril, Pepe, chino, John, Patiño, Cuyo, Andrés, Rodrigo, Omar, etc.

A la banda dentista, jajaj aunque no los elegí, de alguna manera ya forman parte de mi (Vic, Glenda, Israel, Alejandro, etc.) gracias también por estar y ayudarme cuando los he necesitado, y sobre todo gracias por su buena vibra.

A mis tíos y familiares, (tío Felix, Vancho, Esther, Francisco, Juliana, Cano, Manuel, Jorge, Wily, etc.) los cuales también han sido un ejemplo y apoyo incondicional en mi vida.

INDICIE.

Introducción	12
Objetivos	13
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	15
1.1 Generalidades de la Plata	16
1.2 Proceso de electrodeposición de elementos metálicos	18
1.2.1 Transferencia de carga	20
1.2.2 Reacción química	20
1.2.3 Cristalización	20
1.2.4 Transporte de masa	21
1.2.4.1 Difusión	21
1.3 Agentes surfactantes o aditivos, auxiliares en el proceso de electrodeposición	23
1.3.1 Generalidades	23
1.3.2 Clasificación y tipo de aditivos	24
1.3.3 Efecto del surfactante en el proceso de electrodeposición de especies metálicas	26
1.4 Variables controlables en el proceso de electrodeposición de plata	27
1.4.1 Temperatura	27
1.4.2 Concentración de iones en el electrolito	28
1.4.3 pH del electrolito	28

1.4.4 Impurezas en el electrolito	28
1.4.5 Superficie de depósito	29
1.4.6 Tipo de ánodos	29
1.4.7 Densidad de corriente	30
1.4.8 Eficiencia de corriente	30
1.4.9 Sobrepotencial de celda	31
1.5 Generalidades de los aditivos elegidos para la investigación	31
1.5.1 Cloruro de tetra butil amonio	31
1.5.2 Dodecil sulfato de sodio	32
1.5.3 Cloruro de tetra metil amonio	33
1.5.4 Decilamina	34
1.5.5 Alcohol decílico	34
Capítulo 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
2.1 Variables del proceso	38
2.1.1 Tipo de electrodo	38
2.1.2 Densidad de corriente	38
2.1.3 Duración de las pruebas	39

2.1.4 Frecuencia de rotación del cátodo	39
2.1.5 Temperatura del proceso	40
2.2 Preparación de las soluciones	40
2.3 Aditivos utilizados (características y abreviaturas)	44
2.4 Materiales y reactivos utilizados	44
2.4.1 Materiales	45
2.4.2 Equipo electrónico, de medición, y software	45
2.4.3 Reactivos	46
2.5 Métodos de análisis	47
2.5.1 Análisis Visual	47
2.5.2 Rendimiento Farádico	48
2.5.3 Difracción de rayos X (DRX)	48
2.5.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	49
2.6 Realización de las experiencias	49
2.6.1 Fase experimental #1	49
2.6.2 Fase experimental #2	51
2.6.3 Fase experimental #3	51

2.6.4 Fase experimental # 4	51
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
3.1 Descripción del análisis de resultados	54
3.2 Resultados de la fase experimental #1	54
3.2.1 Apariencia física	55
3.2.2 Consumo de energía y rendimiento farádico	58
3.2.2.1 Potencial catódico	58
3.2.2.2 Potencial total de celda	63
3.2.3 Eficiencia de corriente	67
3.2.4 Resumen de resultados de la primera fase experimental y selección de aditivos	68
3.3 Resultados de la fase experimental # 2	70
3.3.1 Apariencia física de los productos obtenidos	70
3.3.1.1 Apariencia física con CTBA	70
3.3.1.2 Apariencia física de los productos obtenidos con alcohol decílico AD	71
3.3.2 Potencial catódico	72

3.3.2.1Potencial catódico registrado en las pruebas de CTBA	
a distintas concentraciones	72
3.3.2.2 Potencial catódico de las pruebas realizadas con AD	78
3.3.3 Potencial total de celda	84
3.3.3.1 Potencial total de celda CTBA	85
3.3.3.2 Potencial total de celda AD	87
3.3.4 Eficiencia de corriente	91
3.3.4.1 Rendimiento farádico CTBA	91
3.3.4.2 Rendimiento farádico para experiencias realizadas a diversas concentraciones de alcohol decílico	92
3.3.5 Morfología de los productos depositados	94
3.3.5.1 Cambio en la morfología del producto tras la adición de CTBA	94
3.3.5.2 Cambios morfológicos en los productos depositados con la adición al sistema de AD a distintas concentraciones	97
3.3.6 Resumen de resultados	99
3.4 Resultados de la fase experimental #3:	
experiencias realizadas con rotación del cátodo a dos distintas frecuencias	102

3.4.1 Apariencia física de los depósitos	102
3.4.2 Potencial catódico	103
3.4.3 Potencial total de celda. Pruebas realizadas con rotación del cátodo	106
3.4.4 Consumo energético y eficiencia de corriente	107
3.4.5 Cambio en la morfología de los depósitos obtenidos	108
3.4.6 Resumen de resultados, fase experimental # 3	109
3.5 Resultados de la fase experimental #4	111
3.5.1 Apariencia física de los depósitos obtenidos	112
3.5.2 Potencial catódico	113
3.5.3 Potencial total de celda, fase experimental #4	119
3.5.4 Consumo de corriente y rendimiento farádico	121
3.5.5 Morfología de los productos depositados	123
3.5.6 Direcciones preferenciales de crecimiento de los planos cristalinos	125
3.5.7 Resumen de resultados fase experimental #4	132
Capítulo 4 CONCLUSIONES	135
4.1 Apariencia física	136
4.1.1 Primera etapa experimental	136

4.1.2 Etapa experimental #2	136
4.1.3 Etapa experimental #3	137
4.1.4 Etapa experimental #4	137
4.2 Consumo de corriente	138
4.2.1 Etapa experimental #1	138
4.2.2 Etapa experimental #2	138
4.2.3 Etapa experimental #3	139
4.2.4 Etapa experimental #4	139
4.3 Eficiencia de corriente	139
4.3.1 Fase experimental #1	139
4.3.2 Fase experimental #2	140
4.3.3 Fase experimental #3	140
4.3.4 Fase experimental #4	141
4.4 Morfología de los depósitos	141
4.4.1 Fase experimental #2	141
4.4.2 Fase experimental #3	142
4.4.3 Fase experimental #4	142

4.5 Aditivos, concentración y frecuencia de rotación del cátodo que proporcionaron los mejores resultados	144
Bibliografía	146

INTRODUCCIÓN

La plata es un metal de considerable valor económico debido a sus importantes características como conductor, material fundamental en la fabricación de joyería, en la industria de la fotografía, así como desinfectante. Como México es de los principales productores del metal, es trascendente la investigación dirigida hacia la optimización de su producción.

La plata se encuentra distribuida a lo largo del territorio mexicano en distintas vetas y en la mayoría no se encuentra como metal nativo; es decir, dicho elemento se encuentra formando compuestos químicos más estables como: óxidos, sulfuros, cloruros y nitratos entre otros. Este metal está contenido en minerales en los que coexiste con otros elementos como la Galena (plomo) y la Calcopirita(cobre), a partir de los cuales, mediante procesos de extracción, concentración y separaciones pirometalúrgicas, se obtiene la plata mediante técnicas de electrodeposición.

Durante el proceso de electrodeposición de plata se presentan fenómenos que afectan la eficiencia en su obtención, tales como el crecimiento dendrítico descontrolado, una baja eficiencia de corriente, y un déficit en la calidad del producto obtenido. Se pretende disminuir este tipo de problemas mediante la utilización de aditivos o surfactantes de distinta naturaleza, con el objetivo de optimizar el proceso, comparando sus distintos efectos, en condiciones similares a las existentes en plantas metalúrgicas.

En el proceso de experimentación, se requiere analizar los efectos provocados por la adición de sustancias químicas al electrolito de trabajo, y determinar así cuál es el aditivo que satisface la optimización del proceso.

OBJETIVO

Determinar el efecto que presentó la adición de cinco distintos surfactantes de carácter iónico y no iónico, sobre el producto obtenido mediante el proceso de electrodeposición a partir de una solución de AgNO_3 .

Evaluar los mejores surfactantes a distintas concentraciones y determinar la más adecuada, con base en la optimización de las variables a medir (disminución del consumo energético, eficiencia de corriente, aspecto físico del depósito). La evaluación de los aditivos se hizo con base en las técnicas de:

-Determinación del rendimiento farádico (RF): Conforme a las leyes de Faraday, con la utilización del peso obtenido experimentalmente y con respecto al peso que se debería obtener en teoría en cada uno de los depósitos, en las condiciones de operación.

-Análisis y comparación de las curvas de potencial catódico y de celda con respecto al tiempo. Con la finalidad de medir el consumo de energía a lo largo de la experimentación, se registró el potencial tanto de celda, como catódico, cada cierto tiempo, para posteriormente comparar las curvas obtenidas y observar el cambio de comportamiento del sistema con la adición de surfactantes.

-Mediante la utilización del microscopio electrónico de barrido (MEB) fue posible obtener imágenes a gran aumento para diferenciar los cambios morfológicos que presentaron las distintas pruebas con los aditivos utilizados.

-Difracción de rayos X (DRX); mediante esta técnica fue posible determinar la dirección preferencial del crecimiento de los cristales de plata que conforman el depósito, en cada una de las experiencias.

Utilizando todos los resultados obtenidos se seleccionó el mejor aditivo, así como la concentración mínima con la cual se obtuvo la optimización del proceso.

Capitulo 1 Antecedentes

1.1 Generalidades de la plata

La plata es un metal nativo, componente de la corteza terrestre, además este elemento químico puede encontrarse formando compuestos en minerales de la corteza así como en la atmósfera, y en bajas cantidades, en algunos organismos vivos.

A temperatura ambiente, la plata se encuentra en estado sólido; presenta una densidad de 10.5 gramos por centímetro cúbico, y funde a una temperatura de 962°C. Es un metal dúctil con gran lustre e inalterable estructura cristalina cubica centrada en las caras.

La presencia de plata metálica, comúnmente se encuentra asociada a elementos como el oro, cobre, plomo y zinc, además de su existencia en casi 60 minerales entre los cuales destaca la argentita (sulfuro), la cerargyrita (cloruro), y otros sulfuros y telurios.

La producción anual minera de plata en el mundo, ha ascendido en los últimos años y llegó a 202 millones de kilogramos en 2009, Perú es el máximo productor de plata minera del mundo con 3.5 millones de kilogramos anuales, seguido de cerca por México con una producción cercana a los 3 millones de kilogramos en el año.

De la producción anual de plata en el mundo se utiliza el 90%, para tres principales actividades: industrial, fotografía y joyería.

Dentro del uso industrial, la plata está involucrada en procesos de elaboración de pilas recargables, en las que se utiliza como ánodo. En la industria aeronáutica, se utilizan recubrimientos de plata en turbinas y motores.

Otra de sus principales aplicaciones es fungir como metal de aporte en procesos de soldadura de ductos de aire acondicionado y contenedores de gases, ya que las soldaduras a base de plata presentan: considerable resistencia a la corrosión, alto valor en su módulo elástico, alta ductilidad, alta conductividad térmica, etc.

Debido a sus particulares propiedades químicas, la plata es utilizada como catalizador en distintos procesos industriales, principalmente para la fabricación de óxido de etileno, y formaldehídos, reactivos utilizados en la industria de la transformación de plásticos.

Gracias a su alta conductividad eléctrica, la plata se utiliza en aparatos electrónicos, desde conectores de circuitos, hasta televisores. También se utiliza en los recubrimientos de discos compactos y dispositivos electrónicos.

En el área de la salud, la plata incremento su empleo como poderoso desinfectante, así como en recubrimientos de plata para materiales quirúrgicos. Con base en la tecnología de iones de plata, se han desarrollado vendajes especiales con partículas de plata para la aplicación a pacientes quemados, para evitar infecciones.

En el aspecto de la industria energética, la plata conforma más del 90% de las celdas fotovoltaicas utilizadas para el aprovechamiento de la energía solar. Por otra parte, se utiliza la reflectividad de la plata en la construcción de generadores de energía eléctrica.

En el ramo del tratamiento de aguas residuales, la plata es utilizada en procesos de purificación aprovechando sus características bactericidas, evitando el uso de sustancias químicas tóxicas como cloruros y bromuros.

La industria fotográfica utiliza películas sensibles que contienen partículas suspendidas de cristales de plata, y es de las principales consumidoras de plata en el mundo, a pesar de que en los últimos años se ha disminuido dicho consumo por la aparición de la fotografía digital.

1.2 Proceso de electrodeposición de elementos metálicos

El proceso de electrodeposición de especies metálicas ha tomado gran importancia en el ámbito tecnológico e industrial debido a las grandes ventajas que tiene, de las cuales podemos destacar: el bajo costo, la calidad de los productos terminados, la utilización, eficiente de las materias primas utilizadas, menor contaminación al medio ambiente.

Los procesos de electrodeposición involucran muchos mecanismos, como fenómenos superficiales, procesos que suceden en los estados sólido y líquido, así como la intervención de fenómenos de transporte.

Existen distintos tipos de reactores en los cuales es posible realizar el proceso de depósito electroquímico de metales, pero todos deben involucrar tres elementos esenciales: ánodo, cátodo y electrolito, además de un generador de corriente y conexiones. Así mismo, existen reactores en los cuales hay flujo de electrolito y otros en los que el electrolito permanece estático. También, en ocasiones el ánodo se desintegra parcialmente tras el paso de corriente eléctrica y forma parte del electrolito en forma de iones. En el área de investigación es necesario involucrar en el reactor (celda electroquímica) un electrodo de referencia, el cual permite registrar valores de potencial catódico del proceso.

Es necesario subrayar que cuando un reactor electroquímico está montado pero aún no fluye la corriente, éste presenta un valor de potencial de equilibrio E_0 , y que una vez aplicada la corriente externa i ; provoca perturbación en el potencial y este nuevo potencial estará en función de la corriente $E(i)$, de tal manera que existirá entonces un sobrepotencial (η) que se define como la diferencia entre el potencial en función de la corriente aplicada menos el potencial de equilibrio, conforme a la ecuación:

$$\eta = E(i) - E(0) \quad (1)$$

Para cada elemento metálico que se desea electrodepositar existe un valor de sobre potencial, al cual los iones de dicha especie serán capaces de superar la reacción general del electrodo, en la cual intervienen algunos procesos o mecanismos que controla el proceso tales como:

-Transferencia de carga

-Reacción química

-Cristalización

-Transporte de masa

Se podrá determinar cuál de estos cuatro mecanismos es el que controla el proceso, en función del tiempo que éstos tomen, siendo el más lento el mecanismo controlante del proceso.

1.2.1 Transferencia de carga

Cuando un sistema de electrodos y electrolito se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones que conforman el electrolito sienten la acción de una fuerza que los dirige hacia la superficie del electrodo que posee carga opuesta a la de dichos iones, provocada por el establecimiento de una diferencia de potencial entre los dos electrodos (Bockris,1990). En la interfase electrodo-electrolito ocurren reacciones mediante las cuales las especies que han llegado a las proximidades del electrodo, pueden ceder o ganar electrones de los electrodos, según sea el caso.

Cuando un ion gana electrones éste se reduce; por otra parte, cuando los pierde, se habla de una reacción de oxidación. Dichos cambios iónicos se denominan reacciones electrónicas.

El mecanismo de transferencia de carga puede ser el proceso controlador, cuando la reacción deseada se ve obstaculizada, lo cual presentará un cambio en el sobrepotencial.

1.2.2 Reacción química

En un reactor electroquímico, ocurren reacciones químicas tanto electródicas como electrolíticas, pueden ser homogéneas u heterogéneas. La velocidad de dichas reacciones no depende del sobrepotencial existente en el sistema; sin embargo, al existir posibles obstáculos a dicho proceso, éste puede provocar una perturbación en el flujo de corriente.

1.2.3 Cristalización

Al ocurrir la reducción u oxidación de especies en las proximidades electródicas, ocurren también reacciones parciales de cristalización, las cuales involucran el reacomodo y adición

de átomos a una red cristalina en crecimiento. Cuando este proceso está obstruido, se genera un sobrepotencial adicional determinado sobrepotencial de cristalización . Por lo tanto, si las reacciones de cristalización son más lentas que cualquier otro de los mecanismos, el proceso de cristalización será el mecanismo controlante.

1.2.3.1 Crecimiento de metales y formación de caras cristalinas en electrodeposición

Los iones metálicos contenidos en la solución electrolítica, arriban a la proximidad del cátodo, con moléculas de agua adsorbidas. A la conjunción ión metálico-moléculas de agua se le denomina “adión”.

Para que el depósito sobre la superficie catódica ocurra es necesaria la presencia de irregularidades de esta misma. Es decir, se requieren defectos superficiales tales como: escalones, ángulos, huecos en escalones y agujeros en un plano. Dichos defectos superficiales, serán utilizados como puntos de anclaje para que el ion metálico que se encuentra en las vecindades catódicas escoltado por moléculas de agua pueda desprenderse de ellas y formar parte de una red atómica ordenada y depositada sobre la superficie del electrodo.

1.2.3.2 Crecimiento dendrítico

Muchos elementos metálicos son capaces de formar electrodeposiciones macroscópicamente regulares, a los cuales se les denomina depósito de tipo placa. Por otra parte, existen metales como el platino, paladio, oro y plata, que generalmente se depositan en forma de agregados dendríticos.

H. Harris; en su libro Análisis Químico(1982), atribuye la formación de dendritas a las elevadas densidades de corriente requeridas para electrodepositar algunas especies metálicas, dicha elevada densidad de corriente favorece al electrodepósito en ciertas caras cristalinas heterogéneamente, dando lugar a las formaciones dendríticas.

1.2.4 Transporte de masa

En este proceso, los reactivos de las reacciones en el electrodo tienen que ser trasladados de alguna posición en el sistema determinada como seno de la solución hacia las proximidades del electrodo. Dicho proceso ocurre por el fenómeno de difusión.

Si el proceso de transporte de masa es el más lento, entonces la aportación del sobrepotencial difusivo al sobrepotencial general del proceso es la principal y determinará al mecanismo de transporte de masa como mecanismo controlante.

1.2.4.1 Difusión

El proceso de difusión es un fenómeno espontáneo mediante el cual el sistema intenta mantener un equilibrio, homogeneizando la distribución de especies involucradas en el sistema (E.L.Owen, 1975).

Para el caso de difusión en sistemas electroquímicos, es necesario suponer una concentración homogénea de iones en el seno de la solución y en las proximidades del electrodo, donde ocurrirá la formación de una capa límite, en la cual la concentración de los iones que intervendrán en la reacción electródica irá disminuyendo conforme avance el proceso de electrolisis. Dicha capa límite aumentará de tamaño conforme evolucione el

proceso, debido a un agotamiento progresivo de los iones a reducir u oxidar, respectivamente.

1.3 Agentes surfactantes o aditivos, auxiliares en el proceso de electrodeposición

1.3.1 Generalidades

La adición de surfactantes al electrolito tiene gran importancia debido a los efectos que dichos agentes provocan a lo largo del proceso. Es necesario mencionar que los aditivos son utilizados en concentraciones bajas.

Algunos de los principales beneficios tras la incorporación de dichas sustancias, son:

- el aumento de brillo del depósito
- la homogenización de los cristales producidos
- la reducción del crecimiento dendrítico

M. Swartz(1982) menciona que generalmente los aditivos actúan sobre las zonas con alta energía superficial que es donde se da el mayor crecimiento de cristales depositados; debido a esto se produce un efecto de inhibición de este tipo de zonas preferenciales de depósito, homogeneizando el producto. También hace referencia a la inexistente proporcionalidad del efecto producido por la adición de surfactantes con la cantidad en que son suministrados al sistema.

Algunas veces los surfactantes ocasionan aumento en la densidad de corriente requerida para la electrodeposición de especies metálicas debido a un aumento en la resistencia del

electrolito; es decir, se incrementa la caída óhmica en el proceso y aunado a esto, los aditivos incorporados al sistema pueden modificar las propiedades físicas y químicas del producto.

Generalmente los aditivos son solubles en agua aunque presentan en una porción de su estructura una cadena de carácter hidrofóbico, que consta de una cadena larga de grupos alquilo o de radicales libres, y una parte hidrofílica o afín al agua, que facilita la solubilidad del surfactante. Dicha naturaleza de estos agentes permite modificar las condiciones superficiales del depósito, facilitando la adsorción de las especies contenidas en el electrolito.

Como se mencionó, el grupo hidrofóbico está conformado generalmente por cadenas largas, aunque en ocasiones se presentan cadenas cortas de hidrocarburos de distintos tipos.

Por otra parte, el grupo hidrofílico generalmente está conformado por radicales iónicos o polares.

1.3.2 Clasificación y tipo de aditivos

Los aditivos pueden clasificarse con base en distintos parámetros.

1.-Por su naturaleza:

-Surfactantes de cadena larga de grupos alcanos

-Surfactantes de cadena ramificada de grupos alcanos

-De porción hidrofóbica de alquil bencenos

- De porción hidrofóbica de alquil naftalenos
- Con grupos fluoroalquilados
- Polímeros de alto peso molecular como: polioxipropilenglicol
- Derivados de rosin
- Misceláneos

2.-Por su carácter:

- Catiónicos: con carga positiva en el grupo hidrofílico
- No iónicos: carga neutra en el grupo hidrofílico, pero alta polarización de su grupo hidrofílico una vez disuelto en el electrolito
- Anfotéricos: La molécula de aditivo contiene ambas cargas y se puede comportar con cualquiera de las dos características según el medio

3.-Por la manera en que interactúan con el proceso:

U. Landau(1982) los clasifica en cuatro principales categorías:

- Afinadores de grano: modifican la superficie de depósito acelerando el proceso de adsorción de iones, evitando el crecimiento de granos y la recristalización de éstos.
- Controladores de rugosidad y crecimiento dendrítico: homogenizan la superficie de depósito en cuanto a densidad de corriente para evitar el crecimiento preferenciado

en algunas zonas, al evitar así la formación de precursores de dendritas, mediante la formación de capas delgadas; existen de carácter orgánico e inorgánico.

-Agentes niveladores: Proporcionan un aumento en la pendiente de la zona de activación del electrolito.

-Agentes humectantes: al homogenizar la interfase electrolito-superficie de depósito, se elimina la porosidad y la ausencia de material depositado en distintas zonas.

1.3.3 Efecto del surfactante en el proceso de electrodeposición de especies metálicas

Debido a la diversidad de aditivos y su distinta naturaleza química, es necesario destacar los efectos producidos por éstos en el proceso de electrodeposición. En algunos casos el aditivo actúa directamente sobre la superficie de depósito, es decir, en el cátodo, y en ocasiones el agente surfactante tendrá efecto directo sobre el producto depositado.

Respecto al efecto en el cátodo se puede provocar la polarización catódica del sistema, favoreciendo la nivelación de éste, inhibición de la producción de hidrógeno, reducción de consumo energético, entre otros.

En cuanto al efecto en el depósito, se refiere:

- la modificación de la morfología del depósito
- la homogenización del crecimiento cristalino
- la proporción de mayor lustre al depósito

- favorecimiento a la formación de depósitos compactos

Dependiendo del tipo de aditivo, éste podrá actuar en diferentes etapas del proceso, ya sea afectando la etapa de transferencia de masa mediante la reducción de la capa límite cercana al electrodo, afectando la etapa de transferencia de carga con la aportación de generación de iones, y aumento o decremento del potencial de celda, entre otros.

En general, la adición de un surfactante a un reactor electroquímico proporcionará un mayor rendimiento al proceso, en busca de la optimización.

1.4 Variables controlables en el proceso de electrodeposición de plata

En un reactor experimental de electrodeposición de plata, a partir de electrolito ácido con alta concentración de iones metálicos en la solución, existen distintos parámetros que afectan el proceso.

Dichos parámetros que deben controlarse, como la temperatura, la concentración de iones en el electrolito (resistencia del electrolito), el pH, la cantidad y el tipo de impurezas, la naturaleza de la superficie de depósito, así como el tipo de ánodo que se utiliza. También es necesario mantener bajo control la densidad de corriente utilizada o el sobrepotencial de celda, ya que estos parámetros son de vital importancia para la obtención de productos de calidad y una alta eficiencia del proceso.

1.4.1 Temperatura

Existe un intervalo de temperaturas (10 a 40 °C) en el que el proceso de electrodeposición ocurre sin problemas; sin embargo, en condiciones de electrolito básico y utilizando cátodos

de carbón vítreo, el sobrepotencial requerido para iniciar el proceso de electrodeposición de plata es considerablemente menor que a las condiciones normales de temperatura (25°C) (C. Ramírez, 2008).

1.4.2 Concentración de iones en el electrolito

La cantidad de iones presentes en la solución electroquímica será un factor de gran importancia en el proceso de electrodeposición, ya que además de aumentar la cantidad de iones en las proximidades del cátodo, el electrolito presentará mayor conductividad eléctrica. No obstante la excesiva cantidad de iones en solución puede ser perjudicial al proceso ya que aumenta la resistencia del electrolito, así como provoca un aumento de pérdidas energéticas por caída óhmica.

1.4.3 pH del electrolito

El pH que presente el electrolito será de gran importancia para el proceso, debido a la necesidad de tener un sistema de carácter ácido para llevar a cabo el proceso de electrodeposición de plata. Algunos autores han realizado sus experiencias en sistemas con características básicas a pH muy elevado; sin embargo, la mayoría de los experimentos realizados por otros investigadores, utilizan un sistema electroquímico de carácter ácido con pH =3.

1.4.4 Impurezas en el electrolito

Industrialmente, el electrolito utilizado para la electrodeposición de plata contiene algunas especies químicas, que si bien no todas son perjudiciales, podrían causar pérdidas

considerables en el consumo de corriente al ocurrir reacciones parásitas, aumentar la resistencia del electrolito, o bien, codepositarse con la plata perjudicando así la pureza del producto.

Por otra parte, elementos como el cobre y el sodio, favorecen el proceso, facilitando la migración de los iones plata o ayudando a la formación del depósito en forma de placa.

1.4.5 Superficie de depósito

La naturaleza de la superficie en la que se realizará el depósito así como la rugosidad y limpieza de éste jugarán un papel importante en el proceso de electrodeposición, ya que es necesario para la obtención de productos de calidad que la superficie en la que ocurrirá la electrodeposición se encuentre libre de grasas, ya que dicha particularidad podría concluir con un depósito nulo o un depósito heterogéneo.

Es necesario que la superficie en la que ocurrirá el depósito presente cierta rugosidad, así como vacancias o escalones, en general, defectos superficiales, para que los iones de plata hidratados, pierdan las moléculas de agua adsorbidas y se integren a la nueva red cristalina.

1.4.6 Tipo de ánodos

Industrialmente, en el proceso de electro refinación de plata, se utilizan como ánodos, placas o sacos de "Dore", el cual es una aleación de oro y plata, a partir del cual, la plata se solubilizará tras la incidencia de la corriente eléctrica y los iones de plata formarán parte del electrolito, mediante el cual viajarán a las proximidades del cátodo para electrodepositarse en su superficie.

Experimentalmente se utilizan distintos tipos de ánodos, los cuales deberán ser inertes en el proceso, y así sirvan únicamente para cerrar el circuito eléctrico, ya que de lo contrario, se tendrían pérdidas en el consumo de corriente eléctrica por la aparición de reacciones anódicas, además de la producción de oxígeno.

1.4.7 Densidad de corriente

La densidad de corriente se define como la cantidad de corriente que se encuentra en una unidad de área determinada, y afectará al proceso en cuanto a la rapidez y la dirección en que ocurrirán las reacciones correspondientes. Aunado a lo anterior, la densidad de corriente afectará directamente a la eficiencia del proceso, ya que a valores elevados, se favorece la producción de hidrógeno en el cátodo.

1.4.8 Eficiencia de corriente

Realmente, esta no es una variable que se manipula, pero será un factor determinante en el proceso de electrodeposición de especies metálicas, ya que es un indicador del aprovechamiento de las materias primas utilizadas. Esta es determinada a partir de la comparación de los pesos del producto depositado, y el peso que en teoría debería tener el producto, de acuerdo al tiempo de duración de nuestro proceso, la especie química que se depositará y la densidad de corriente aplicada al reactor.

A continuación se presentó la ecuación que define la eficiencia de corriente:

$$EC = \left(\frac{WnF}{ItM} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Donde EC es el porcentaje de eficiencia de corriente, W es el peso del producto depositado, n es el número de electrones compartidos, F es la constante de Faraday, M es el peso molecular de la especie depositada, en este caso plata, I es la corriente total aplicada al reactor y t es el tiempo de duración del proceso.

1.4.9 Sobrepotencial de celda

El sobrepotencial de celda no siempre es una variable controlable en estos procesos ya que en ocasiones los procesos ocurren bajo regímenes galvanostáticos en los cuales la variable que se podrá manipular será la densidad de corriente, obteniéndose en respuesta un sobrepotencial en el reactor.

Es necesario hacer referencia que a valores elevados de sobrepotencial, el electrodepósito se ve favorecido en un crecimiento dendrítico, y por el contrario a valores bajos de este se favorece el crecimiento tipo placa.

1.5 Generalidades de los aditivos elegidos para la investigación

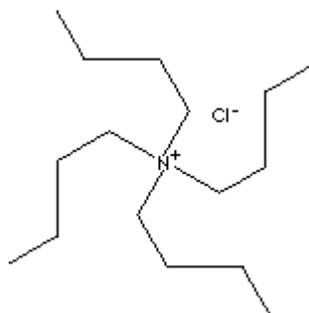
1.5.1 Cloruro de tetra butil amonio

Los compuestos cuaternarios de amonio son un grupo de sales de amonio en el cual los radicales orgánicos han sido substituidos por cuatro hidrógenos. Contienen un átomo central de nitrógeno el cual pertenece a un sistema anillado con radicales orgánicos y un radical de carácter ácido. Son generados a partir del tratamiento de aminas. Generalmente estos compuestos presentan alta solubilidad en agua, y son utilizados en sistemas en los cuales

existe una frontera sólido-líquido como un elemento de continuidad entre las dos diferentes fases. Sus principales usos se enlistan a continuación:

Agentes surfactantes, solventes, intermediarios, en acondicionadores como ingredientes activos, higienizadores y detergentes, catalizadores en transformaciones de fase, suavizantes, desinfectantes, emulsificantes, y dispersadores de pigmentos entre otras cosas.

Son surfactantes de carácter iónico, catiónico específicamente y su representación grafica se presentó en la figura siguiente.

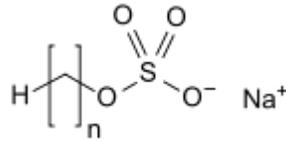


Peligros para la salud:

Posible irritación de piel y ojos, su inhalación continua puede provocar irritación en las vías respiratorias.

1.5.2 Dodecil sulfato de sodio

Es un surfactante de carácter aniónico utilizado generalmente en productos de limpieza y sanitización, molecularmente posee una cola de 12 carbonos adherida a un grupo sulfato el cual le proporciona las particularidades hidrofílicas que requiere como detergente.



Este aditivo tiene una alta efectividad como removedor de aceites y grasas, se utiliza en detergentes para pisos, jabones para auto, pastas de dientes, shampoo, espumas para afeitarse, entre otros usos.

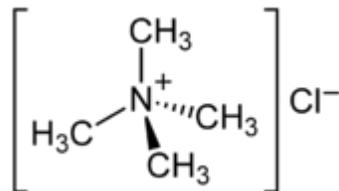
Es sintetizado a partir de la reacción entre alcohol laúrico y ácido sulfúrico, produciendo sulfato ácido laúrico, el cual se neutraliza generalmente con carbonato de sodio.

Peligros para la salud:

Puede provocar daños crónicos de hipersensibilidad de la piel, tras su ingestión puede provocar la aparición de úlceras y aftas, así como irritación de la piel y los ojos.

1.5.3 Cloruro de tetra metil amonio

Este aditivo es también una sal cuaternaria de amonio; su principal uso es como catalizador en transferencia de fases para reactivos aniónicos y como surfactante; también es utilizado como aditivo en reacciones que involucran cadenas de polimerasa, para incrementar la resistencia y hacer más selectivo el proceso.



Peligros para la salud:

Puede ocasionar irritación al tracto respiratorio tras ser inhalado, puede ser fatal si se ingiere; en bajas dosis provoca mareos, náuseas y respiración agitada, puede bloquear los ganglios y actuar como vasodilatador; al contacto con los ojos causa irritación, enrojecimiento y ardor.

1.5.4 Decilamina

Este surfactante es un líquido translúcido con aroma amoniacal, flamable, incompatible con agentes oxidantes fuertes, absorbe carbón del aire; es utilizado en fertilizantes agrícolas.

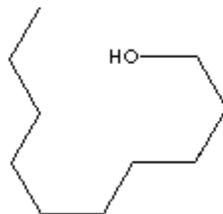
Es un producto muy corrosivo, causa irritación y quemaduras al contacto con la piel, extremadamente dañino con las mucosas, el tracto respiratorio y la piel.



1.5.5 Alcohol decílico

Es un alcohol derivado de grasas naturales o aceites, es un alcohol de alta cadena molecular.

Se utiliza como emulsificante y emoliente; también en la industria cosmética como suavizante de piel, controlador de viscosidad, intermediario químico, y en la industria de los detergentes como agente espumante y limpiador; es un aditivo de carácter no iónico.



No obstante de ser un detergente no iónico, en medio ácido, se protona y se convierte en un detergente catiónico.

Peligros para la salud:

Causa severos daños tras la inhalación, como irritación de las vías respiratorias, irritación de la piel, produce dolor de cabeza, mareos y afecciones al sistema nervioso central, puede llegar a provocar bronconeumonía, o edemas pulmonares.

Capítulo 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La experimentación referente al electrodepósito de plata fue realizada en una celda de vidrio pyrex con 25 mL de electrolito ácido con nitratos de plata a una concentración de 100 g/L, de cobre 10 g/L y de sodio 5 g/L, y un pH=3 ajustado mediante la adición de ácido nítrico. Además de la correspondiente incorporación del aditivo en la concentración correspondiente.

Las distintas experiencias se realizaron bajo un régimen galvanostático (densidad de corriente constante).

Para una primera fase experimental se realizaron experiencias con un periodo de duración de 2 horas y 50 ppm de aditivo adicionado al sistema, para cada uno de los cinco surfactantes elegidos, así como una prueba testigo sin la introducción de ningún aditivo. Una vez obtenidos y analizados los resultados, se optó por elegir los aditivos que presentaron mejores resultados, con base en sus características físicas y el consumo energético registrado.

En la segunda fase experimental, después de haber elegido los dos aditivos que presentaron los mejores resultados en la primera etapa, se realizaron experiencias a distintas concentraciones durante 4 horas cada prueba, con el objetivo de identificar la concentración mínima a la cual cada uno de los aditivos seleccionados satisface las necesidades de optimización del proceso.

En una tercera etapa se realizaron experiencias utilizando agitación en el reactor mediante la rotación del cátodo. Se utilizaron dos distintas frecuencias de rotación del cátodo, con el doble de la superficie de depósito que en las etapas previas, con el objeto de encontrar la

mejor respuesta en el depósito, ya que con la introducción de esta nueva variable es posible garantizar la formación de un depósito tipo placa.

En la cuarta etapa experimental, las experiencias se llevaron a cabo utilizando las concentraciones de aditivo que presentaron los resultados óptimos, y con la frecuencia de rotación del cátodo que arrojó mejores resultados, para obtener así las mejores condiciones de operación del proceso a nivel laboratorio.

2.1 Variables del proceso

2.1.1 Tipo de electrodos

El proceso de electrodeposición de plata se realizó sobre cátodos de acero inoxidable 304, con superficie de 0.3167 cm^2 para las primeras dos etapas de la experimentación, mientras en las dos subsecuentes, se utilizó una superficie de mayor tamaño (1 cm de diámetro), con superficie expuesta al electrolito de 0.7853 cm^2 . Dichas superficies circulares fueron montadas sobre armazones cilíndricos de teflón.

El ánodo utilizado fue una rejilla circular de titanio recubierto de óxido de rutenio, con un diámetro de 3.51 cm y sumergido 2.98 cm en electrolito. Como electrodo de referencia, se utilizó un electrodo de Ag - AgCl / KCl saturado. Es preciso resaltar que los resultados fueron presentados en referencia al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

2.1.2 Densidad de corriente

Las experiencias fueron realizadas con un suministro de densidad de corriente i de 1000 A/cm^2 .

En la siguiente tabla, se presentan las relaciones entre área y corriente aplicada en cada una de las etapas que conformaron el proceso de investigación.

Tabla 1 Relación superficie de depósito- corriente aplicada

Etapas experimentales	Superficie del cátodo (cm²)	Corriente aplicada (mA)
1	0.3167	31.67
2	0.3167	31.67
3	0.7853	78.53
4	0.7853	78.53

2.1.3 Duración de las pruebas

El proceso se realizó en pruebas a tiempos de 2 y 4 horas para las primeras dos etapas con el objeto de obtener una cantidad de material depositado considerable, favorecer la formación de placa, y tener un porcentaje mínimo de error al calcular la eficiencia del proceso.

En las dos etapas consecuentes, el proceso se realizó por un periodo de 2 horas, al garantizar la formación de placa con la incorporación de la variable de flujo al sistema, además de tener una superficie mayor de depósito y por ende mayor corriente suministrada al sistema, teniendo así una cantidad de producto depositado, suficiente para poder reducir el porcentaje de error tras el cálculo de la eficiencia de corriente.

2.1.4 Frecuencia de rotación del cátodo

Tras la escasa formación de placa tangible en las primeras dos etapas de la experimentación, se optó por incorporar la variable de flujo al reactor. En la tercera etapa, se evaluaron dos

distintas frecuencias de rotación del cátodo, 500 y 1000 revoluciones por minuto, para seleccionar la que proporcionara los mejores resultados, y utilizar dicha frecuencia en la etapa definitiva.

2.1.5 Temperatura del proceso

Todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente, en un intervalo de entre 20 y 27 °C, y la temperatura fue registrada en cada prueba en intervalos de 5 minutos con el objeto de detectar cualquier cambio ocurrido en el sistema, el cual generalmente no ocurrió.

2.2 Preparación de las soluciones

Todas las soluciones utilizadas en el proceso de investigación fueron elaboradas con agua desionizada.

Para la preparación del electrolito de plata, se utilizaron los siguientes reactivos:

-Nitrato de plata (AgNO_3) con una pureza de 99.7 % de J.T. Baker

-Nitrato de cobre 2.5 hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) con una pureza de 99.7 % de J.T. Baker

-Nitrato de sodio (NaNO_3) con una pureza de 99.1% de J.T. Baker

La preparación de la solución se realizó en un matraz aforado de 1000 mL, tras realizar los cálculos pertinentes para que la solución contuviera 100 g de plata, 10 g de cobre y 5 g de sodio.

En la siguiente tabla se presentan las cantidades de reactivo requeridas para la elaboración de la solución.

Tabla 2 Reactivos adicionados en la preparación de soluciones

Elemento requerido	Cantidad en gramos	Reactivo utilizado.	Peso molecular del reactivo en g/mol	P.molecular del elemento en g/mol	Pureza del reactivo en %	Cantidad de reactivo requerida en gramos
Plata	100	AgNO ₃	169.91	107.9	99.7	157.95
Cobre	10	Cu(NO ₃) ₂ *2.5H ₂ O	187.57	63.55	99.7	36.71
Sodio	5	NaNO ₃	85	27.04	99.1	18.658

Después de haber pesado cada una de las cantidades de reactivo requeridas, se adicionaron al matraz de 1000 mL con cierta cantidad de agua desionizada para disolverlas con la ayuda de un agitador magnético; posteriormente se ajustó la solución a pH=3, con la adición de gotas de ácido nítrico y posteriormente se aforó con agua desionizada, obteniéndose así la solución en las condiciones deseadas.

Preparación de aditivos:

Para la preparación de las soluciones que se introducirían al sistema en las experiencias, se utilizaron los respectivos reactivos, y se disolvieron con agua desionizada, tomándose las cantidades apropiadas para que se pudieran disolver posteriormente en el electrolito y obteniéndose así la cantidad de surfactante en la concentración deseada.

Debido a que se requirió en una primera etapa la incorporación de 50 ppm de cada uno de los aditivos al electrolito contenido en el reactor (25 mL), se partió del siguiente planteamiento.

Para cada litro de solución, se requieren 50 mg de aditivo, por lo tanto:

$$25 \text{ mL} \times \frac{50 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 1.25 \text{ mg}$$

Lo que representó tener 50 ppm de aditivo en el total de electrolito contenido en el reactor.

Para la primera etapa de experiencias, por lo tanto, se requerirían 0.1 mL de la solución de cada aditivo.

A partir de lo anterior, se realizaron los cálculos respectivos para la elaboración de 100 mL de cada una de las soluciones. Los cálculos respectivos, se presentan a continuación:

Calculo para la elaboración de 100mL de cualquier aditivo:

$$100 \text{ mL} \times \frac{0.00125 \text{ g}}{0.1 \text{ mL}} = 1.25 \text{ g de aditivo.}$$

Debido a que algunos aditivos fueron proporcionados en estado líquido, se realizó el cálculo tomando en cuenta la densidad y la pureza de dichos productos para obtener así la concentración deseada.

Para el alcohol decílico (AD) con pureza de 99% y densidad de 830 g/L.

$$V = \frac{1.25 \text{ g}}{830 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = \frac{1.5060 \times 10^{-3} \text{ L}}{99 \%} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.52 \text{ mL}$$

Para Decilamina (DA), con pureza de 95% y densidad de 792 g/L

$$V = \frac{1.25g}{792 \frac{g}{L}} = \frac{1.5768 \times 10^{-3} L}{95\%} = 1.66 \times 10^{-3} L = 1.66 mL$$

Dichas cantidades fueron adicionadas a un matraz aforado de 100 ml, los cuales fueron completados con agua desionizada.

En el caso de los otros tres aditivos, se pesó en una balanza analítica la cantidad de 1.25 g de cada especie y de igual manera que con los aditivos líquidos, se realizó el aforo en matraces de 100mL con agua desionizada.

Para las posteriores etapas de la investigación se requirieron cantidades menores de aditivo, por lo tanto, la cantidad de aditivo requerida en cada una de las experiencias siguientes se calculó de la siguiente manera:

$$40ppm \times \frac{0.1 mL}{50ppm} = 0.08mL$$

$$30ppm \times \frac{0.1 mL}{50ppm} = 0.06mL$$

$$20ppm \times \frac{0.1 mL}{50ppm} = 0.04mL$$

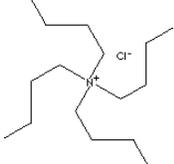
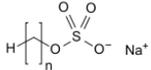
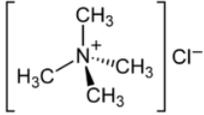
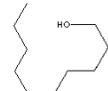
$$10ppm \times \frac{0.1 mL}{50ppm} = 0.02mL$$

$$5ppm \times \frac{0.1 mL}{50ppm} = 0.01mL$$

2.3 Aditivos utilizados (características y abreviaturas)

Para facilitar el manejo de los aditivos de la experimentación, se utilizaron abreviaturas para nombrar cada uno de los aditivos, en la siguiente tabla se muestran dichas abreviaturas así como algunas características.

Tabla 3 Aditivos utilizados en el proyecto

Aditivo	Abreviatura	Carácter	Punto de fusión en °C	Estructura molecular
Cloruro de tetra butil amonio	CTBA	Catiónico	Mayor a 300	
Dodecil sulfato de sodio	DSS	Aniónico	De 204 a 207	
Cloruro de tetra metil amonio	CTMA	Catiónico	Mayor a 300	
Decil amina	DA	No iónico*	De 12 a 14	
Alcohol decílico	AD	No iónico*	De 5 a 7	

*En medio fuertemente ácido, se comporta como tensoactivo catiónico.

2.4 Materiales y reactivos utilizados.

A lo largo del desarrollo experimental, se utilizaron distintos materiales, reactivos y equipo electrónico de análisis, así como software especializado.

A continuación se enlistan los medios que hicieron posible este trabajo de investigación:

2.4.1 Materiales

- Matraces aforados de vidrio pyrex de 100 mL
- Matraz aforado de vidrio pyrex de 1000 mL
- Material de vidrio (vasos de precipitados, pipetas, vidrios de reloj)
- Micropipetas de: 1mL, 500, 200, 100,50, y 20 μ L
- Distanciador de teflón para electrodos
- Electrodo de referencia de Ag-AgCl / KCl saturado
- Ánodo tipo rejilla cilindro hueco de titanio, recubierta de óxido de rutenio
- Puntas de acero 304 de 0.3167 cm² y 0.7853 cm² de superficie, montados en teflón
- Celda de vidrio con capacidad de 25 mL
- Frascos de vidrio
- Cables y caimanes
- Agitador magnético

2.4.2 Equipo electrónico, de medición, y software

- Balanza analítica Metter AE240 de 2 campos y hasta 5 cifras significativas
- Computadora
- Medidor de pH, conductividad y temperatura marca Oakton ion 6 Acorn series

- Potenciostato-Galvanostato modelo 263A de la marca Princeton Applied Research
- Base de electrodo de disco rotatorio de la marca Princeton Applied Research
- Software Power Suit Electrochemistry
- Difractor de rayos X de la marca SIEMENS modelo D 5000
- Microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca JEOL modelo 5900-LV acoplado con espectroscopio EDS Oxford Isis
- Multímetro Fulke 110 True RMS
- Agitador y calentador Thermolyne Cimarec 2

2.4.3 Reactivos

- Agua desionizada de 18M Ω cm de resistividad
- Agua destilada
- Cloruro de Tetra Butil Amonio
- Dodecil sulfato de sodio
- Cloruro de tetra metil amonio
- Decil amina
- Alcohol decílico
- Nitrato de plata

-Nitrato cúprico 2.5 hidratado

-Nitrato de sodio

-Ácido nítrico

-Dicromato de potasio

-Acetona

2.5 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los productos depositados tras la realización de las experiencias fueron valorados bajo cuatro condiciones, siempre que éstos pudieran ser analizados, ya que no fue posible analizar algunas pruebas mediante todos los métodos debido a la ausencia de formación de placa.

Primero se realizó una valoración visual del depósito a nivel macroscópico. Posteriormente, mediante la utilización de una balanza analítica, se pesó el depósito obtenido, sin importar si se hubiera formado o no una placa tangible. Finalmente, se realizaron las pruebas de difracción de rayos X (DRX) y de microscopia electrónica de barrido (SEM).

2.5.1 Análisis visual.

Mediante la observación a simple vista del producto obtenido se determinaron aspectos macroscópicos de los depósitos obtenidos; es decir, si el producto obtenido se depositó en forma de placa, si se presentó crecimiento dendrítico en algunas zonas, o si solo se formaron

granos del elemento en cuestión. Esta inspección fue determinante en la primera etapa de la investigación para seleccionar los productos obtenidos en las mejores condiciones.

2.5.2 Rendimiento farádico

Con el registro del peso obtenido en cada una de las pruebas, utilizando una balanza analítica que proporciona hasta cinco cifras significativas, fue posible obtener el rendimiento farádico de las experiencias realizadas, mediante la utilización de la ecuación (2) citada en el primer capítulo de este trabajo. Dicho rendimiento, permite evaluar el efecto que tiene la introducción del aditivo al sistema mediante la comparación del rendimiento de las experiencias realizadas con el uso de aditivos, y el rendimiento de las experiencias realizadas con el electrolito en ausencia de cualquier agente surfactante.

2.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

Al someter las placas formadas tras el proceso de electrodeposición a un análisis de difracción de rayos X, fue posible conocer la orientación preferencial de los planos cristalinos depositados, evaluando mediante la comparación de resultados, los cambios ocurridos en el crecimiento de éstas según la cantidad y el tipo de surfactante utilizado. Para lo anterior, se utilizó un Difractor de rayos X de la marca Siemens modelo D 5000, con radiación de cobre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), utilizado a 30mA y 35 kV, obteniéndose difractogramas en el intervalo de 2θ de 10° a 70° .

2.5.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para observar la morfología de los depósitos obtenidos se realizaron inspecciones de microscopia electrónica de barrido de 100 aumentos, con la utilización de un microscopio marca JEOL modelo 5900-LV acoplado con un espectroscopio EDS Oxford Isis. La detección de imágenes, se realizó con electrones retrodispersados, y se utilizó la energía primaria del haz de electrones de 20 KeV.

2.6 Realización de las experiencias

Durante la realización de las experiencias, fue necesario el seguimiento de ciertos protocolos para garantizar la fidelidad de los datos obtenidos.

Dicho proceso consistió en lavar el material de vidrio con una solución de permanganato de potasio, para eliminar toda presencia de materia orgánica que pudiera estar presente en los materiales, o residuos de experiencias anteriores. Las puntas de acero inoxidable fueron lijadas con lija número 600 para evitar relieves pronunciados en la superficie catódica.

2.6.1 Fase experimental #1

Se utilizaron puntas de acero inoxidable 304 de 0.3167 cm^2 de superficie. Se adicionaron 25 mL de electrolito, y en el caso de las pruebas que requerían la adición de algún surfactante, éste se suministró con una micropipeta de 100 μL de volumen para obtener así la concentración de aditivo requerida (50 ppm). Una vez dispuesta la solución en la celda, se realizaron las conexiones pertinentes de cada uno de los electrodos con el potencióstato, así como la conexión a tierra para cerrar el circuito. La separación entre ánodo cátodo y

electrodo de referencia fue de 1 cm; esto se garantizó con la colocación de un distanciador de electrodos de teflón. Posteriormente, se conectó un multímetro al ánodo y al cátodo para medir cada 10 minutos el potencial de celda. La temperatura se registró mediante la utilización de un termómetro cada 10 minutos.

Utilizando el software Power Suit, se establecieron las condiciones de la prueba:

- Tiempo 7,200 segundos
- Superficie de depósito = 0.3167 cm^2
- Flujo corriente = 31.67 mA
- Tipo de electrodo de referencia (Ag-AgCl)
- Tiempo de estabilización del sistema = 15 segundos

Al término de cada prueba, el dispositivo fue desmontado, y el producto que no permanecía como depósito en forma de placa adherida al cátodo fue recuperado mediante la filtración de la solución con la ayuda de una malla fina de acero inoxidable. El depósito que permanecía adherido al cátodo fue secado y desprendido con una cuchilla filosa, para su análisis. En el caso de productos que formaron placa, se realizó la adquisición de imágenes vía SEM, aunque la principal característica que se tomó en cuenta fue el rendimiento farádico.

2.6.2 Fase experimental #2

En esta segunda fase experimental se realizó el mismo procedimiento que en la fase uno y en las mismas condiciones. Esta fase, se realizó con los dos aditivos que presentaron los mejores rendimientos en la fase experimental previa. Dichos aditivos se suministraron a los correspondientes sistemas, en concentraciones de 50, 40, 30, 20, 10 y 5 partes por millón respectivamente. Los productos obtenidos fueron pesados y evaluados para obtener el rendimiento farádico, y en los casos en que el producto se depositó a manera de placa, dichos productos fueron observados con el microscopio electrónico de barrido para determinar el efecto del aditivo.

2.6.3 Fase experimental #3

Para la tercera fase, los parámetros cambiaron ya que se utilizaron puntas catódicas de 0.7853 cm^2 de superficie, y una corriente de 78.53 mA. Aunado a estas variaciones, se introdujo la variable de flujo, utilizando la rotación del cátodo a dos distintas frecuencias, con el objetivo de conocer la más apropiada; es decir, la que presentó los productos con mejores características. Se realizó el pesaje de los depósitos así como el análisis microscópico de barrido y la difracción de rayos X.

2.6.4 Fase experimental # 4

Durante la fase final se realizaron experiencias con los aditivos seleccionados en la primera etapa experimental, las concentraciones optimas registradas en la fase experimental número dos, y la frecuencia de rotación catódica seleccionada en la tercera etapa

experimental, con el objetivo de encontrar condiciones óptimas del proceso. Los depósitos obtenidos en esta etapa fueron evaluados mediante los cuatro tipos de análisis mencionados.

Los resultados de las cuatro etapas experimentales se presentan en el capítulo III de este trabajo.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en cada una de las experiencias realizadas, de acuerdo a los cuatro parámetros mencionados en el capítulo anterior.

-Apariencia física

-Rendimiento farádico

-Análisis morfológico vía SEM

-Determinación de orientación de planos cristalinos preferenciales mediante la difracción de rayos X

3.2 RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL # 1

En esta primera fase experimental se realizaron experiencias de 4 horas de duración, con todos los aditivos seleccionados en una concentración de 50 ppm en el reactor. Aunado a lo anterior, se realizaron experiencias sin presencia de aditivo para poder tener un punto de referencia y comparar los efectos que la adición de surfactantes provocó.

Partiendo de los resultados obtenidos mediante la evaluación de los productos en cuanto a apariencia física y rendimiento farádico, se eligieron los surfactantes que podrían optimizar el proceso para realizar las experiencias de la segunda etapa experimental.

3.2.1 Apariencia física

Dentro de la gran cantidad de efectos que puede producir la adición de surfactantes al proceso de electrolisis, se encuentra la apariencia física del producto depositado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos referentes a este rubro.

Apariencia física de los productos obtenidos en ausencia de surfactantes (SA).

Al realizar experiencias sin la introducción de agente surfactante alguno al sistema, se tendrá una referencia, contra el cual se contrastan los depósitos obtenidos en presencia de aditivos, y así poder determinar el efecto que provocan.

En la mayoría de artículos consultados se afirma que en el electrodeposito de plata partiendo de electrolitos ácidos se presentó crecimiento a manera de formaciones dendríticas.

En el caso de las experiencias realizadas en ausencia de aditivos, durante esta primera fase experimental, los productos obtenidos presentaron crecimiento dendrítico, tanto en diversas zonas de la superficie catódica, como en la interfase teflón-acero inoxidable. El crecimiento de las formaciones dendríticas ocurrió en dirección al ánodo, lo cual se justifica por la naturaleza del campo eléctrico establecido en el sistema.

En estas experiencias se llegó a formar una placa muy delgada y frágil, la cual presentó un brillo metálico intenso, y algunas zonas opacas. Durante las primeras 2 horas de depósito, el crecimiento del depósito ocurría a manera de agujas, de las que posteriormente surgieron ramificaciones de ramificaciones dendríticas.

Apariencia física de los productos obtenidos con la incorporación de 50 ppm de cloruro de tetra butil amonio (CTBA).

Con la adición de CTBA en 50 ppm al reactor, los depósitos presentaron mucho mayor brillo metálico, comparado con los productos obtenidos en ausencia de surfactantes. El depósito se presentó a manera de placa poco frágil y se presentó un crecimiento columnar, localizado específicamente en los bordes del cátodo; es decir, en la interfase teflón-acero, aunque es de destacar que en algunas pruebas los depósitos obtenidos con esta cantidad y tipo de aditivo, presentaron crecimiento de placas considerablemente más gruesas, con crecimiento columnar en el centro del cátodo.

Apariencia física de los productos obtenidos con la adición de 50 ppm de dodecil sulfato de sodio (DSS).

La incorporación de este aditivo al reactor electroquímico produjo formación de espuma en cuanto este reactivo entró en contacto con el electrolito; además, el producto obtenido, lejos de ser una placa metálica como se esperaba, se presentó a manera de granos precipitados en el fondo de la celda, con destellos metálicos.

Durante la primera hora de la experiencia se apreciaba un crecimiento dendrítico, con gran cantidad de ramificaciones en toda la superficie del cátodo, pero al retirar el cátodo del sistema, dichas formaciones dendríticas se desprendían y caían al fondo del reactor sin dejar ninguna traza de crecimiento a manera de placa. Después de filtrar el depósito precipitado en el fondo, éste se tornaba de color opaco en cuanto el material entraba en contacto con el aire.

Apariencia física de los depósitos obtenidos con la adición de 50 ppm de cloruro de tetra metil amonio (CTMA).

Para el caso de cloruro de tetra metil amonio (CTMA) a 50 ppm, el depósito obtenido no presentó crecimiento placar alguno; se observó el crecimiento de dendritas muy delgadas, ubicadas en distintas zonas de la superficie catódica. La producción de oxígeno en el ánodo del sistema se vio favorecida con la incorporación de este aditivo.

Apariencia física de los productos depositados tras la incorporación al sistema, de decil amina (DA) en 50 ppm.

Durante la realización de experiencias, con la adición de 50 ppm de decil amina, se identificaron sedimentos de granos de plata en el fondo del reactor desde el inicio de las pruebas. Sin embargo, se observó el crecimiento del metal depositándose a manera de placa gruesa, y con formaciones dendríticas únicamente cercanas a la interfase teflón-acero, lo cual puede atribuirse a un fenómeno de borde.

Apariencia física de los depósitos obtenidos con la incorporación al sistema de 50 ppm de alcohol decílico (AD)

En el caso de las experiencias realizadas con 50 ppm de alcohol decílico presente en la solución, no se apreció crecimiento desordenado en la superficie catódica, salvo en las zonas en las que el cátodo está en contacto con el material de teflón, en donde se presentó cierto crecimiento dendrítico. Sin embargo, como la placa de producto depositado es frágil y no presentó adhesión a la superficie catódica, fue fácil desprenderla.

3.2.2 Consumo de energía y rendimiento farádico

3.2.2.1 Potencial catódico

Con la ayuda del software denominado Power Suit Electrochemistry fue posible obtener gráficos que mostraran la variación del potencial catódico a lo largo de la duración de cada una de las experiencias, manteniendo la densidad de corriente constante.

Para cada experiencia los valores de potencial catódico son distintos; por ello a continuación se presentan gráficos y la comparación de los potenciales registrados tras la adición de los respectivos agentes surfactantes. Es preciso aclarar que las experiencias se realizaron utilizando un electrodo de referencia de Ag-AgCl/KCl saturado, pero los resultados se presentan en referencia al electrodo normal de hidrogeno, según las convenciones científicas para estos temas.

Sin Aditivo

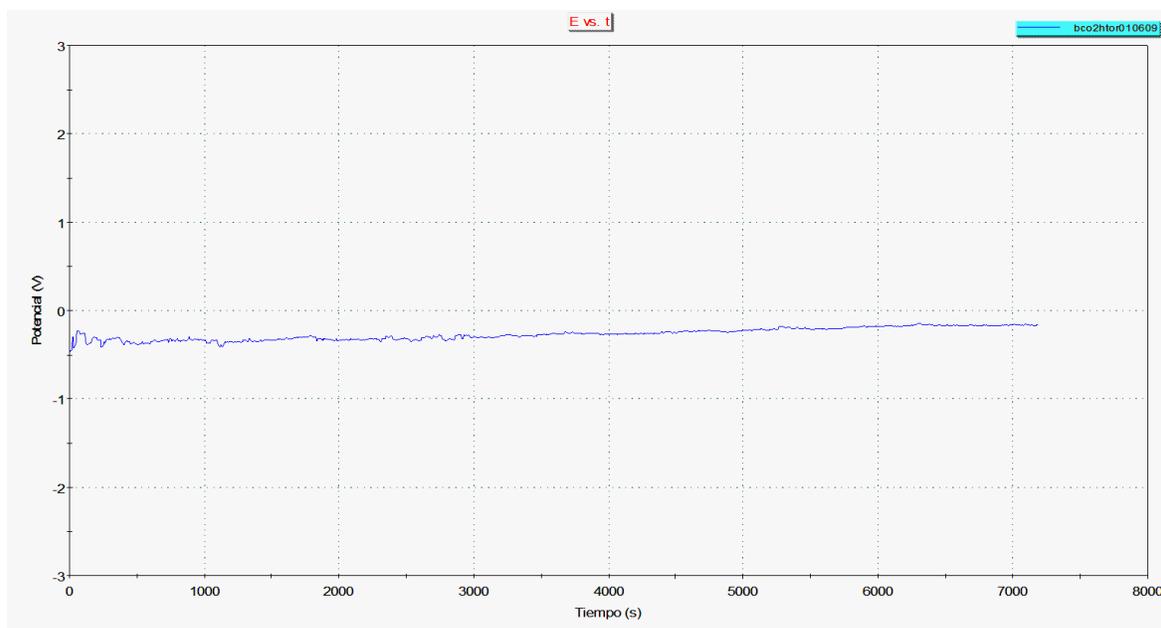


Gráfico 3.1 Muestra las variaciones de potencial catódico con respecto al tiempo, a densidad de corriente constante, para la experiencia en ausencia de agentes surfactantes.

CTBA

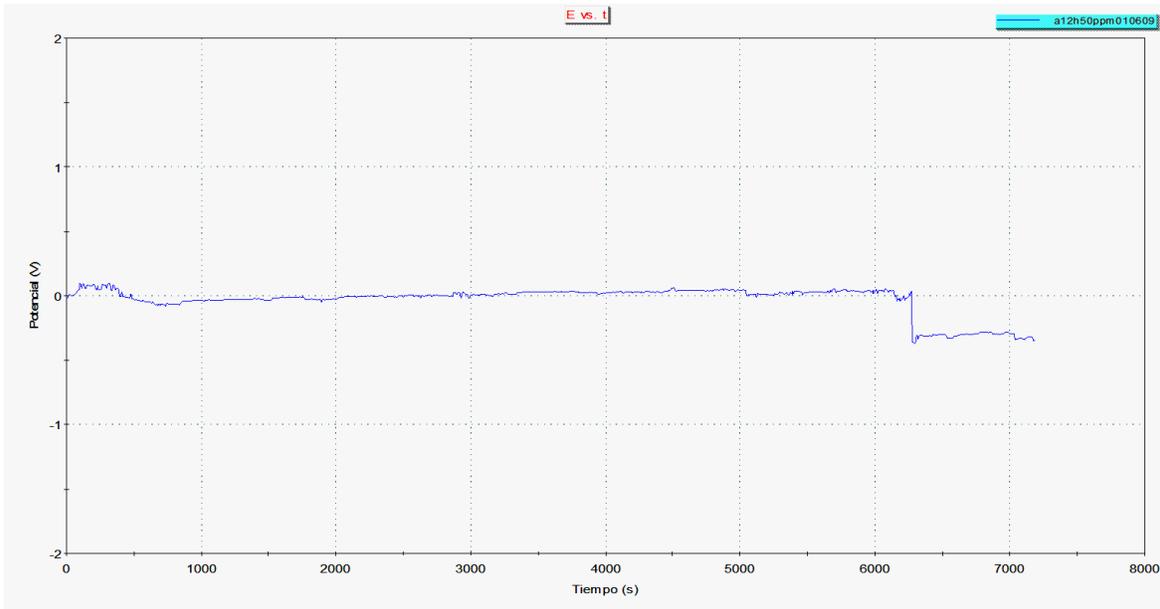


Gráfico 3.2 Muestra las variaciones de potencial catódico con respecto al tiempo, densidad de corriente constante, aditivo CTBA.

Dodecil sulfato de sodio DSS.

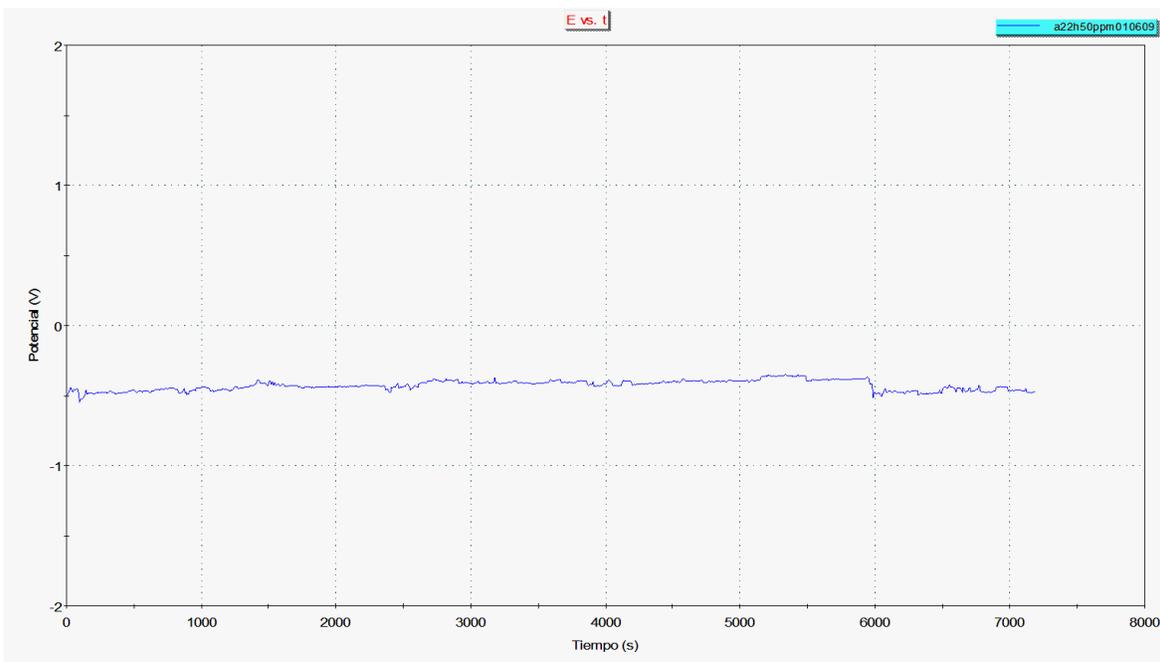


Gráfico 3.3 Muestra las variaciones de potencial catódico con respecto al tiempo, densidad de corriente constante, aditivo DSS.

CTMA.

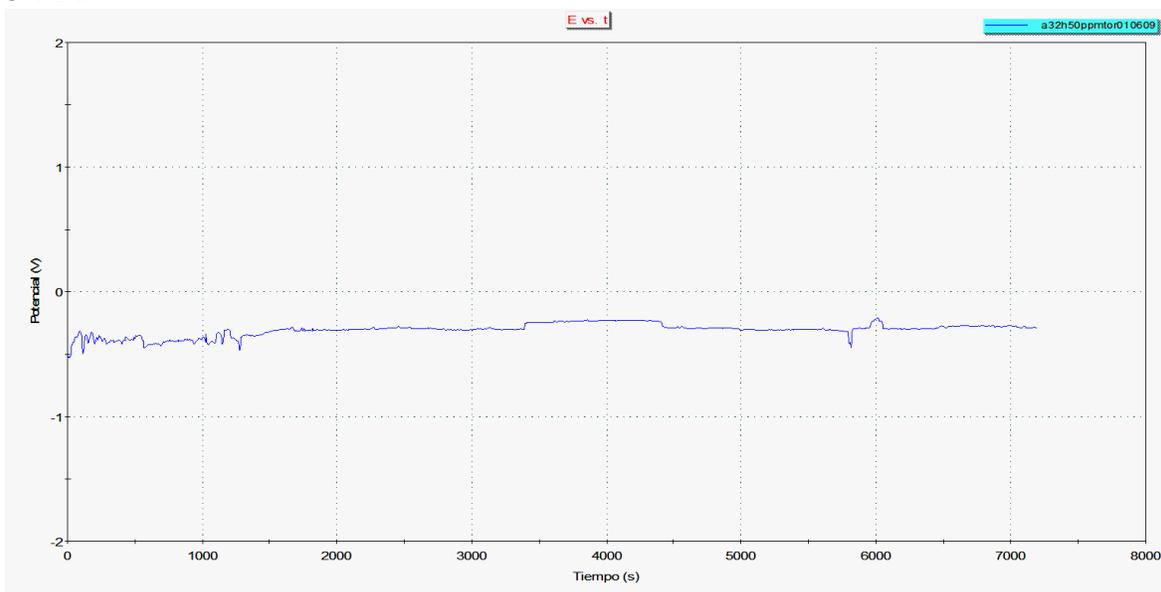


Gráfico 3.4 Muestra las variaciones de potencial catódico con respecto al tiempo, densidad de corriente constante, aditivo CTMA.

Decil amina DA.

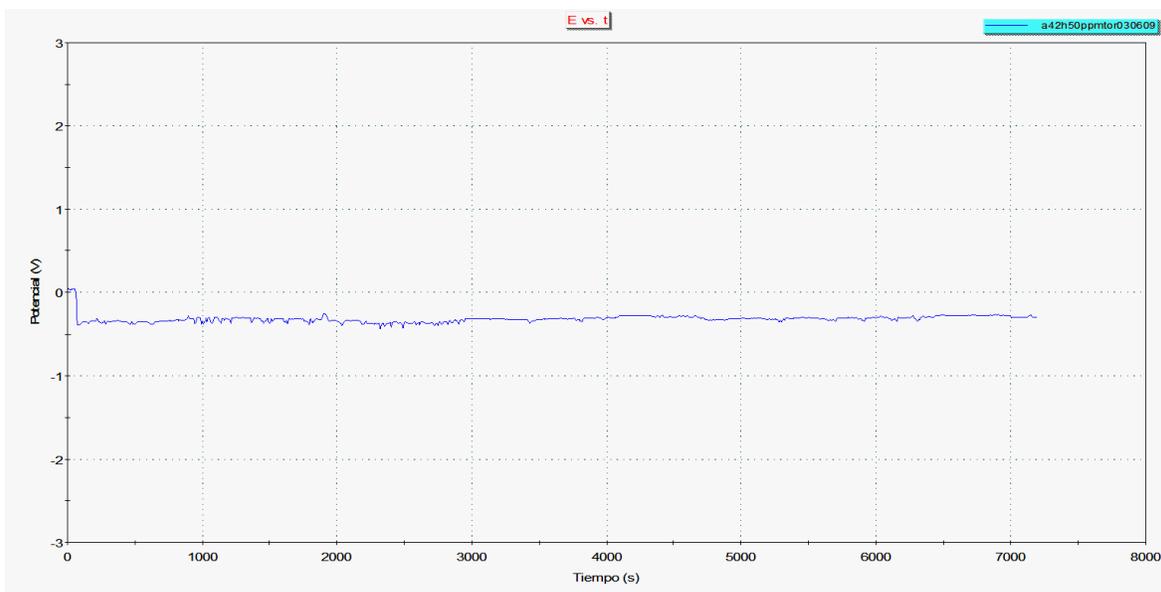


Gráfico 3.4 Muestra las variaciones de potencial catódico con respecto al tiempo, densidad de corriente constante, aditivo DA.

Alcohol decílico AD.

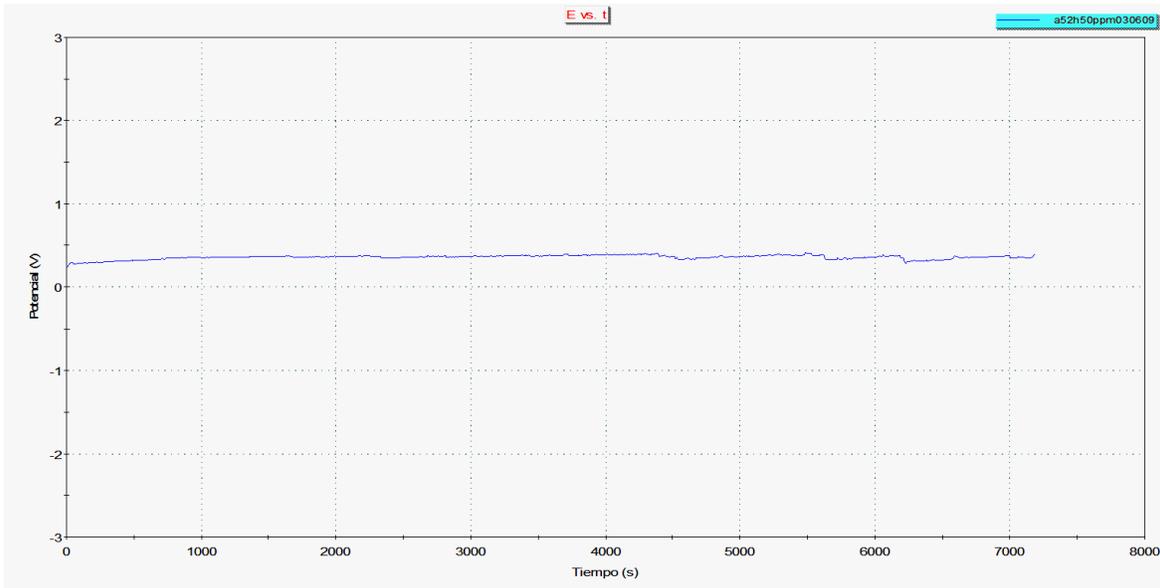


Gráfico 3.5 Muestra las variaciones de potencial catódico con respecto al tiempo, densidad de corriente constante, aditivo AD.

Sin Aditivo vs todos los aditivos en 50 ppm

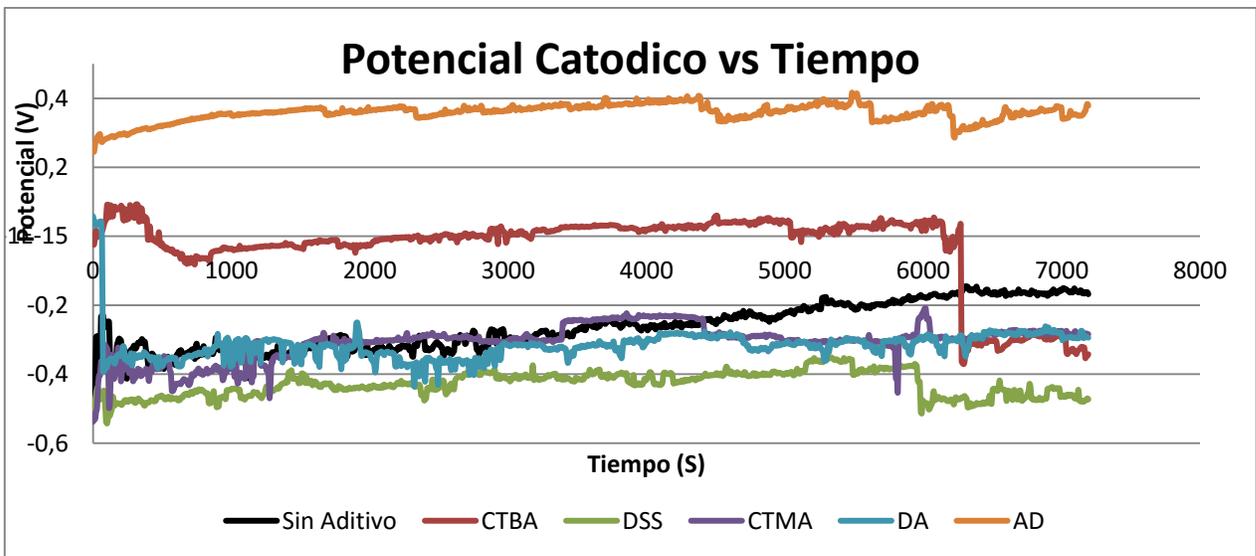


Gráfico 3.6 comparación de potenciales catódicos; se muestran las diferencias entre los potenciales catódicos de cada una de las experiencias realizadas en la fase experimental 1.

En el gráfico 3.6 se muestra una comparación de los potenciales catódicos registrados por el equipo y el software mencionados durante el tiempo en que transcurrieron las seis

diferentes experiencias realizadas en esta primera fase experimental. Es apreciable que, la mayoría de los aditivos presentan menor sobrepotencial catódico que en el caso en que la prueba se realizó en ausencia de éstos; sin embargo, al suministrar 50 ppm de AD y CTBA al sistema, el sobrepotencial catódico es considerablemente superior. En la siguiente tabla se presentó el porcentaje de cambio del potencial catódico promedio durante esta primera fase experimental.

Tabla 3.1 Cambio de potencial catódico promedio

Prueba	Potencial catódico promedio (V)	% de cambio
SA	-0.263	-
CTBA	-0.032	87.8
DSS	-0.429	-63.1
CTMA	-0.305	-15.9
DA	-0.317	-20.5
AD	0.358	236.1

Los resultados presentados en la tabla muestran apreciable cambio en cuanto a la polarización catódica del sistema; en el caso de CTBA y AD, el potencial catódico se ha modificado en sentido positivo en más del 50%, mientras que en caso de los otros tres aditivos, el potencial presentó cambio en el sentido negativo.

Asociando lo anterior con la apariencia física de los productos se observa que entre más positivo es el potencial, los depósitos presentan mayor posibilidad de formación y crecimiento de una placa de producto, mientras que al presentarse un potencial más negativo, los depósitos tienden a ser granulares.

El AD es el surfactante que muestra mayor efecto sobre el potencial catódico del sistema, aumentándolo en un 236% y ayudando a evitar el crecimiento del depósito a manera de dendritas. Por otra parte, es importante destacar que con CTBA también se ve afectado el potencial catódico en un 87% en el sentido positivo, a pesar de encontrarse en un intervalo de valores de potencial catódico negativo. Los productos obtenidos en éstos experimentos presentaron crecimiento a manera de placa, aunque se registraron también crecimientos columnares en el borde del electrodo.

Para el caso de los aditivos que presentan un cambio en el potencial catódico en sentido negativo (DSS, CTMA, DA), los productos obtenidos presentan un bajo o nulo índice de formación de placa depositada en el cátodo; generalmente se presentó la producción de polvos, algunos con brillo metálico (CTMA) y en otros casos polvos totalmente opacos (DSS).

3.2.2.2 Potencial total de celda

Durante la realización de las experiencias de la primera etapa experimental se registró el potencial total de celda durante todo el proceso mediante la utilización de un voltímetro, con el objetivo de tener más elementos para determinar el mejor surfactante entre los elegidos. Se monitoreó el potencial de celda en intervalos de diez minutos a lo largo de la prueba, obteniéndose los resultados que se muestran gráficamente a continuación.

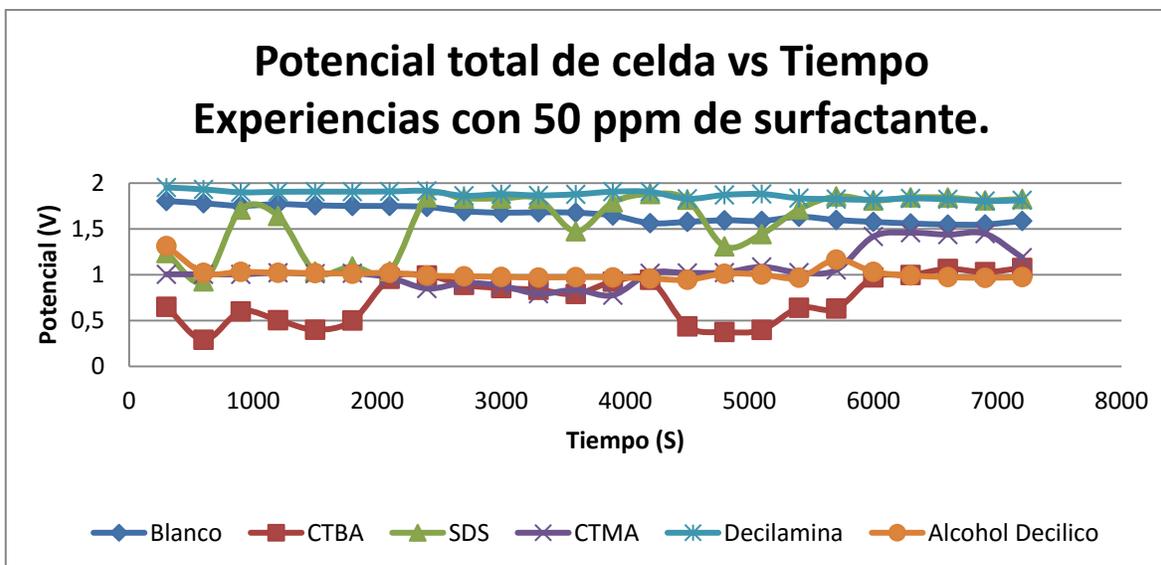


Gráfico 3.7 Potencial total de celda vs tiempo, primera fase experimental, sin aditivo, y con cada aditivo a 50 ppm.

En el Gráfico 3.7 se observa el comportamiento del reactor electroquímico a lo largo del tiempo de prueba transcurrido en cada una de las experiencias realizadas.

Al analizar el anterior gráfico, es posible notar que algunos aditivos como DA y DSS, presentan valores de potencial total de celda superiores al registrado en la prueba realizada sin aditivo, así como la disminución de consumo energético de manera considerable en las pruebas realizadas con la adición de 50 ppm de alcohol decílico, CTBA y CTMA.

Por otra parte, se apreció que con la adición de los surfactantes de carácter catiónico el registro del potencial total de celda presentó gran cantidad de fluctuaciones, mientras que en el caso del alcohol decílico AD, surfactante de carácter no iónico en condiciones acuosas de pH=7, los valores de potencial son más homogéneos, lo cual ayuda de alguna manera a explicar por qué con este aditivo la formación de dendritas es mínima, mientras en el caso de los aditivos catiónicos hay presencia de dichas formaciones en la interfase acero-teflón.

A continuación se presentó la tabla 3.2 en la cual se muestran los valores de potencial total de celda promedio y el porcentaje de cambio, de cada una de las pruebas realizadas con la adición de 50 ppm de surfactante, respecto al potencial total de celda registrado en la prueba sin utilización de aditivo alguno.

Tabla 3.2 Potenciales de celda promedio

Prueba	Potencial total promedio (V)	% de cambio
SA	1.660	-
CTBA	0.739	55.473
DSS	1.601	3.562
CTMA	1.052	36.647
DA	1.873	-12.795
AD	1.012	39.038

En la tabla 3.2, se apreció que la incorporación de aditivos o surfactantes al sistema, conlleva a una disminución en el consumo energético total en la celda, siendo el CTBA el surfactante que presentó el mayor cambio en dicho consumo con un 55% de disminución, mientras que la DA por su parte, ocasiona un aumento en el potencial promedio de 12%, a diferencia del potencial catódico; en este rubro, el AD y CTBA reducen el potencial de la celda, con base en lo cual se determina que el consumo energético en el cátodo se aumenta. Sin embargo, el consumo energético total disminuye al favorecer la reacción anódica. En la tabla 3.3, se muestra el cambio en el potencial anódico tras la adición de 50 ppm de aditivo al proceso.

Tabla 3.3 Potenciales promedio

Prueba	Potencial de celda promedio (V)	Potencial catódico promedio (V)	Potencial anódico promedio (V)
SA	1.660	-0.263	1.397
CTBA	0.739	-0.032	0.707
DSS	1.601	-0.429	1.172
CTMA	1.052	-0.305	0.747
DA	1.873	-0.317	1.556
AD	1.012	0.358	0.654

Anódicamente, el potencial promedio también presentó disminución con la incorporación de algunos surfactantes al proceso, excepto con la incorporación de DA; sin embargo, tras la incorporación de 50 ppm de CTBA y AD, la disminución en el consumo de corriente en la parte anódica es de prácticamente un volt, lo cual a nivel industrial puede traducirse en importantes beneficios económicos, y es una de las principales causas por las cuales se podrían elegir dichos aditivos.

En la tabla 3.4, se presentan los valores de consumo de energía, en KWh/T, así como el cambio en consumo energético de cada una de las pruebas realizadas en esta primera etapa, respecto a la prueba realizada sin la introducción de ninguna especie química ajena al electrolito base.

Tabla 3.4 Consumo de energía

Prueba	KWh/T	% de cambio
SA	456.67	0
CTBA	199.07	56.40
DSS	502.04	-9.93
CTMA	314.22	31.19
DA	514.60	-12.68
AD	278.71	38.96

Con la información presentada en la tabla, se apreció un notable ahorro en el consumo de corriente en las pruebas realizadas con CTBA (56%), CTMA (32%) y AD (39%), con respecto a la experiencia realizada sin la incorporación de aditivos, mientras que en las pruebas en las que se suministró al sistema 50 ppm de DSS y DA el consumo energético se incrementó en 9 y 12 % respectivamente; esto, aunado a la mala calidad de los productos obtenidos, permite no considerar dichos aditivos para las etapas posteriores de experimentación.

3.2.3 Eficiencia de corriente

Con la utilización de la ecuación (2), fue posible obtener el rendimiento farádico para cada una de las pruebas. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.5 Rendimiento farádico para pruebas con 50 ppm de aditivo

Prueba	Concentración PPM	Área (cm ²)	i (A)	Tiempo (s)	Peso experimental	Peso teórico (g)	Rendimiento farádico
SA	0	0.3167	31.67	7200	0.23024	0.2547	0.9037
CTBA	50	0.3167	31.67	7200	0.23513	0.2547	0.9229
DSS	50	0.3167	31.67	7200	0.20199	0.2547	0.7928
CTMA	50	0.3167	31.67	7200	0.21206	0.2547	0.8323
DA	50	0.3167	31.67	7200	0.23054	0.2547	0.9049
AD	50	0.3167	31.67	7200	0.23999	0.2547	0.9420

Al observar la tabla 3.5, se apreció que hay una considerable mejoría en el rendimiento del proceso para los aditivos CTBA y AD, aumentando la eficiencia en 2 y 4 puntos porcentuales respectivamente. En lo referente a DA, también se observa una mejoría en la eficiencia de corriente, respecto a la prueba realizada sin aditivos; sin embargo, esta diferencia no es tan considerable.

En las pruebas realizadas con DSS y CTMA, el rendimiento del reactor disminuyo, además de presentar mala calidad en el producto.

3.2.4 Resumen de resultados de la primera fase experimental y selección de aditivos.

En la tabla 3.6 se presentan todos los resultados obtenidos en esta primera fase experimental a manera de resumen, con el objetivo de hacer un análisis general de los productos tras la adición de 50 ppm de aditivo al sistema en contexto, y con base en dichos resultados y la comparación de éstos con los obtenidos en la prueba sin aditivos, poder elegir los surfactantes que serian utilizados en las siguientes fases experimentales.

Tabla 3.6 Resumen de resultados para pruebas de dos horas sin aditivo y con 50 ppm

Prueba	Aspecto físico	Consumo energético KWh/T	% de eficiencia de corriente.
SA	Regular	456.67	90.3754056
CTBA	Bueno	199.07	92.2948624
DSS	Malo	502.04	79.2865192
CTMA	Malo	314.22	83.2392656
DA	Bueno	514.60	90.4931637
AD	Bueno	278.71	94.2025434

Con base en los resultados presentados en la tabla 4.6, se seleccionaron los aditivos que presentaron mejoras evidentes al proceso; el CTBA y el AD presentaron buen aspecto físico, una disminución notable del consumo de corriente, además de un aumento en el potencial catódico del sistema, lo cual lleva a pensar que se favorece la reacción catódica, que es la que interesa en el proceso, lo que se ve reflejado en la notable mejoría del rendimiento farádico.

Por otra parte, en el caso de CTMA, se presentó una disminución interesante en el consumo de corriente; sin embargo, la calidad del producto depositado dejó mucho que desear al presentar gran cantidad de crecimiento de dendritas a lo largo de la prueba, además de no formar una placa desprendible, y en lo que respecta al rubro de la eficiencia de corriente, ésta es más baja que en la experiencia realizada sin la incorporación de surfactantes. Por todo esto se discrimino para la siguiente etapa experimental.

En lo referente al DSS, este aditivo fue el que presentó los peores resultados obteniéndose un producto opaco, sin formar placa, un aumento en el consumo energético, y el peor porcentaje de eficiencia de corriente, por todo lo anterior, dicho surfactante, quedó excluido para las siguientes etapas experimentales.

El caso particular de las experiencias realizadas con DA, presentan resultados buenos de apariencia física del producto depositado, al formar una placa gruesa, además de tener un porcentaje de eficiencia de corriente ligeramente superior a la obtenida sin aditivos incorporados, pero debido al alto consumo de energía en el proceso, dicho surfactante también fue excluido de la siguiente fase experimental.

Con base en lo anterior, los aditivos seleccionados para la siguiente fase experimental fueron el cloruro de tetra butil amonio, y el alcohol decílico, con los cuales se realizaron pruebas a distintas concentraciones con el objetivo de obtener la concentración mínima requerida para mejores resultados.

3.3 RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL # 2: EXPERIENCIAS CON LOS ADITIVOS SELECCIONADOS A DIVERSAS CONCENTRACIONES

En la primera fase experimental se eligieron los aditivos CTBA y AD, con base en los resultados obtenidos, ya que presentaron notables mejorías al proceso, en los tres rubros cuantificados.

En esta segunda fase experimental, se realizaron pruebas de 4 horas de duración, con los aditivos seleccionados en la fase experimental 1, realizando pruebas a 50,40, 30, 20, 10 y 5 ppm, con el objetivo de conocer la cantidad mínima necesaria, para que la adición de dicho surfactante, surta un efecto satisfactorio al sistema en contexto.

De igual manera que en la primera etapa, se realizaron las evaluaciones de los potenciales registrados a lo largo de las pruebas, así como la adquisición de imágenes, vía microscopía electrónica de barrido (SEM), para obtener el análisis del efecto morfológico obtenido tras la adición de los respectivos surfactantes a distintas concentraciones.

3.3.1 Apariencia física de los productos obtenidos

3.3.1.1 Apariencia física con CTBA

-50 ppm: El producto obtenido presentó brillo metálico intenso, un lustre mayor que el obtenido en las experiencias realizadas sin aditivo. Se apreciaron crecimientos columnares sin la ramificación de brazos dendríticos; esto ocurrió generalmente en las zonas de interfase acero-teflón.

-40 ppm: Se presentaron productos de buen aspecto, con crecimiento de dendritas en los

bordes de la placa dejando un aspecto de corona, la placa presentó dimensiones mayores a las del cátodo.

-30 ppm: Se obtuvo un depósito en forma de placa de buen aspecto, con mucho menor efecto de borde que a concentraciones mayores; las dendritas crecieron en dirección al ánodo.

-20 ppm: A dicha concentración, el depósito obtenido, presentó crecimiento homogéneo formando placa a simple vista, con dendritas cortas y gruesas, pero frágiles.

-10 ppm: Para esta concentración es necesario hacer notar que en ninguna de las pruebas se obtuvieron depósitos en forma de placa; es decir, se obtienen únicamente granos.

-5 ppm: Se presentó el depósito de un producto de buen aspecto, brillante y con crecimiento de dendritas gruesas; a diferencia de la experiencia sin aditivo, el crecimiento dendrítico ocurrió preferencialmente en el borde del cátodo, y fue mínimo.

3.3.1.2 Apariencia física de los productos obtenidos con alcohol decílico AD

-50 ppm: Se presencié el crecimiento dendrítico en los bordes del electrodo; es necesario hacer notar que dicha prueba tuvo que repetirse debido a que en la primer experiencia no se obtuvo el depósito placar probablemente debido a la mala preparación de la superficie del cátodo; sin embargo, se obtuvo un rendimiento farádico excelente.

-40 ppm: En estas experiencias se obtuvieron productos de depósito tipo placa con la aparición de una dendrita central con distintas ramificaciones frágiles.

-30 ppm: Depósito con dendritas pequeñas y formación de placa con zonas ausentes de material depositado, la placa depositada presentó mayor crecimiento en los bordes del electrodo.

-20 ppm: Para esta concentración el depósito formó placa pero se identificó de igual manera la aparición de una dendrita central con diversas ramificaciones frágiles.

-10 ppm: En estas experiencias la producción de dendritas fue mínima, obteniéndose depósitos de buen aspecto en forma de placa.

-5 ppm: A esta concentración se presentó el crecimiento en forma de placa con columnas tipo aguja delgadas y largas; inicialmente se observó la aparición de un polvo blanco en la superficie del cátodo el cual posteriormente se disolvió. El producto final fue depósito de plata en forma de placa con algunos efectos mínimos en los bordes del electrodo.

3.3.2 Potencial catódico

3.3.2.1 Potencial catódico registrado en las pruebas de CTBA a distintas concentraciones

En este inciso de la investigación, se presentan los gráficos obtenidos mediante el software Power Suit Electrochemistry, con la incorporación de: 50, 40, 30, 20, 10 y 5 ppm al electrolito base, así como un gráfico que involucra a todas las pruebas para apreciar la diferencia suscitada según la variación de la concentración del aditivo en cuestión.

CTBA 50 ppm

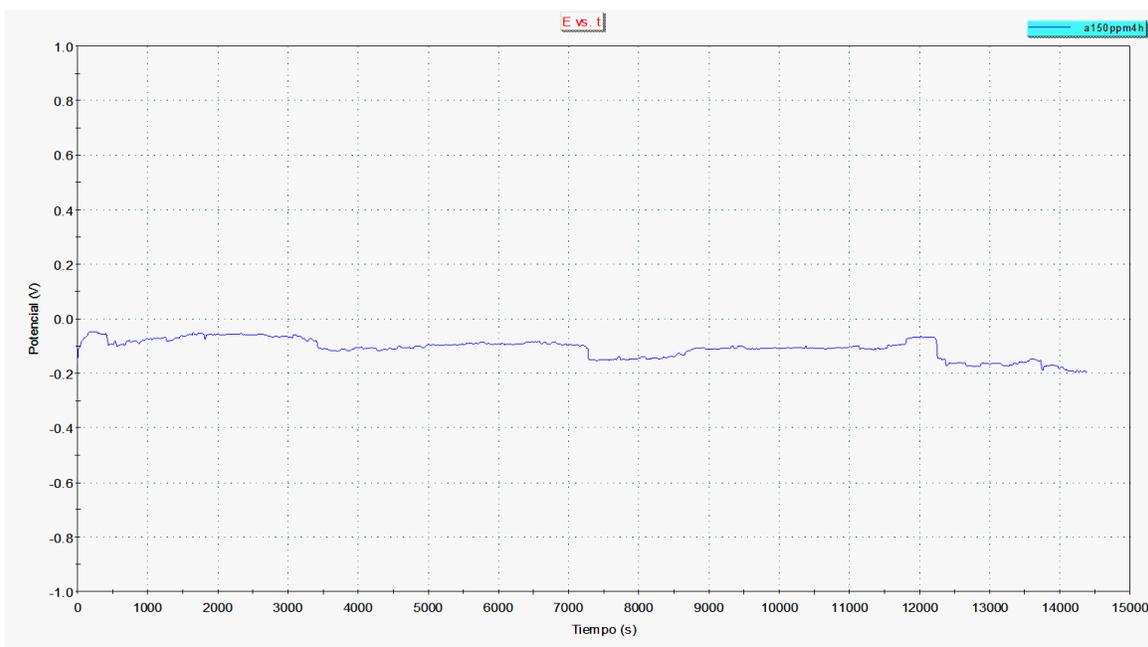


Gráfico 3.8 Potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 50 ppm.

CTBA 40 ppm

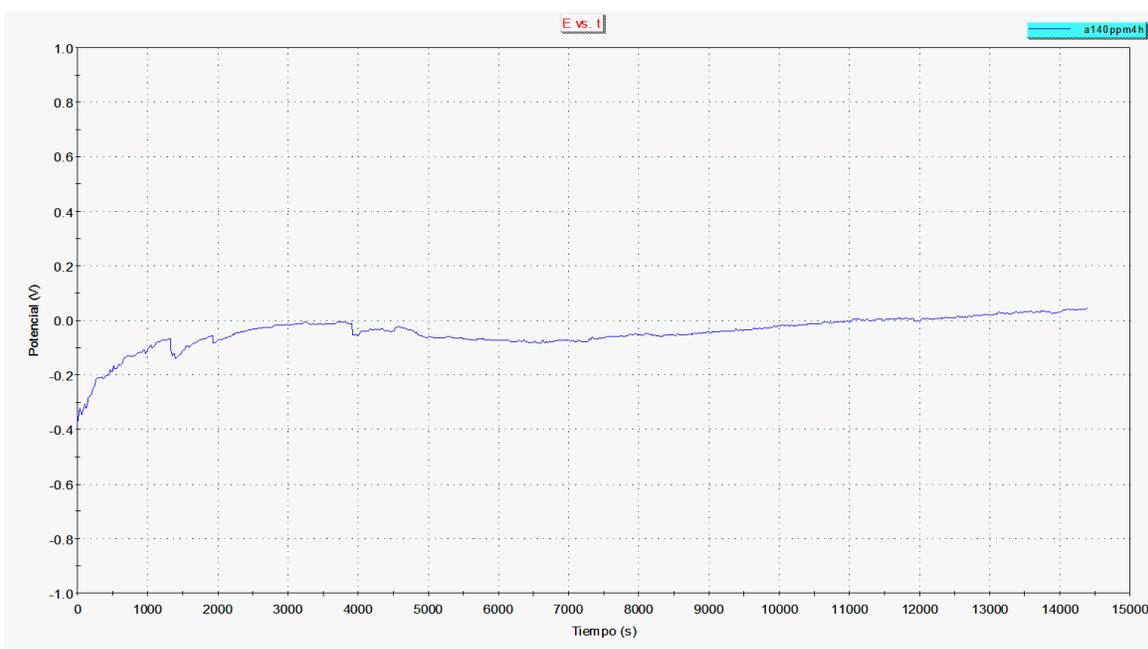


Gráfico 3.9 Potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 40 ppm.

CTBA 30 ppm.

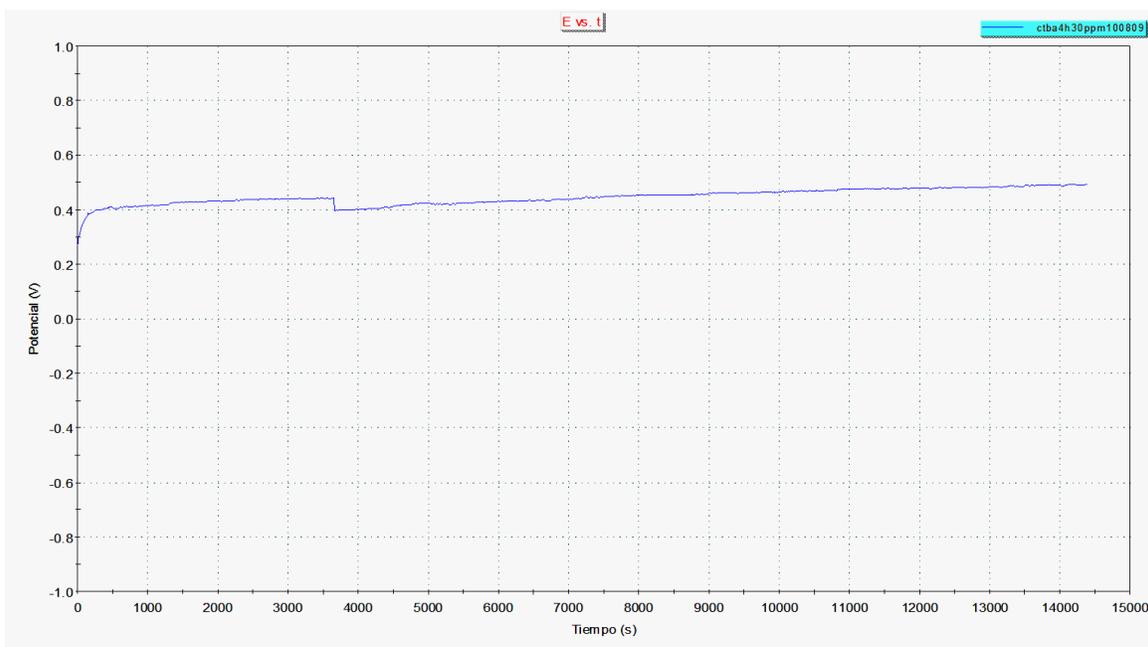


Gráfico 3.10 Potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 30 ppm.

CTBA 20 ppm.

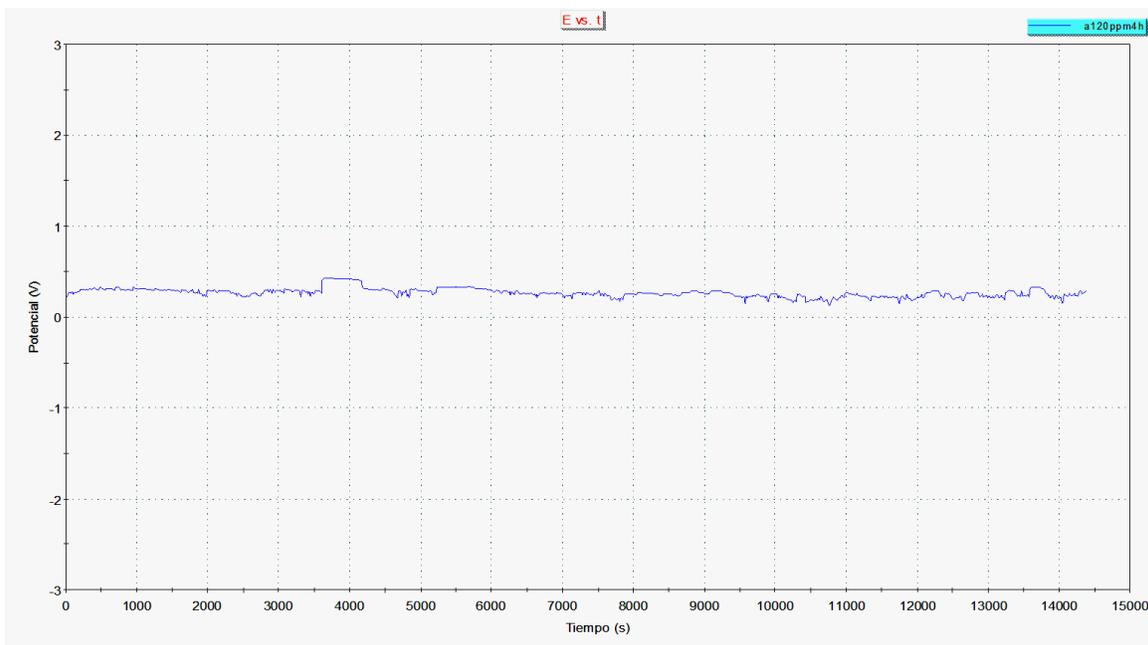


Gráfico 3.11 Potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 20 ppm.

CTBA 10 ppm.

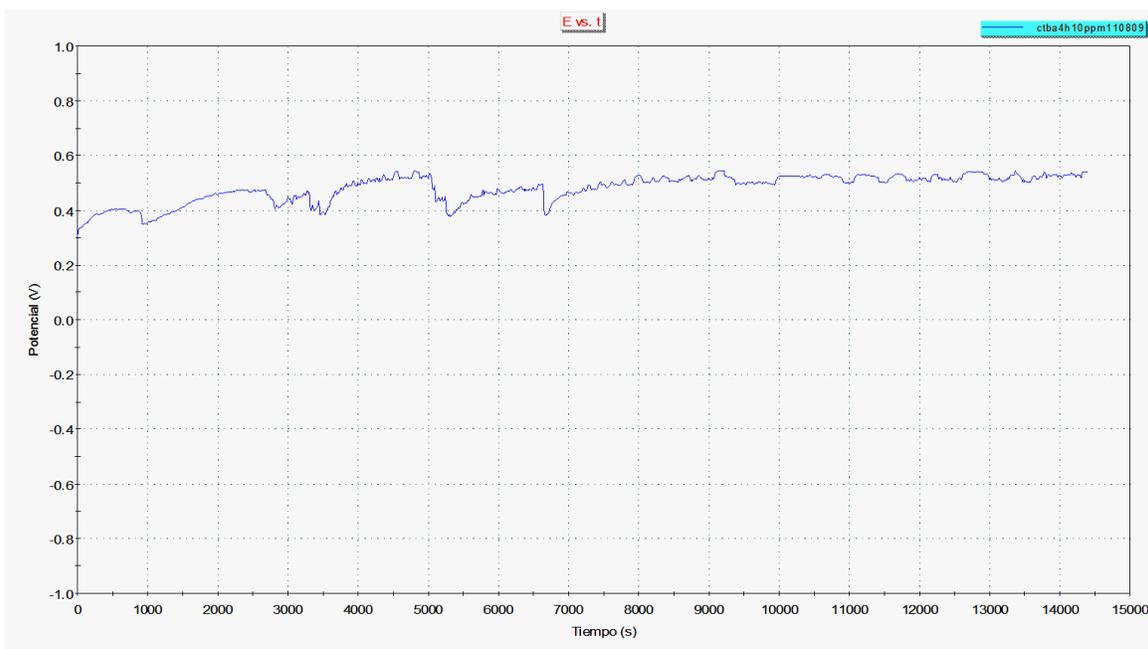


Gráfico 3.12 Potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 10 ppm.

CTBA 5 ppm.

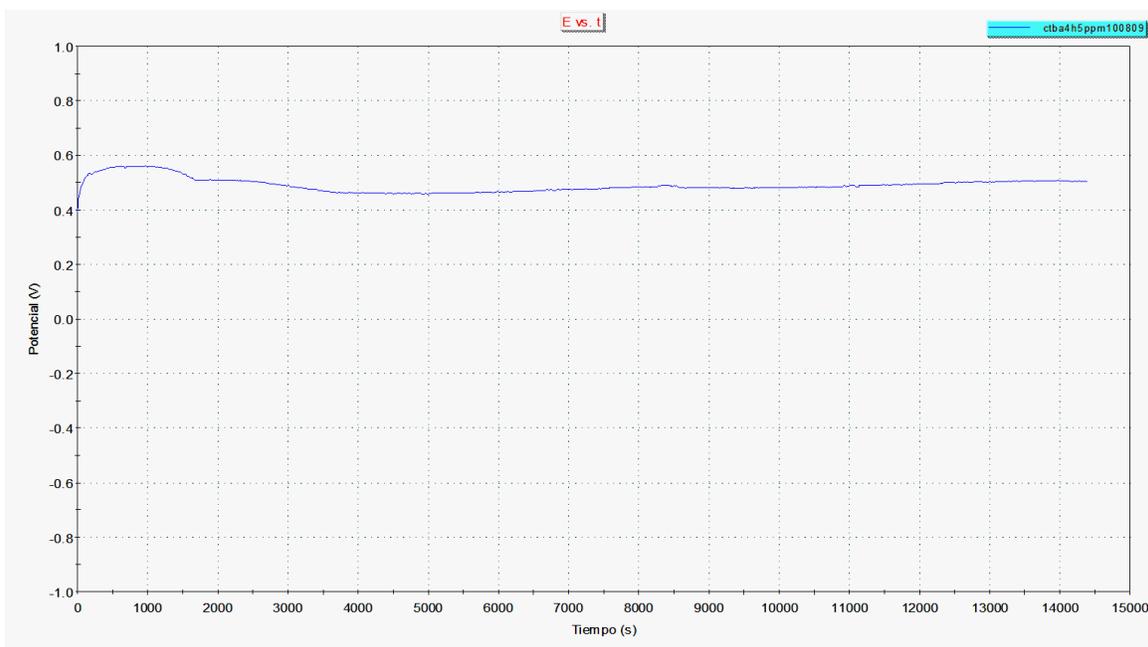


Gráfico 3.13 Potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 5 ppm.

A continuación se presenta el gráfico combinado, en el cual se aprecian las diferencias entre los potenciales registrados durante las pruebas efectuadas con la incorporación de las correspondientes cantidades de CTBA, respecto a la prueba realizada en ausencia de surfactante.

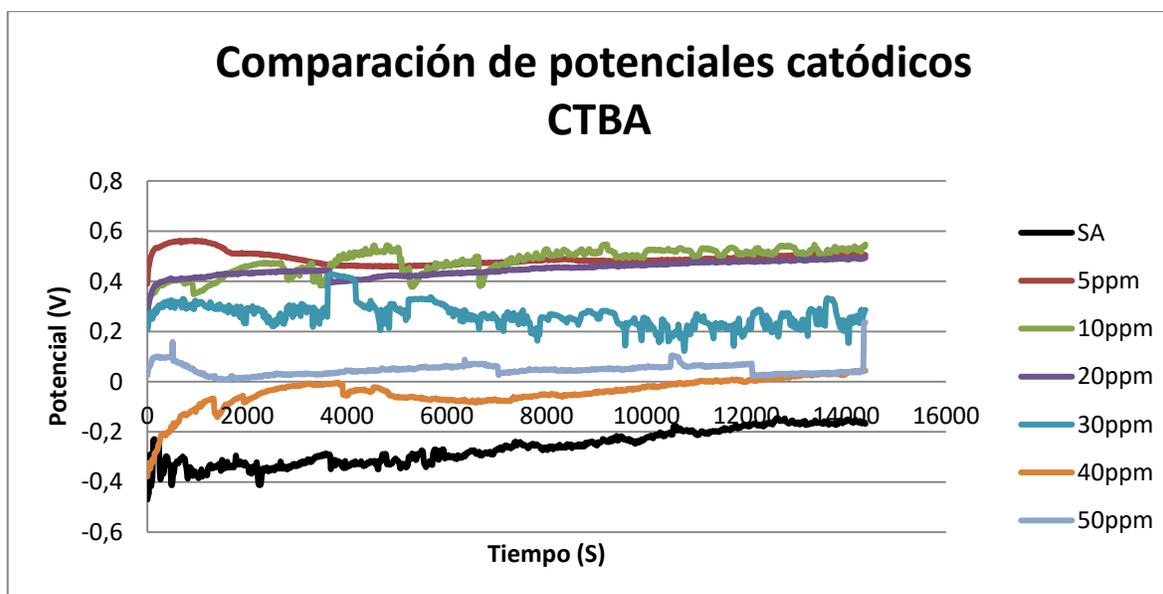


Gráfico 3.14 Potencial catódico vs tiempo, Comparación de potenciales catódicos a diversas concentraciones de CTBA.

Al analizar el gráfico anterior, se observó que existe una disminución considerable en el potencial catódico tras la incorporación de las cantidades superiores de aditivo (40 y 50 ppm), respecto a las realizadas con menor cantidad de aditivo, las cuales presentan una tendencia muy parecida; sin embargo, todas las líneas obtenidas se encontraron por encima de la registrada sin la incorporación de surfactantes.

En la tabla 3.7, se presentan los potenciales promedio y el porcentaje de cambio, que produjo la adición de cada una de las concentraciones de CTBA añadidas al sistema en las distintas pruebas, respecto a la prueba realizada sin aditivo.

Tabla 3.7 Potenciales catódicos promedio

Prueba	Potencial catódico promedio (V)	% de cambio respecto a la prueba sin aditivo.
Sin Aditivo	-0.26335335	0
5 ppm.	0.491156	286.5
10 ppm.	0.480951	282.6
20 ppm.	0.446701	269.6
30 ppm.	0.267238	201.4
40 ppm.	-0.043018	116.3
50 ppm	0.047455	118.0

Con el apoyo de los datos presentados en la anterior tabla, se apreció cierta tendencia de decremento del potencial catódico, conforme aumenta la concentración de aditivo presente en el sistema, hasta una concentración de 40 ppm. Sin embargo existe un incremento en dicho potencial cuando aumenta la concentración a 50 ppm. En el gráfico 3.15 se presentó la línea de tendencia de cambio de potenciales promedio respecto a la concentración de aditivo.

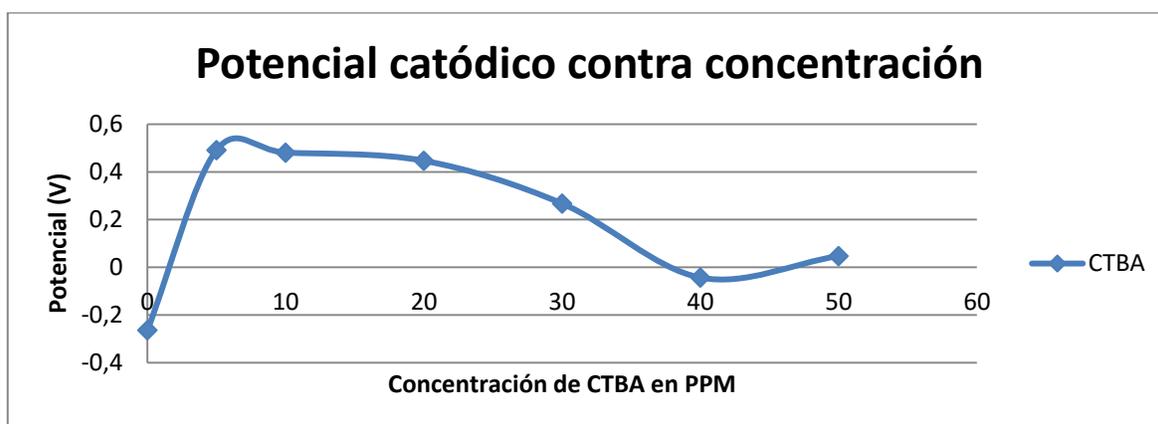


Gráfico 3.15 Potencial catódico vs concentración, CTBA.

Tras la incorporación del aditivo en contexto, se presentó una baja en el potencial catódico promedio a medida que la concentración de aditivo se aumentaba; sin embargo, en casi todas las concentraciones el potencial catódico promedio presentó un incremento respecto a la prueba realizada en ausencia de este agente surfactante. Por otra parte, el potencial de CTBA a 50 ppm en las pruebas realizadas en la segunda fase experimental, presentó un aumento considerable respecto a las pruebas realizadas en la fase experimental anterior.

Porcentualmente hablando, existe un aumento del potencial catódico respecto a la prueba realizada en ausencia de surfactantes en todas las experiencias realizadas de más de 100%. En el caso de las concentraciones de aditivo menores, los cambios son extremadamente grandes, muy cercanos a 300 %; es decir, se favorece considerablemente la reacción catódica.

3.3.2.2 Potencial catódico de las pruebas realizadas con AD

Igualmente que en el caso del CTBA, se realizaron pruebas con concentraciones de 50, 40, 30, 20,10 y 5 ppm para el caso del alcohol decílico AD. A continuación se presentan los potenciales catódicos registrados en cada una de dichas experiencias.

AD 50 ppm.

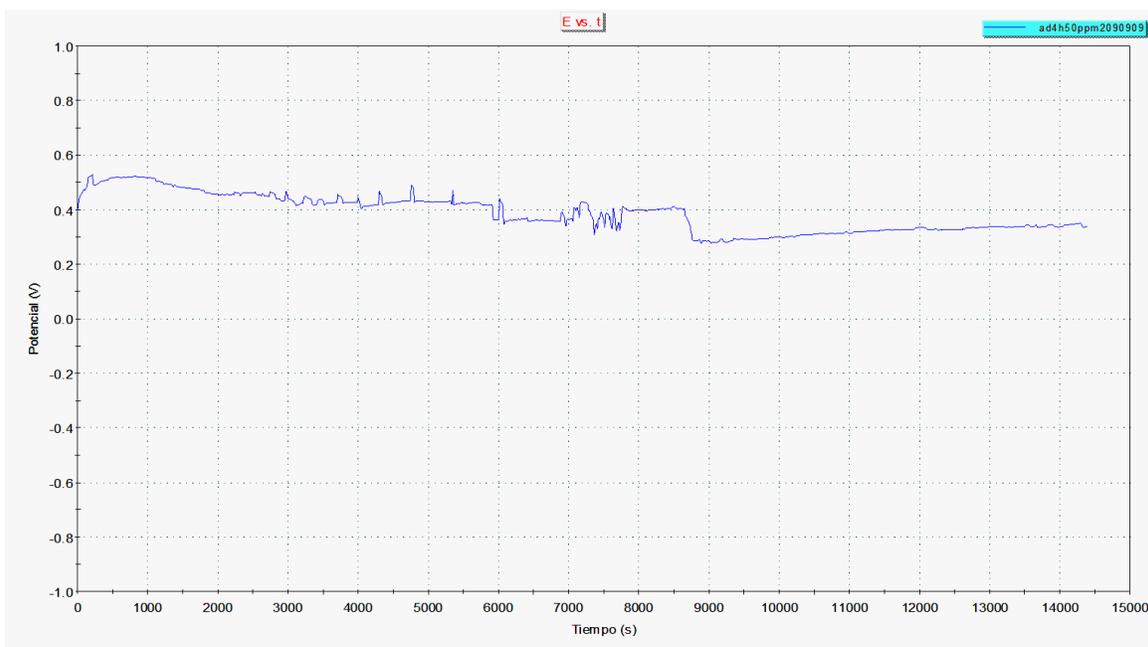


Gráfico 3.16 Potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 50 ppm.

AD 40 ppm.

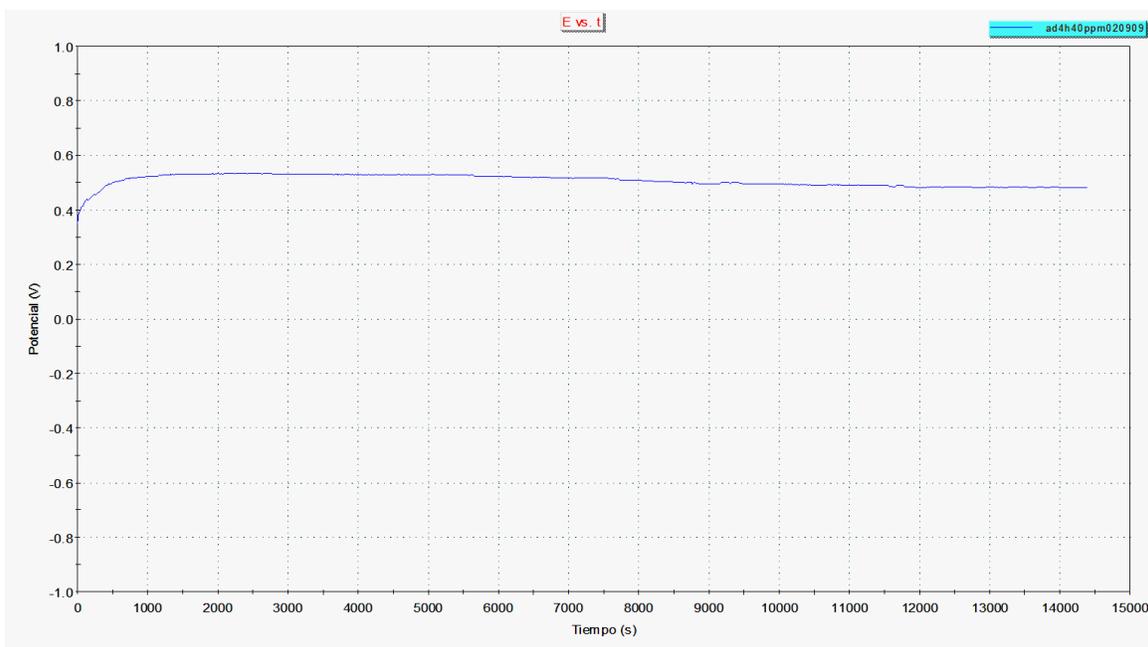


Gráfico 3.17 Potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 40 ppm.

AD 30 ppm.

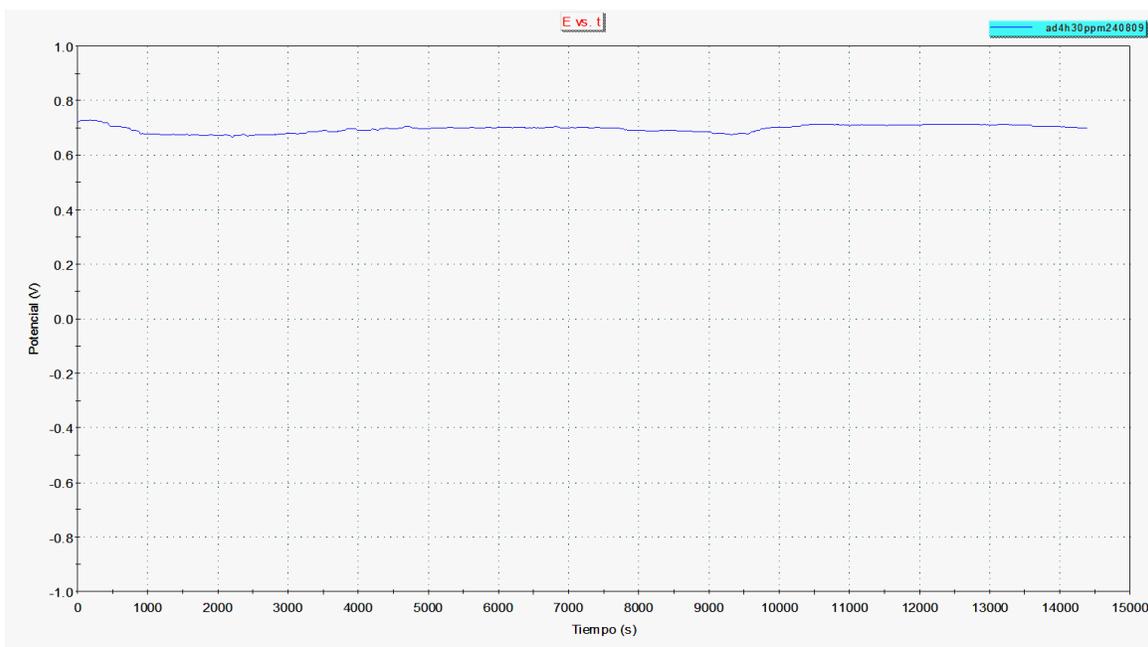


Gráfico 3.18 Potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 30 ppm.

AD 20 ppm.

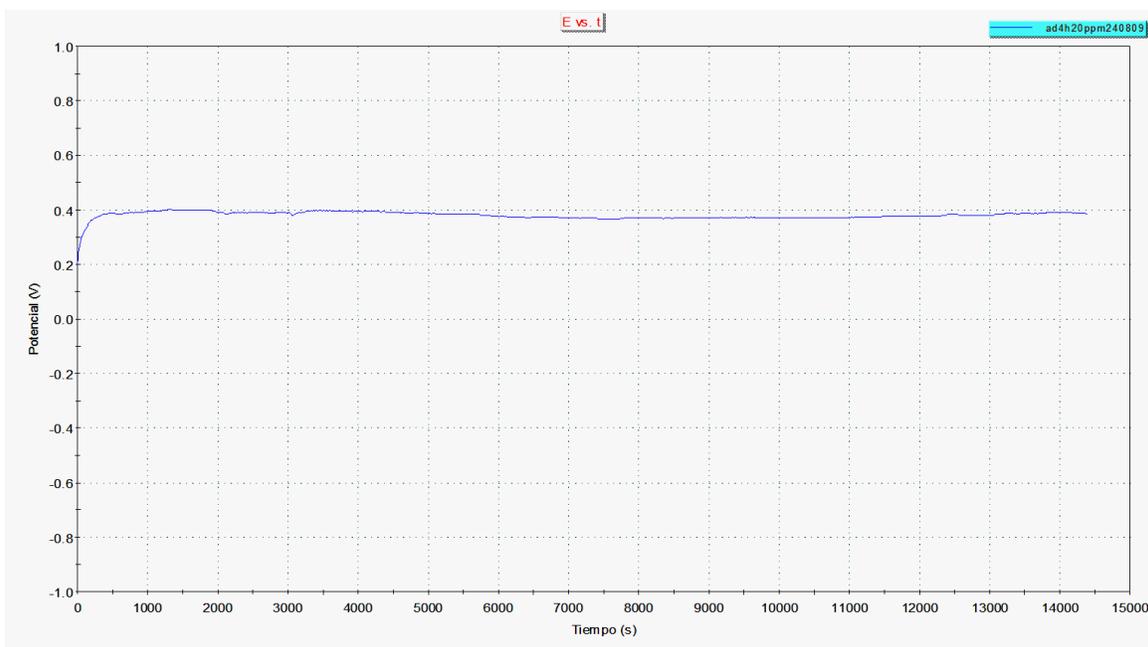


Gráfico 3.19 Potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 20 ppm.

AD 10 ppm.

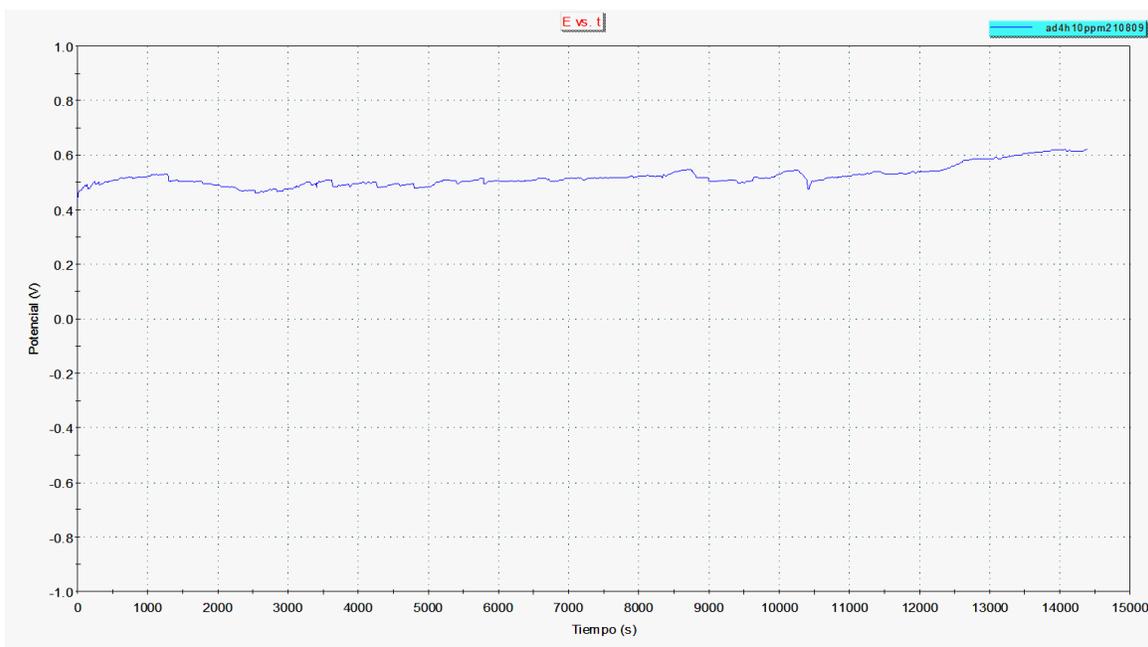


Gráfico 3.20 Potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 10 ppm.

AD 5 ppm.

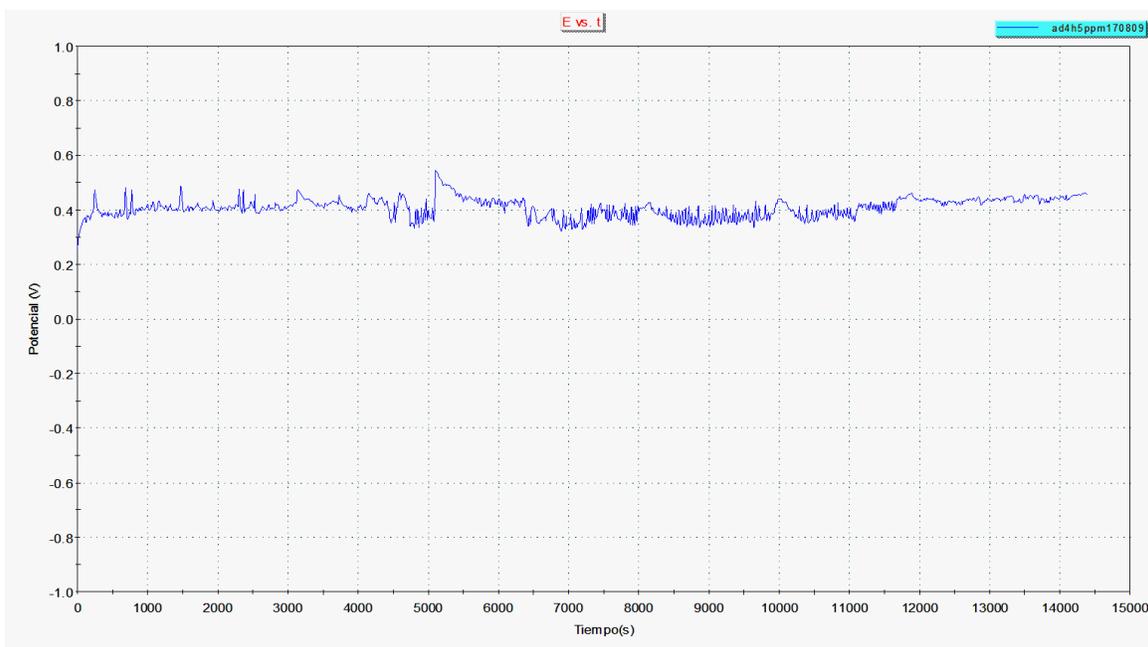


Gráfico 3.21 Potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 5 ppm.

A continuación se presentó el gráfico combinado, en el que se muestran los potenciales catódicos obtenidos en las pruebas realizadas con AD a las distintas concentraciones y la realizada en ausencia de surfactantes.

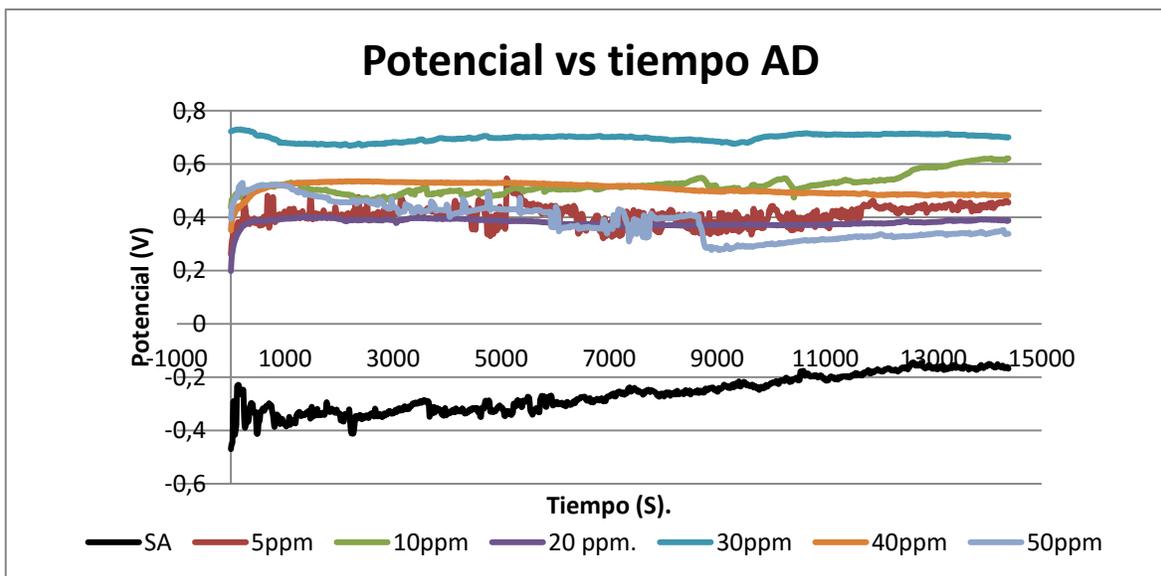


Gráfico 3.22 Potencial catódico vs tiempo, comparación SA y AD diferentes concentraciones.

En el gráfico 3.22, se presentan los potenciales catódicos registrados por el equipo a lo largo del tiempo de duración de las distintas pruebas de electrodeposición. Es posible apreciar que en el caso de la prueba realizada en ausencia de surfactantes (SA), ocurre un aumento en el potencial catódico de todas las pruebas realizadas con AD, en todas las concentraciones evaluadas, respecto al potencial catódico registrado en la prueba Sin aditivo.

En la siguiente tabla se presentan los valores de potencial catódico promedio registrados en cada una de las pruebas realizadas con AD a las distintas concentraciones, así como el porcentaje de cambio respecto al potencial catódico promedio registrado en la prueba sin aditivo.

Tabla 3.8 Potenciales catódicos promedio

Prueba	Potencial catódico promedio (V).	% de cambio respecto a la prueba SA.
Sin Aditivo	-0.26335335	0
5 ppm	0.40593193	254.1
10 ppm	0.52131532	297.9
20 ppm	0.38058659	244.5
30 ppm	0.69746747	364.8
40 ppm	0.50769469	292.7
50 ppm	0.3871031	246.9

Como se observa en la tabla 3.8, la adición de alcohol decílico al sistema en cualquiera de las proporciones, presentó un considerable aumento en el potencial catódico de la celda, siendo el más notable el de la prueba realizada con 30 ppm de AD, seguido por la experiencia con 10 ppm y 40 ppm respectivamente. Es de hacer notar que en todas las experiencias realizadas el cambio en el potencial catódico es de más del 200 %, siempre aumentándose el potencial catódico; sin embargo, el comportamiento de cambio del potencial catódico registrado en las distintas pruebas realizadas a distintas concentraciones de AD, no se presentó de manera lineal; en el gráfico 3.23 se presentan los valores promedio de los potenciales catódicos registrados.

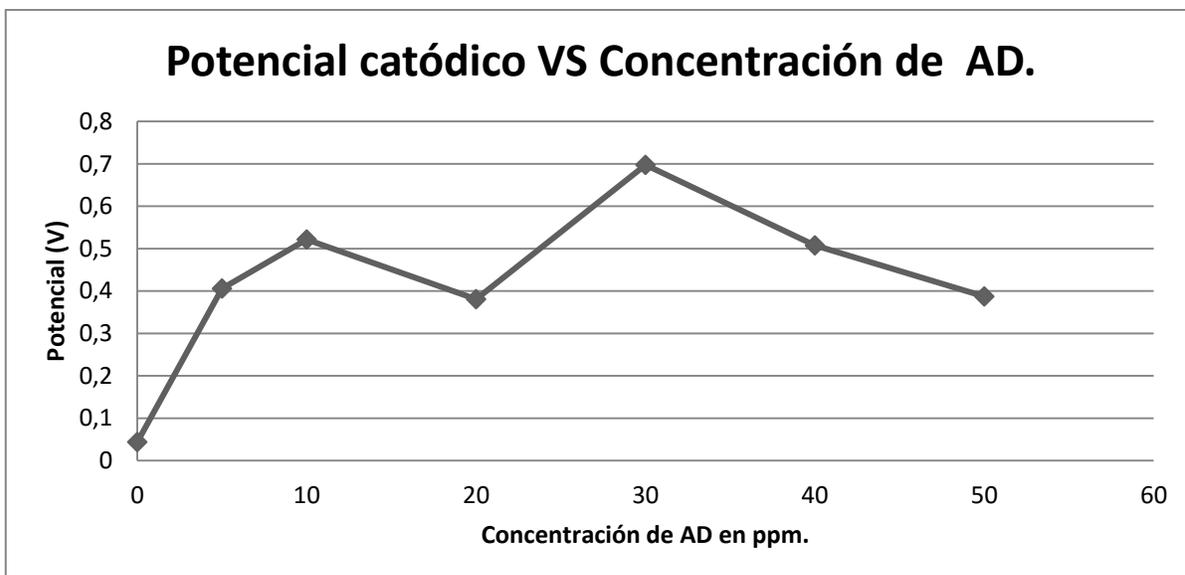


Gráfico 3.23 Potencial catódico vs concentración de AD.

Al observar el gráfico 3.23, se apreció que no existe una proporcionalidad, en cuanto al aumento en el potencial catódico, con la variación de la cantidad de aditivo presente en el sistema. Sin embargo, se observa que a cualquier cantidad de surfactante suministrada al proceso, el sistema responde aumentando el potencial catódico, y favoreciendo la reacción catódica.

3.3.3 Potencial total de celda

En este punto de la fase experimental # 2, se presentan los resultados correspondientes a los potenciales de celda monitoreados con la ayuda de un multímetro manual, registrados, en lapsos de 10 minutos durante el periodo completo de duración de cada una de las pruebas.

3.3.3.1 Potencial total de celda CTBA

El potencial total de celda fue registrado en intervalos de 10 minutos a lo largo de las 4 horas de duración de cada una de las pruebas realizadas, con cada una de las concentraciones de CTBA a evaluar. Los resultados serán presentados a continuación para su análisis.

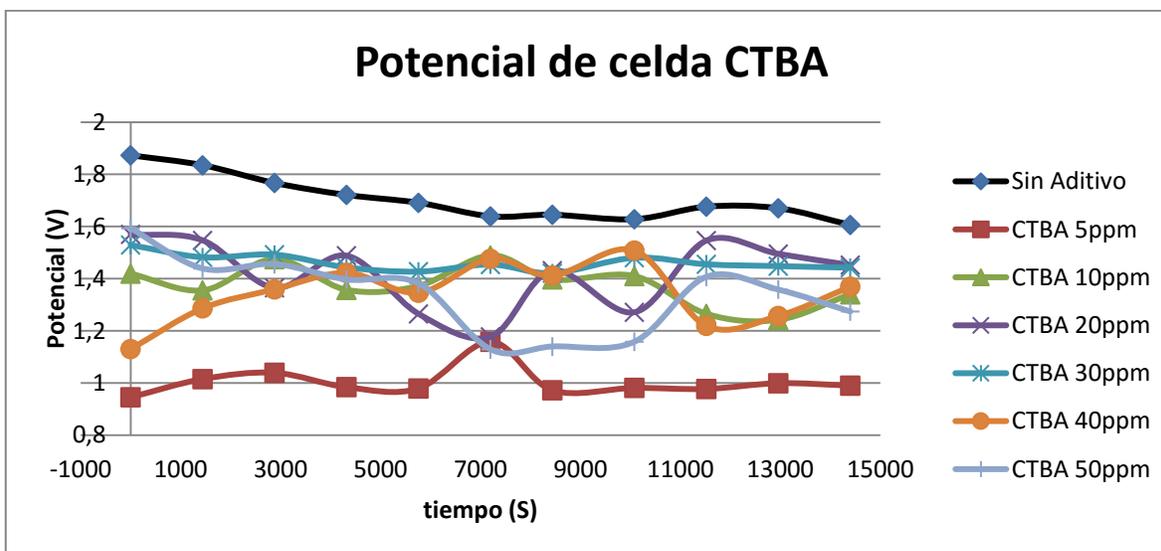


Gráfico 3.24 Potencial catódico vs tiempo, distintas concentraciones de CTBA.

En el gráfico 3.24 se muestran las líneas obtenidas con los datos registrados a lo largo de cada una de las pruebas, en las que a diferencia de los potenciales catódicos registrados, todas las líneas obtenidas para las pruebas en las que se utilizó aditivo se encuentran por debajo de la línea de referencia obtenida con el electrolito puro, siendo la más baja la recta correspondiente a la experiencia realizada con 5 ppm de CTBA. En la tabla 3.9 se apreció de manera más clara el cambio que sufrió el sistema en cuanto a potencial total, tras la incorporación de CTBA a distintas concentraciones al sistema.

Tabla 3.9 Potenciales de celda promedio CTBA

Concentración de CTBA en ppm.	Potencial de celda promedio (V)	% de cambio respecto a la prueba sin aditivo.
0	1.70463	0
5	1.00354	41.1
10	1.37463	19.3
20	1.41881	16.7
30	1.46118	14.2
40	1.34401	21.1
50	1.33936	21.4

Como se apreció en la tabla 3.9, la concentración de CTBA, en la cual se presentó el mayor cambio en el potencial catódico es la de 5 ppm, en la que se registró un cambio en el potencial de celda del 41%, seguida por las concentraciones de 40 y 50 ppm, las cuales presentaron potenciales de celda similares, con un cambio respecto al potencial registrado sin aditivo de un 21 % con las concentraciones intermedias; es decir, 10, 20 y 30 ppm; el cambio en el potencial total de la celda respecto al obtenido sin la incorporación de surfactantes fue de 19, 16 y 14 % respectivamente.

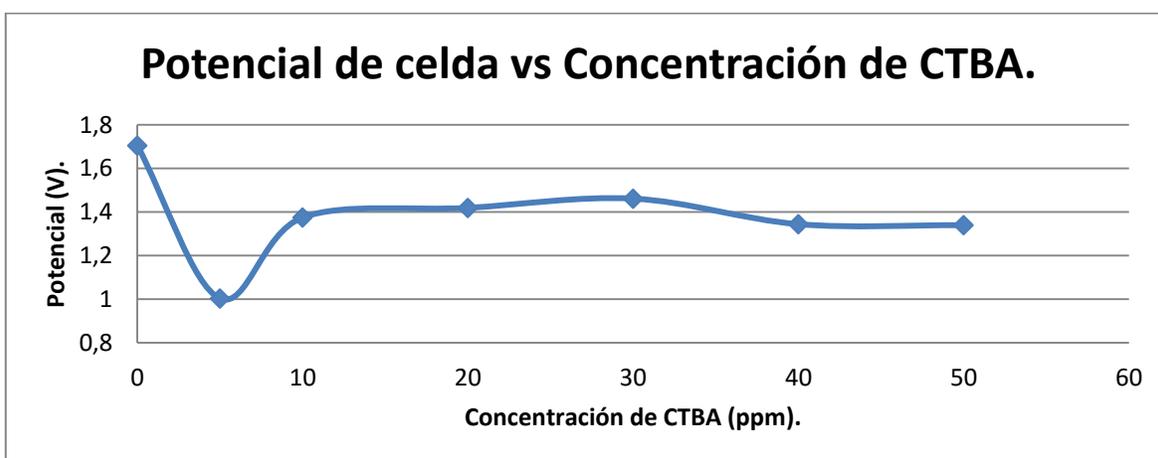


Gráfico 3.25 Perfil del cambio del potencial de celda promedio, a distintas concentraciones de CTBA.

Evaluando el promedio del potencial total del reactor a distintas concentraciones de CTBA, se observó que tras la adición de surfactante al sistema, se da un decremento considerable en dicho potencial, y conforme se aumenta la concentración de aditivo, el potencial aumenta, hasta llegar a 30 ppm que es donde se encuentra el valor máximo de potencial total promedio; a partir de ahí la línea presentó una pendiente ligeramente negativa hacia las 40 ppm, aunque al adicionar 50ppm el potencial se ve nuevamente incrementado; dicho aumento es mínimo.

3.3.3.2 Potencial total de celda AD

El potencial total del sistema se registró en cada una de las pruebas realizadas en la fase experimental #2. A continuación se presentó el gráfico 3.24, en el cual es posible visualizar, los potenciales totales de celda registrados en las pruebas efectuadas con distintas concentraciones de AD, así como el registrado en la prueba realizada sin aditivos como punto de referencia.

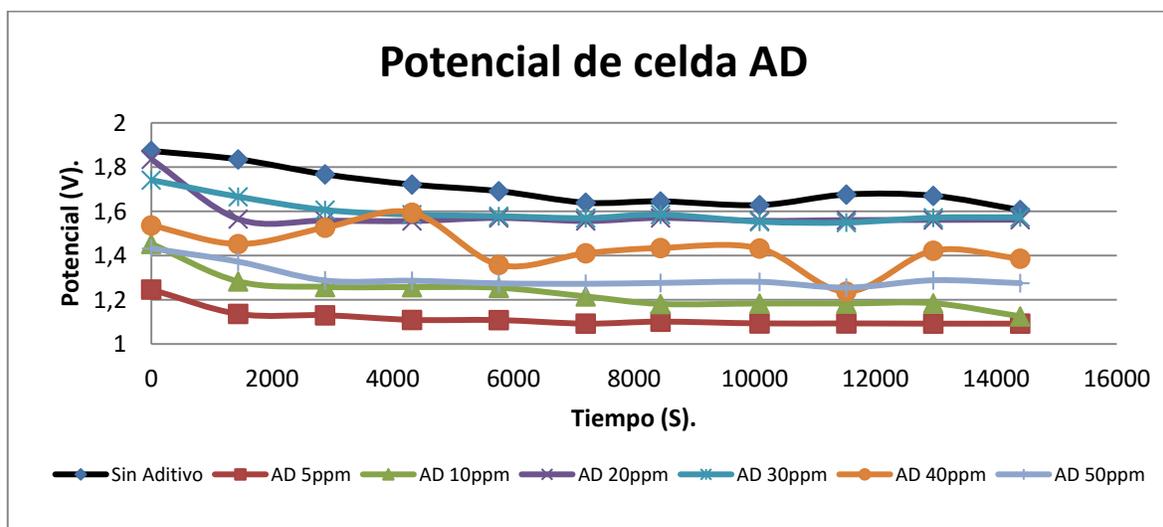


Gráfico 3.26 Potencial de celda AD.

En lo referente al potencial de celda de las experiencias realizadas con AD a distintas concentraciones, de manera similar al caso de CTBA, todas las experiencias realizadas presentan valores por debajo de los registrados en la prueba sin incorporación de aditivos, siendo la prueba realizada con 5 ppm de AD en la que se apreció mayor decremento del potencial total de celda.

En la tabla 3.10, se presentan los valores de potencial de celda promedio registrados en cada una de las experiencias realizadas, así como el porcentaje del cambio, respecto al potencial de celda promedio obtenido en la prueba efectuada sin aditivos.

Tabla 3.10 Potencial de celda promedio AD

Concentración de AD.	Potencial total promedio (V)	%de cambio respecto a la prueba SA.
Sin Aditivo	1.70463	0
5 ppm	1.11745	34.4
10 ppm	1.23418	27.6
20 ppm	1.58636	6.9
30 ppm	1.59781	6.2
40 ppm	1.43518	15.8
50 ppm	1.29981	23.7

Es necesario hacer notar que tras la incorporación del surfactante, el sistema en respuesta presentó un decremento en el potencial total de celda en todas las experiencias realizadas, siendo la experiencia de 5 ppm de AD en la que se registró el mayor cambio de potencial de celda con un 34.4 %, con 10 y 50 ppm. Así se obtuvieron cambios de 27 y 24 % respectivamente, mientras que en los valores medios de concentración, es decir 20, 30 y 40 ppm, el decremento en el potencial fue de 7, 6 y 16 %.

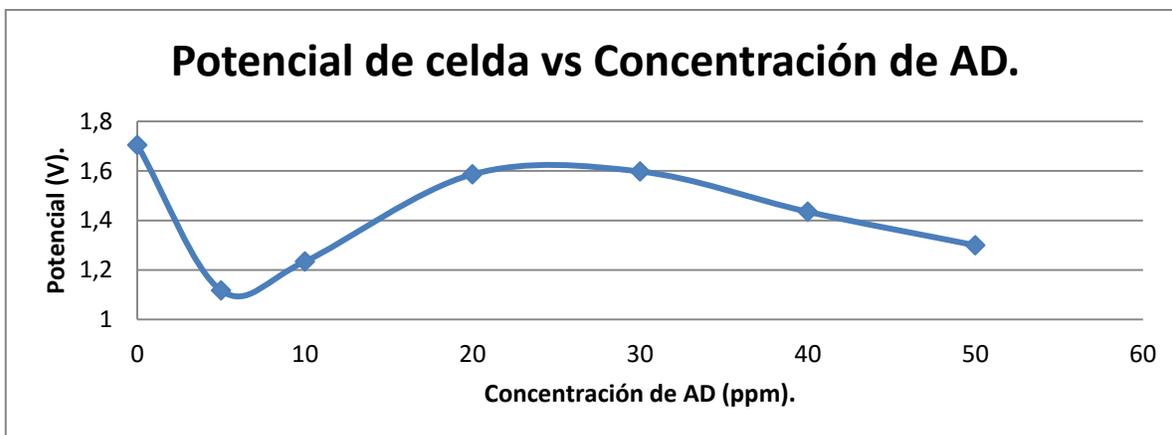


Gráfico 3.27 Potencial de celda vs Concentración de AD.

En el gráfico 3.27, se apreció la tendencia de incremento en el potencial total de celda, conforme se aumenta la concentración del surfactante; sin embargo, a 30 ppm se alcanza un máximo del potencial, y a concentraciones mayores a ésta, el sistema responde con un decremento en el potencial total del sistema.

El consumo de energía es parámetro importante para este proceso. A continuación se presentó una tabla en la que se muestra el consumo en KWh/T que se registró en esta segunda fase experimental.

Tabla 3.11 Consumo energético CTBA

Concentración de CTBA Ppm	Consumo de corriente KWh/T	% de cambio en el consumo de corriente
0	443.2	0
5	252.2	43.1
10	358.4	19.1
20	358.5	19.1
30	371.2	16.2
40	336.4	24.1
50	352.6	20.4

En cuanto al consumo energético, se observó considerable ahorro en cada una de las experiencias realizadas, un 43% en el caso de la prueba con 5 ppm de CTBA, mientras que con 30 ppm se presentó el menor decremento con casi 16%, no obstante que es un ahorro económico considerable.

Tabla 3.12 Consumo energético AD

Concentración de AD Ppm.	Consumo de corriente KWh/T.	% de cambio en el consumo de corriente.
0	443.2	0
5	300.4	32.2
10	288.6	34.8
20	312.9	29.4
30	355.7	19.7
40	309.2	30.2
50	256.8	42.1

En la tabla 3.12, se apreció el decremento de consumo energético para las pruebas realizadas con AD. El máximo ahorro en el consumo de este suministro se presentó a la concentración de 50 ppm con 42%, mientras que el menor ocurre, en la concentración de 30 ppm con prácticamente un 20% de ahorro en el consumo energético. Por otra parte, a bajas concentraciones de aditivo se presentaron ahorros energéticos de 32 y 34 %, para 5 y 10 ppm de AD.

En general se afirma que tras la incorporación de los dos aditivos evaluados se presentó un ahorro energético, en cualquiera de las concentraciones evaluadas.

3.3.4 Eficiencia de corriente

Para cada experiencia realizada fue necesario calcular el rendimiento farádico, a partir de la ecuación (2), mencionada antes.

3.3.4.1 Rendimiento farádico para las experiencias realizadas con CTBA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada una de las pruebas a manera de tabla, para facilitar su interpretación.

Tabla 3.13 Rendimiento farádico CTBA

Concentración de CTBA en ppm	Área (cm ²)	i (mA)	Tiempo (s)	Peso experimental (g)	Peso teórico (g)	rendimiento farádico
0	0.3167	31.67	14400	0.46725	0.5095	0.9170
5	0.3167	31.67	14400	0.50409	0.5095	0.9893
10	0.3167	31.67	14400	0.48587	0.5095	0.9535
20	0.3167	31.67	14400	0.50135	0.5095	0.9839
30	0.3167	31.67	14400	0.4986	0.5095	0.9785
40	0.3167	31.67	14400	0.48116	0.5095	0.9443
50	0.3167	31.67	14400	0.50612	0.5095	0.9933

El rendimiento farádico de las distintas pruebas realizadas con diferentes concentraciones de CTBA, se presentó en la tabla 3.12. Se observa que para cada concentración, el rendimiento obtenido resulta muy superior al registrado en la prueba realizada sin aditivo, obteniéndose valores de hasta 0.99; es decir, que se utilizó la mayoría de la corriente suministrada al sistema para la producción exclusiva del depósito deseado.

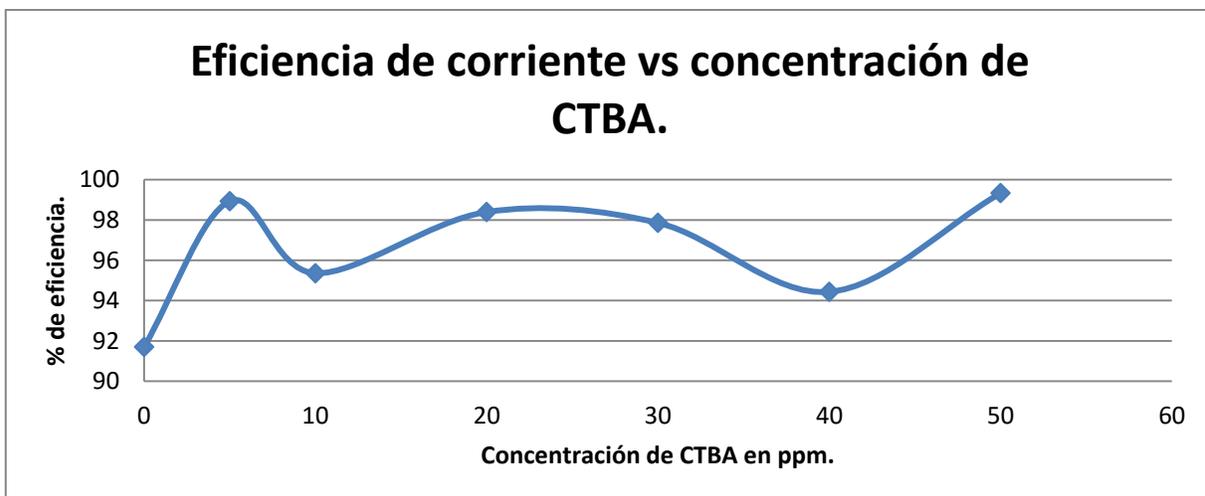


Gráfico 3.28 Eficiencia vs concentración de CTBA.

El perfil de eficiencia de corriente eléctrica, no corresponde al perfil del potencial total de celda; sin embargo, la eficiencia de corriente registrada en todas las pruebas presentó una notable mejoría respecto a la registrada en la prueba sin aditivos.

3.3.4.2 Rendimiento farádico para experiencias realizadas a diversas concentraciones de AD

El rendimiento farádico para las pruebas realizadas con diversas concentraciones de AD, se presentó en la siguiente tabla.

Tabla 3.14 Rendimiento Farádico AD

Concentración de AD en ppm	Área (cm ²)	i (mA)	Tiempo (s)	Peso experimental (g)	Peso teórico (g)	Rendimiento farádico
0	0.3167	31.67	14400	0.46725	0.5095	0.9170
5	0.3167	31.67	14400	0.50795	0.5095	0.9969
10	0.3167	31.67	14400	0.47148	0.5095	0.9253
20	0.3167	31.67	14400	0.47556	0.5095	0.9333
30	0.3167	31.67	14400	0.50265	0.5095	0.9865
40	0.3167	31.67	14400	0.49989	0.5095	0.9811
50	0.3167	31.67	14400	0.50693	0.5095	0.9949

Los datos presentados en la tabla 4.14, muestran el mejoramiento del proceso, en cuanto a la cantidad de producto obtenido, y la eficiencia de la corriente utilizada, ya que en todas las experiencias realizadas con la adición de AD en sus distintas concentraciones evaluadas, existe un incremento considerable en el rendimiento farádico registrado para cada experiencia respecto al obtenido en la prueba efectuada sin la incorporación de surfactantes.

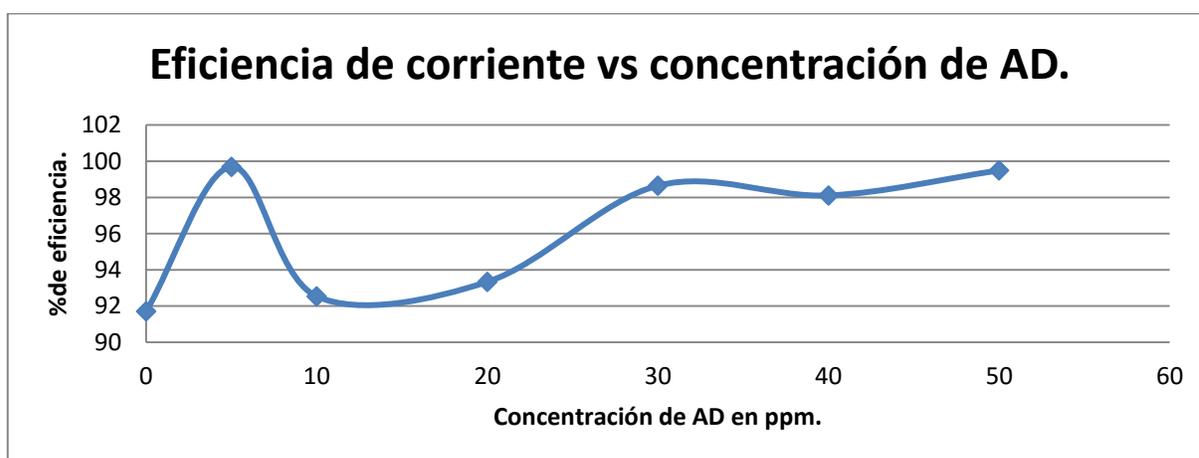


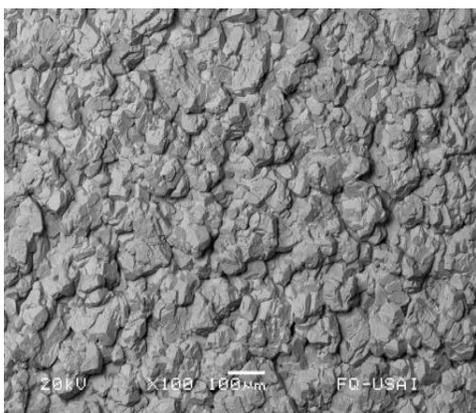
Gráfico 3.29 Eficiencia vs concentración de AD.

En el gráfico 3.29, se presentó el perfil de eficiencia de corriente del sistema a distintas concentraciones de AD, en el cual se apreció el incremento en la eficiencia del proceso para cada una de las pruebas respecto a la eficiencia presentada en la experiencia sin aditivo, obteniéndose rendimientos enormes en el caso de las experiencias realizadas con 5 y 50 ppm respectivamente, mientras que en 10 y 20 ppm, el incremento existe pero no es tan grande como en las experiencias mencionadas.

3.3.5 Morfología de los productos depositados

Es necesario hacer mención de que no en todas las pruebas realizadas se formaron depósitos en placa; en este inciso, se presentó el análisis de las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido con el objeto de comparar dichas imágenes con la de referencia, y determinar el efecto que tiene la incorporación del surfactante al sistema en cada una de sus concentraciones en cuanto a la morfología de los productos.

3.3.5.1 Cambio en la morfología del producto tras la adición de CTBA



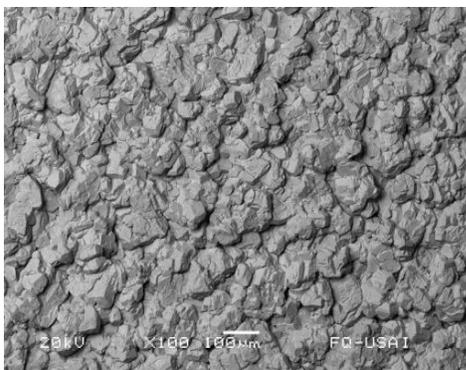
i.3.1 Imagen a 100x placa SA.



i.3.2 Imagen a 100x placa 5 ppm CTBA.

Al comparar estas dos imágenes, se deduce que con la presencia del aditivo a esta concentración, el depósito es más brillante es por eso que la imagen i.3.1 se observa más opaca. Aunado a lo anterior se observa un efecto de redondeo de los bordes en los aglomerados del depósito, así como una mayor acumulación de material en ciertas zonas.

Debido a que con 10 ppm de CTBA no se formó placa, no es posible mostrar la comparación con la imagen obtenida del producto de la prueba sin aditivo.

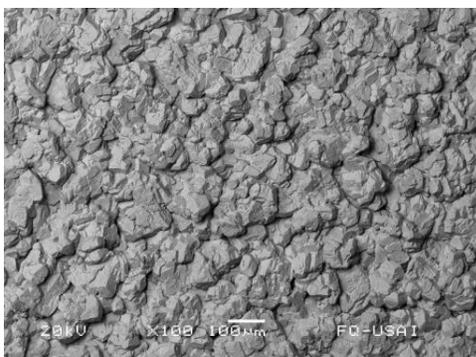


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

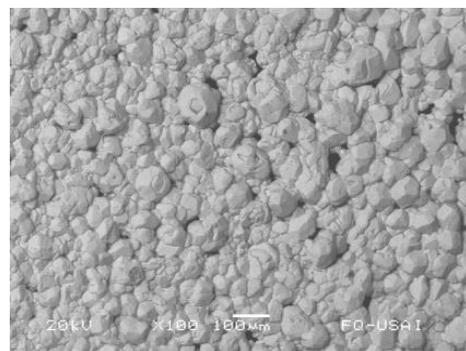


i.3.3 Imagen a 100x placa 20 ppm CTBA.

A concentraciones de aditivo más elevadas, los aglomerados de materia son mucho mayores en tamaño. Se sigue apreciando mayor lustre metálico comparado con el depósito sin aditivo.

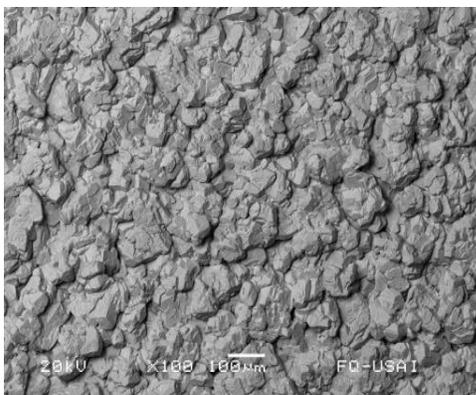


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

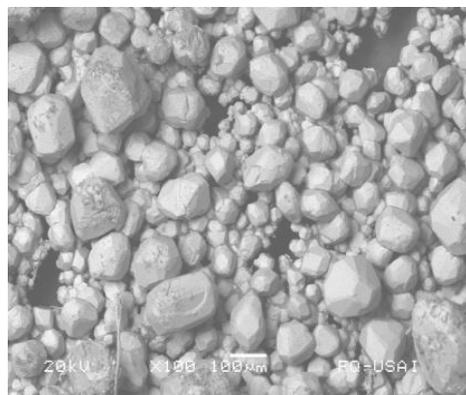


i.3.4 Imagen a 100x placa 30 ppm CTBA.

En presencia de 30 ppm de CTBA, la densidad de aglomerados de materia, así como el tamaño de estas, es más homogénea que con 20 ppm; se apreció mayor brillo metálico comparado con el depósito sin aditivo, aunque con apreciables zonas con ausencia de material depositado; el brillo metálico es menor que con 5 ppm de CTBA.

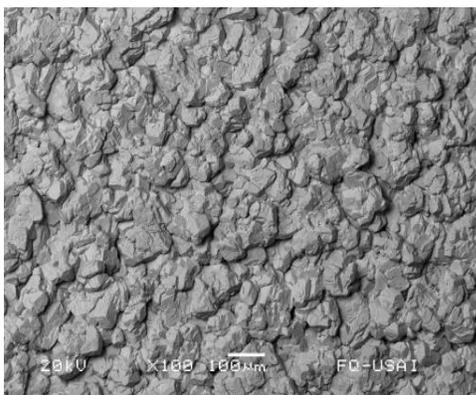


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

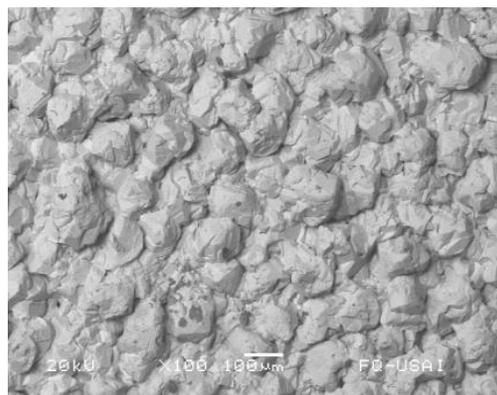


i.3.5 Imagen a 100x placa 40 ppm CTBA.

Es apreciable que conforme aumenta la cantidad de sustancia adicionada al electrolito el depósito modifica su morfología, depositándose aglomerados cada vez de mayor tamaño; en presencia de CTBA es apreciable el aumento de zonas sin depósito, aunque es necesario hacer notar que la eficiencia de corriente es mayor.



i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

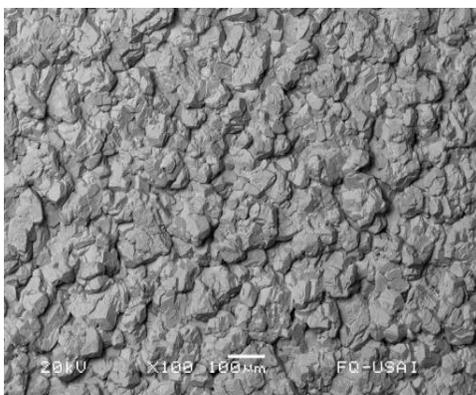


i.3.6 Imagen a 100x placa 50 ppm CTBA.

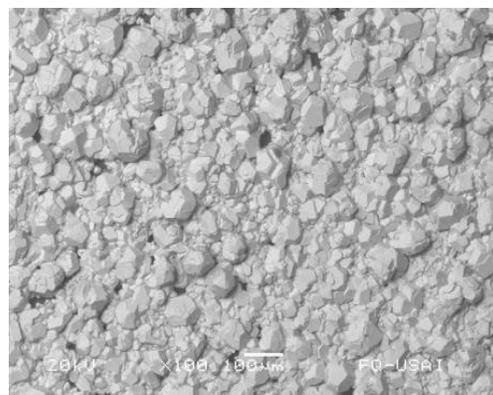
A la máxima cantidad de CTBA utilizada en las experiencias se apreció un crecimiento más homogéneo de los aglomerados depositados, así como un notorio cambio en el brillo metálico del producto. Por otra parte, los aglomerados no se observan tan redondos como

a concentraciones menores, aunque el rendimiento farádico no es tan alto como a otras concentraciones; el potencial de celda se disminuyo notoriamente.

3.3.5.2 Cambios morfológicos, en los productos depositados con la adición al sistema de AD a distintas concentraciones

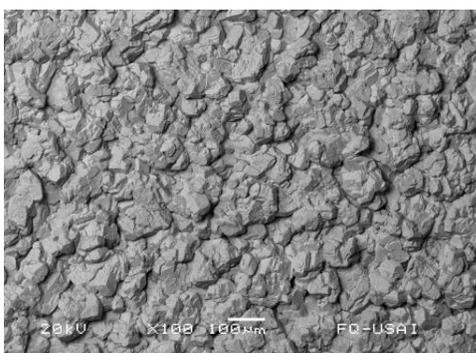


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

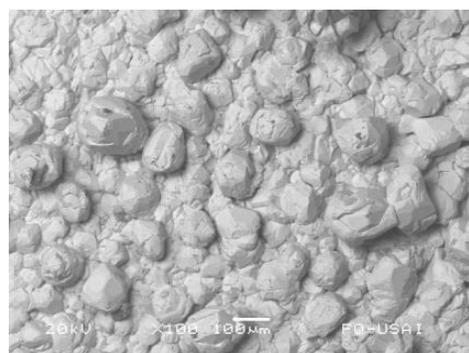


i.3.7 Imagen a 100x placa 5 ppm AD.

De igual manera que en el caso de 5 ppm de CTBA, con alcohol decílico a 5 ppm, se apreció un cambio en la tonalidad de la imagen por mayor brillo del depósito. En este caso, los aglomerados de materia son más uniformes que con CTBA y más pequeños, además de presentar también efecto de redondeo.

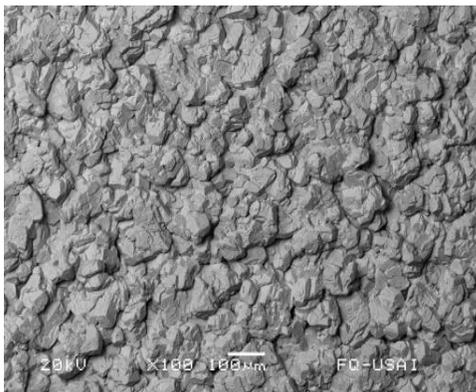


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

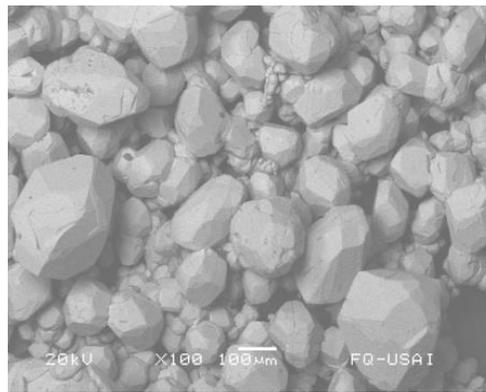


i.3.8 Imagen a 100x placa 20 ppm AD.

A concentraciones de aditivo más elevadas, los aglomerados de materia son mucho mayores en tamaño, y se sigue apreciando mayor lustre metálico comparado con el depósito sin aditivo.

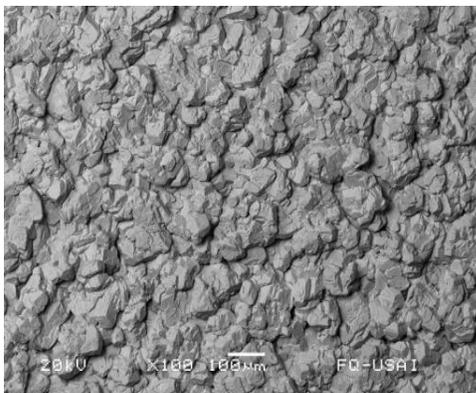


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

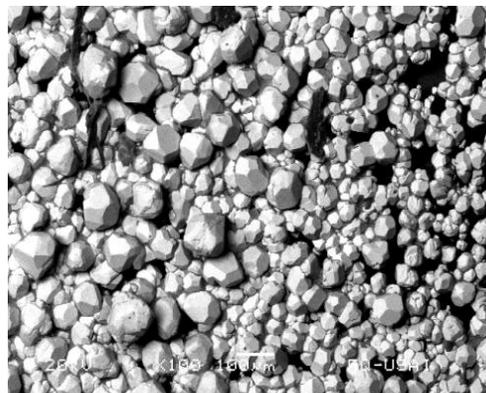


i.3.9 Imagen a 100x placa 30 ppm AD.

En el caso de alcohol decílico a 30 ppm en la solución, los aglomerados son mucho más burdos y heterogéneos, aunque se continúa la tendencia de presentar mayor brillo que en ausencia de aditivo.

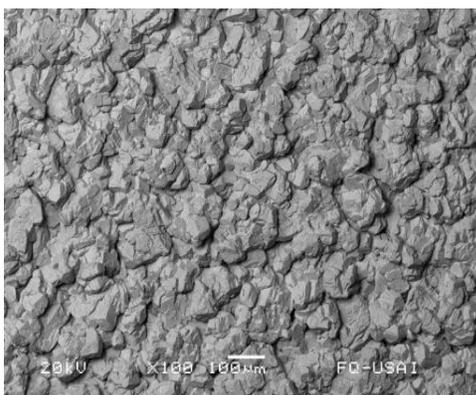


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

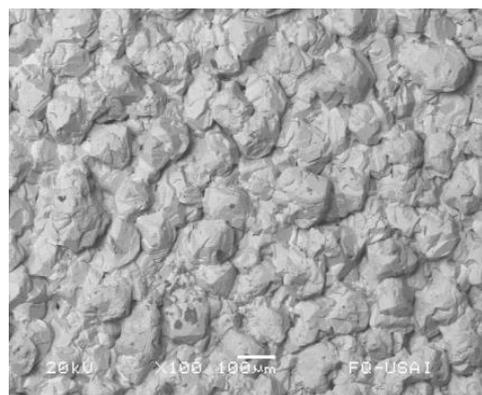


i.3.10 Imagen a 100x placa 40 ppm AD.

En lo que respecta a alcohol decílico a concentración de 40 ppm, el tamaño de los aglomerados se redujo. Aunado a esto, el lustre metálico también disminuye, y los bordes de los aglomerados son menos redondos que con CTBA.



i.3.1 Imagen a 100x placa SA.



i.3.11 Imagen a 100x placa 50 ppm AD.

A la máxima cantidad de CTBA utilizada en las experiencias se apreció un crecimiento más homogéneo de los aglomerados depositados, así como un notorio cambio en el brillo metálico del producto. Por otra parte, los aglomerados no se observan tan redondos como a concentraciones menores, aunque el rendimiento farádico no es tan alto como a otras concentraciones; el potencial de celda se disminuyó notoriamente.

3.3.6 Resumen de resultados

A continuación se presenta un breve resumen de los resultados obtenidos en esta segunda fase experimental, con el objeto de hacer evidente el efecto provocado por la adición de los 2 aditivos seleccionados en las distintas concentraciones evaluadas.

Tabla 3.15 Resumen de resultados

Aditivo	Concen tración ppm.	Tipo de producto depositado	Consumo energético KWh/T	% de eficiencia de corriente	Efecto sobre la morfología comparada con el depósito sin aditivo.
SA	0	Placa frágil	443.186307	91.7041093	Aglomerados con bordes angulares
CTBA	5	Placa gruesa	252.193947	98.9344558	Mayor brillo y redondeo de los bordes de los aglomerados
CTBA	10	Placa frágil y delgada	358.404775	95.3585353	No hay producto suficiente, para observar en SEM.
CTBA	20	Placa gruesa de buen aspecto	358.501746	98.3966939	Mayor tamaño de los aglomerados, mayor lustre.
CTBA	30	Placa de buen aspecto	371.244048	97.8569693	Homogenización de los aglomerados, así como mayor densidad de éstos.
CTBA	40	Placa gruesa	336.400827	94.4341343	Aglomerados de mayor tamaño, presencia de zonas muy lustrosas.
CTBA	50	Placa gruesa	352.627244	99.3328707	Cambio en el lustre del depósito, aglomerados menormente redondeados que en concentraciones menores de CTBA.
AD	5	Placa gruesa	300.420765	99.6920328	Mayor brillo en el depósito que en SA; a diferencia del CTBA se presentó un depósito más homogéneo y con los bordes menos redondeados.
AD	10	Placa frágil y muy escasa	288.622329	92.5343038	No hay formación de placa por lo cual fue imposible obtener una imagen del depósito.
AD	20	Placa gruesa	312.913335	93.3350588	Mayor lustre y aumento en el tamaño de los aglomerados
AD	30	Placa gruesa	355.702586	98.6518364	Aglomerados mucho más grandes y burdos, la distribución de éstos se presentó de manera muy heterogénea.
AD	40	Placa gruesa	309.217899	98.1101492	Disminución en el tamaño de los aglomerados, y mejoramiento en la distribución superficial de éstos.
AD	50	Placa gruesa	256.790983	99.4918441	El crecimiento en toda la superficie del electrodo parecía más homogéneo, con algunas zonas de presencia de aglomerados.

En la tabla 3.15 se hace un recuento de los resultados obtenidos tras la realización de experiencias de la segunda fase; ahí se apreció que en el caso del consumo energético, los mejores resultados se presentaron a bajas concentraciones de aditivo; es decir a 5 ppm y a la concentración máxima evaluada 50 ppm; aunque es necesario mencionar que en la prueba de 10 ppm con AD, también se alcanza un valor llamativo en cuanto a consumo de corriente.

En cuanto a la eficiencia de corriente; es decir, que la energía suministrada al sistema es utilizada realmente para la obtención de plata metálica, tenemos que los mejores resultados se obtienen a concentraciones de 5, 20 y 50 ppm para CTBA y a 5, 30, 40 y 50 ppm con AD; sin embargo, todas las pruebas realizadas en presencia de alguna cantidad de surfactante en el sistema presentan una notable mejoría en este rubro, respecto a la eficiencia registrada en la prueba realizada sin aditivos.

Respecto al aspecto morfológico y la apariencia física de los productos depositados, es necesario mencionar que en las pruebas realizadas con la adición de 10 ppm de ambos aditivos (CTBA y AD), los productos no formaron placas tangibles; es decir, aparentemente se había formado placa, pero al intentar desprender de la superficie catódica, se perdía la característica de depósito tipo placa, cayendo a fondo del reactor a manera de polvos. Por otra parte, en todas las demás pruebas realizadas se obtuvieron placas relativamente gruesas comparadas con la placa formada en ausencia de productos surfactantes, la cual era muy delgada, frágil, e irregular con ausencia de material en algunas zonas del cátodo.

Con base en los resultados mencionados, se eligieron las concentraciones de 5 ppm y 50 ppm, para realizar la fase experimental #4 una vez seleccionada la velocidad de rotación del cátodo en la fase experimental #3.

3.4 Resultados de la fase experimental #3: experiencias realizadas con rotación del cátodo a dos distintas frecuencias

En la tercera fase de experiencias se realizaron pruebas utilizando un cátodo con mayor superficie de depósito para reducir un probable error en cuanto al registro de la eficiencia de corriente, así como para disminuir el periodo de tiempo de duración de cada una de las experiencias. Se realizaron experiencias con el electrodo rotatorio, a 500 y 1000 rpm, con la intención de hallar la velocidad que presenta mejor eficiencia al proceso, así como la garantía de formación de depósito de placa de plata metálica.

3.4.1 Apariencia física de los depósitos

El depósito obtenido con una velocidad de rotación del cátodo de 500 rpm, presentó crecimiento a manera de placa, mucho más gruesa que en el caso de las experiencias realizadas con el cátodo estático. Ocurre crecimiento dendrítico únicamente en los bordes del cátodo y estas dendritas son mucho más gruesas que las formadas en estado estacionario.

Por otra parte, el depósito obtenido en la experiencia elaborada a 1000 rpm, presentó la formación de una placa igualmente gruesa, mucho más opaca; incluso se presentó el desprendimiento de partículas de óxido de rutenio proveniente del ánodo, aunque el

crecimiento dendrítico se limito a la zona de la interfase teflón- acero; el producto depositado no es del todo satisfactorio debido a la presencia de zonas opacas en la placa.

3.4.2 Potencial catódico

A continuación se presentó, los gráficos obtenidos con el software Power Suit, en las experiencias realizadas.

Sin Aditivo.

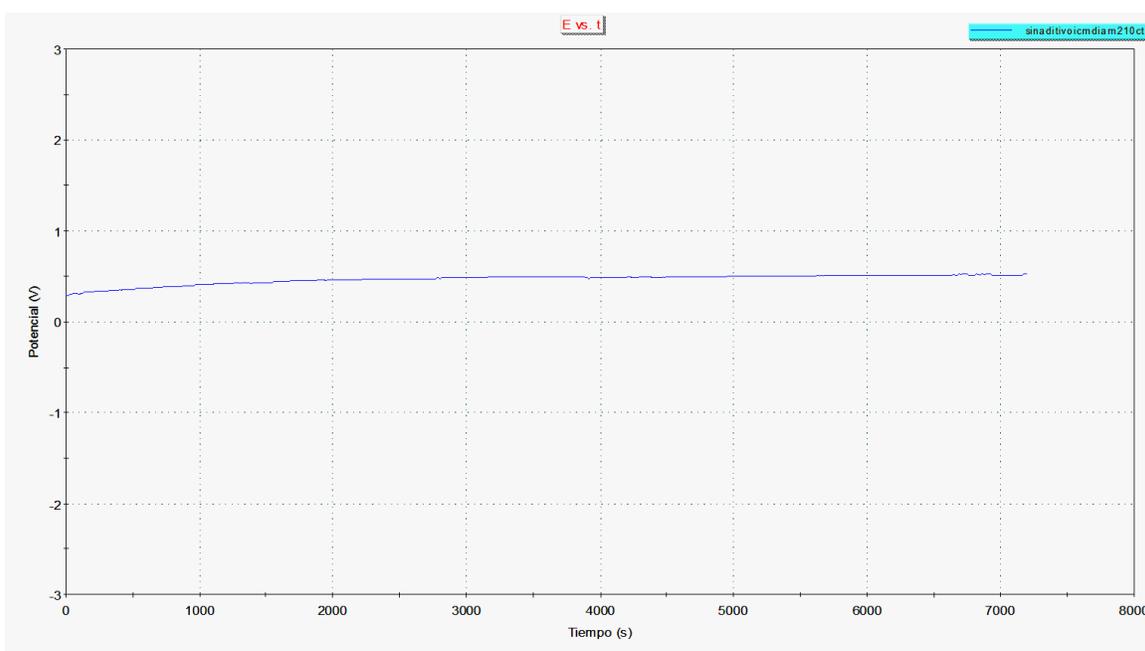


Gráfico 3.30 Potencial catódico vs tiempo, prueba sin aditivo ni movimiento del cátodo, 1 cm de diámetro.

Sin aditivo 500 rpm.

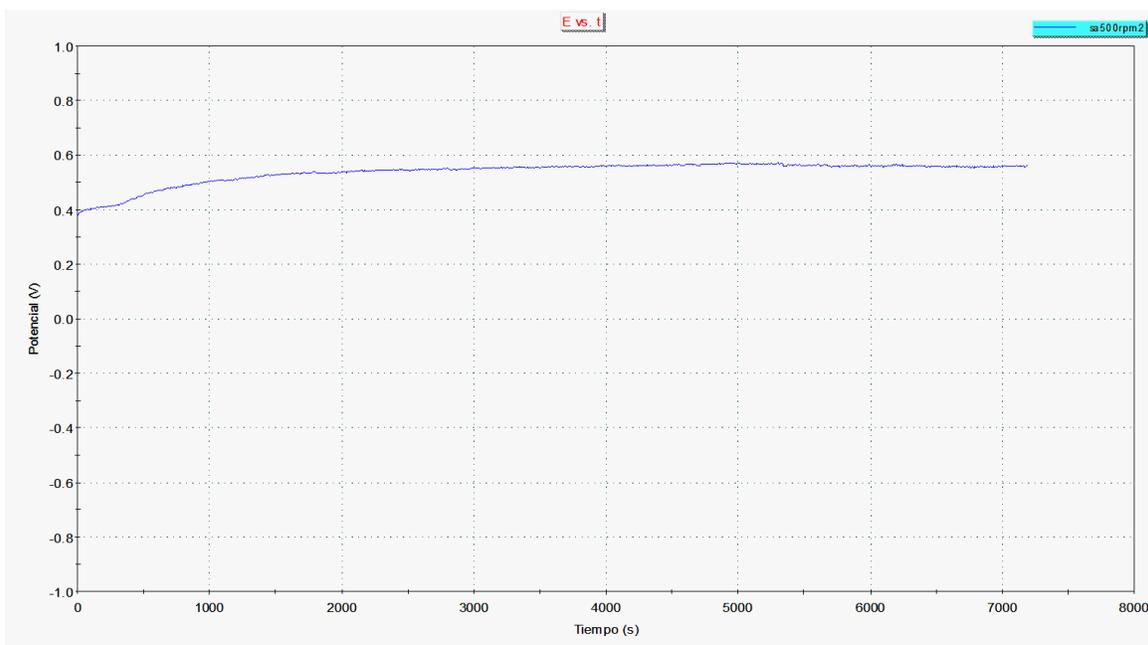


Gráfico 3.31 Potencial catódico vs tiempo, prueba sin aditivo con rotación del cátodo a 500rpm, 1 cm de diámetro.

Sin aditivo 1000 rpm.

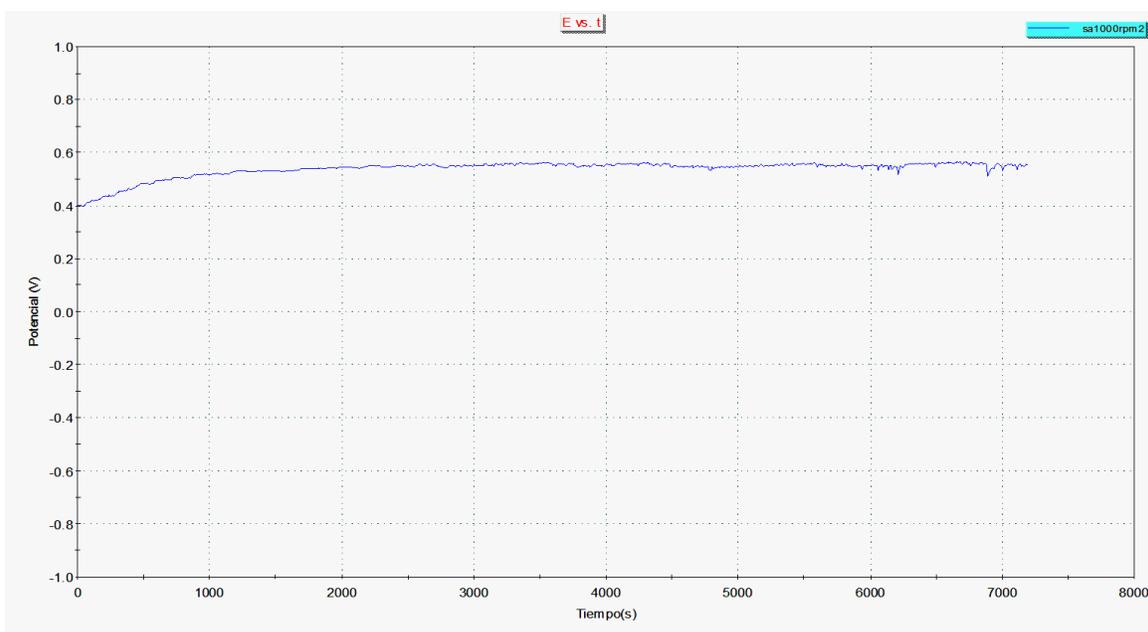


Gráfico 3.32 Potencial catódico vs tiempo, prueba sin aditivo con rotación del cátodo a 1000 rpm, 1 cm de diámetro.

A continuación se presentó el gráfico 3.33 en cual se sobreponen los tres gráficos anteriores a modo, que se apreció la diferencia en el potencial catódico del proceso tras la incorporación de la variable de flujo al sistema.

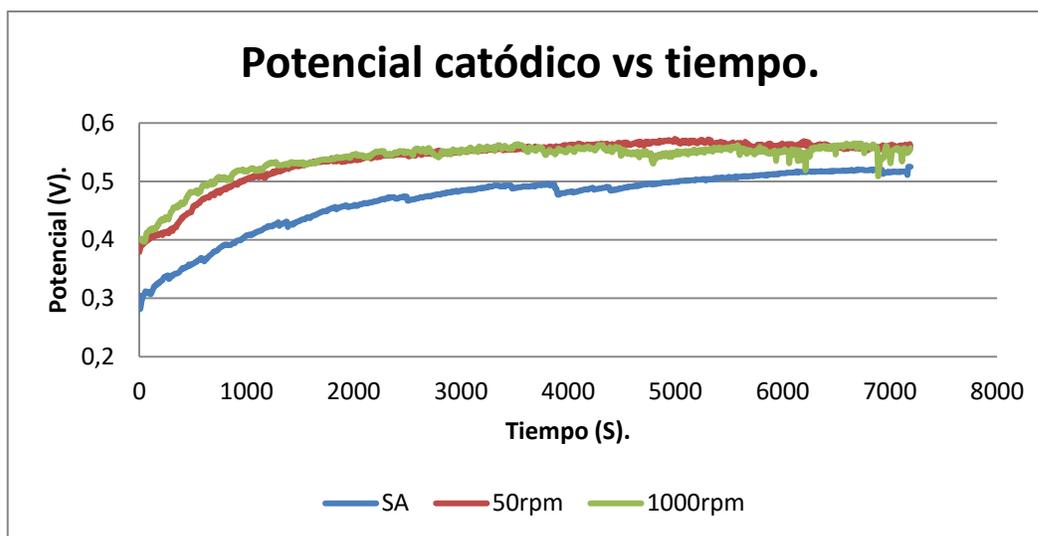


Gráfico 3.33 Comparativo potenciales catódicos vs tiempo, pruebas sin aditivo, cátodo de 1 cm de diámetro. En el gráfico 3.33 se apreció el cambio en sentido positivo del potencial catódico del proceso, tras la incorporación de la variable de rotación del cátodo. En las experiencias realizadas a 500 y 1000 rpm, el potencial catódico de los respectivos sistemas, se presentó un aumento aproximado de 0.2 volts, respecto al potencial catódico de la prueba realizada con reactor estático.

Tabla 3.16 Potencial catódico promedio

Prueba	Potencial catódico promedio (V).	% de cambio respecto a la prueba SA.
SA	0.468192	0
500 rpm.	0.538345	-14.9838101
1000 rpm.	0.538101	-14.9316947

Utilizando los valores de potencial catódico promedio de las pruebas realizadas en esta tercera fase experimental, se construyó el siguiente gráfico donde se observa que el cambio del potencial catódico con la incorporación de la variable de rotación del electrodo es mínima después de 500 revoluciones por minuto.

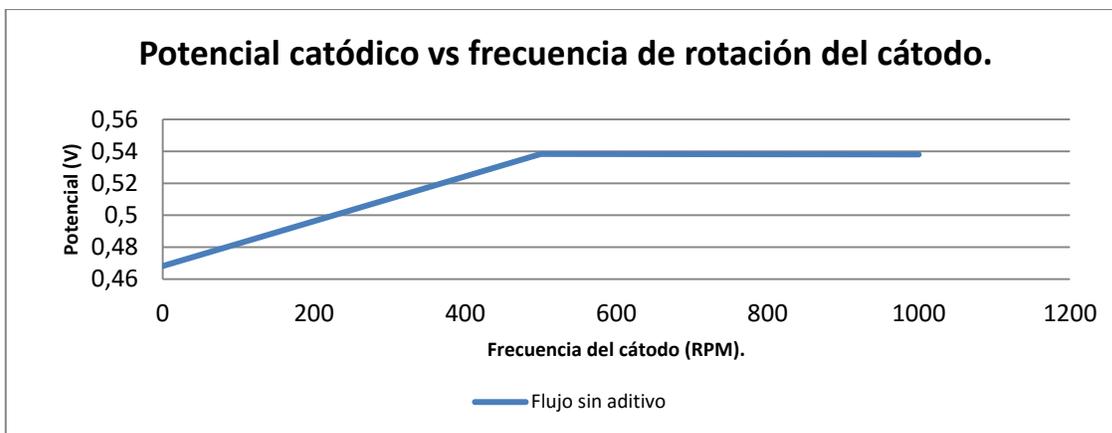


Gráfico 3.34 perfil de potenciales catódicos vs frecuencia de rotación del cátodo, pruebas sin aditivo, 1 cm de diámetro.

3.4.3 Potencial total de celda. Pruebas realizadas con rotación del cátodo

De manera similar a las anteriores fases experimentales, en esta tercera, se registró el potencial de celda con el uso del multímetro en periodos de 10 minutos durante toda la prueba.

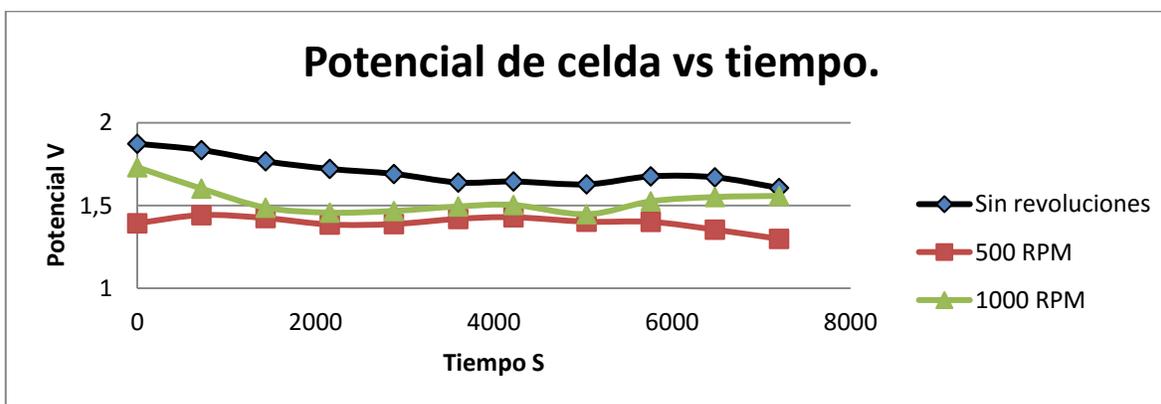


Gráfico 3.35 Comparativo potenciales de celda vs tiempo, pruebas sin aditivo, 1 cm de diámetro.

En lo que refiere al potencial total de celda, es apreciable en el gráfico 3.35 que el potencial más bajo se presentó en la línea correspondiente a la experiencia realizada a 500 rpm; en la prueba evaluada a 1000 rpm se obtuvo también un decremento en el potencial total del reactor respecto a la prueba realizada estáticamente.

Tabla 3.17 Potenciales promedio

Prueba	Potencial promedio (V)	% de cambio respecto a la prueba SA
SA	1.704	0
500 rpm	1.394	18.21
1000 rpm	1.529	10.28

En la tabla 3.17, se han plasmado los potenciales promedio registrados en las respectivas experiencias, donde se observa, que la velocidad que propicia mayor decremento en cuanto al potencial total del reactor, es la realizada a 500 rpm.

3.4.4 Consumo energético y eficiencia de corriente

Con base en los potenciales registrados, así como al peso de los depósitos obtenidos, fue posible calcular el consumo energético de cada una de las experiencias realizadas en la fase experimental #3, así como el rendimiento farádico y la eficiencia de corriente.

Tabla 3.18 Consumo energético

Velocidad de rotación del cátodo. RPM	Consumo de corriente KWh/T.	% de cambio en el consumo de corriente.
0	445.46	0
500	362.67	22.82
1000	402.00	9.755

El efecto de la fluidización del sistema también se muestra en cuanto al consumo energético del reactor al disminuirlo en un 23 y 10 % en las pruebas realizadas a 500 y 1000 rpm respectivamente, aunque no se consideró la energía requerida.

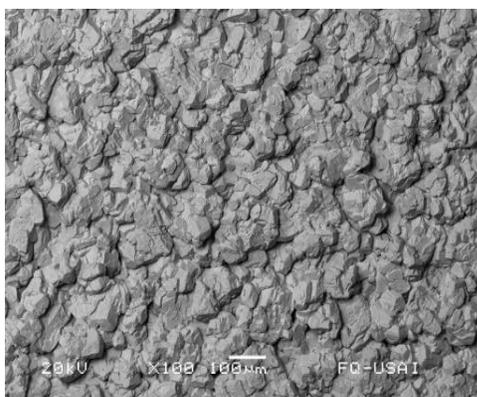
Utilizando la ecuación (2) y los resultados obtenidos en esta fase experimental fue posible calcular el rendimiento de cada una de las experiencias realizadas. A continuación se presentan los resultados en cuanto a eficiencia del proceso.

Tabla 3.19 Rendimiento farádico

Velocidad del cátodo RPM.	Área (cm ²)	i (A)	Tiempo (s)	Peso experimental (g)	Peso teórico (g)	rendimiento farádico
SA	0.7853	0.07853	7200	0.60102	0.6317	0.95
500	0.7853	0.07853	7200	0.60373	0.6317	0.96
1000	0.7853	0.07853	7200	0.59748	0.6317	0.94

En la tabla 3.19, se apreció que el rendimiento del proceso se ha visto beneficiado tras la fluidización del sistema a 500 rpm; sin embargo, a 1000 rpm el rendimiento ha bajado respecto a la prueba realizada en un reactor estático.

3.4.5 Cambio en la morfología de los depósitos obtenidos

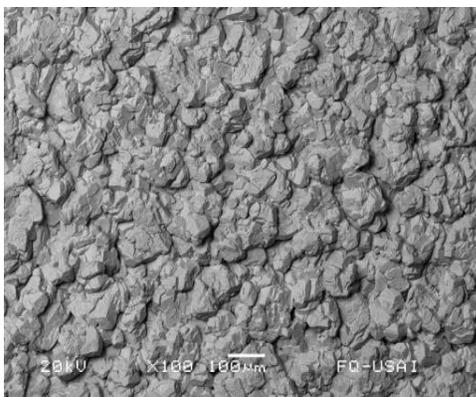


i.3.1 Imagen a 100x placa SA.

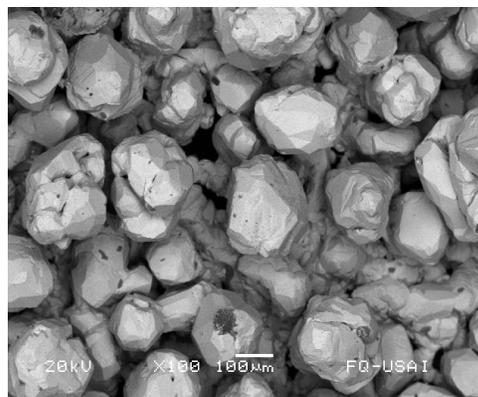


i.3.12 Imagen a 100x placa 500 rpm.

Al comparar las imágenes 3.1 y 3.12, es perceptible la modificación del depósito en cuanto al lustre de éstos; al incorporar la variable de flujo al reactor se apreció mayor cantidad de aglomerados, que presentón una apariencia bifásica (sólido-líquido), y también la presencia de partículas oscuras.



i.3.1 Imagen a 100x placa SA.



i.3.13 Imagen a 100x placa 1000 rpm SA.

Al aumentar la velocidad de rotación del cátodo se presentó un aumento en el tamaño de los aglomerados de material que conforman la placa, aunque es necesario informar que la cantidad de partículas de óxido en la placa depositada es mayor. Sin embargo, el análisis químico realizado vía SEM no registró la presencia de elementos diferentes a la plata en el depósito.

3.4.6 Resumen de resultados, fase experimental # 3

Se han enlistado los resultados obtenidos tras la realización de experiencias con la inclusión de la rotación del electrodo que funge como cátodo en este proceso. La tabla 3.20 presentó dichos resultados, así como la determinación de la frecuencia de rotación

ideal que favorezca la optimización del proceso, y que asegure la formación del depósito a manera de placa y reduzca el índice de crecimiento dendrítico.

Tabla 3.20 Resumen de resultados

Velocidad de rotación del cátodo RPM.	Tipo de producto depositado	Consumo energético KWh/T	% de eficiencia de corriente	Efecto sobre la morfología comparada con el depósito sin aditivo.
0	Placa demasiado delgada.	445.46	95.1416925	
500	Placa gruesa lustrosa.	362.67	95.5706865	*Aumento en el tamaño de los aglomerados de material y apariencia viscosa.
1000	Placa gruesa opaca.	402.00	94.5813091	*Aumento mayor al registrado a 500 rpm, así como aparición de partículas de óxido en el depósito.

*Comparación contra las imágenes obtenidas en la fase 2.

En esta tabla se encuentran a grandes rasgos los resultados de la tercera fase experimental. En lo referente al aspecto físico del depósito, se observa que la placa formada con una frecuencia de rotación del cátodo de 500 rpm, presentó el mejor aspecto a simple vista, ya que a diferencia de la placa obtenida con 1000 rpm, el depósito a 500 rpm presentó un lustre metálico excepcional y la formación de dendritas ocurre únicamente a manera de efecto de borde; es decir, en la interfase teflon-acero.

En cuanto a consumo energético, el mejor resultado lo presentó una vez más la experiencia realizada a 500 rpm, en la cual se registró un consumo de 362 kilowatts por tonelada de plata producida, aproximadamente 23 % menos que el consumo energético registrado en la prueba con el sistema estático, mientras que en la experiencia realizada a 1000 rpm, el mejoramiento en este rubro, fue únicamente de 9%.

En lo que respecta a la eficiencia de corriente, la prueba que presentó el mejor rendimiento, fue la prueba realizada a 500 rpm, la cual registró un porcentaje de eficiencia de 95.57%, siendo sólo un poco mayor a la registrada en el sistema estático, mientras que la prueba realizada a 1000 rpm, presentó un rendimiento del 94%. Cabe destacar que con base en las eficiencias registradas en fasees experimentales previas, el mejoramiento de la eficiencia de corriente, respecto a la prueba realizada sas, y sin movimiento del cátodo, es de aproximadamente cuatro puntos porcentuales.

El efecto del movimiento del cátodo sobre la morfología microscópica de los depósitos, fue mayor en la prueba realizada a 1000 rpm, ya que se apreció mayor crecimiento en los aglomerados de material; sin embargo, la homogeneidad de la superficie de la placa formada, fue mayor en los aglomerados observados , que en el depósito obtenido a 500 rpm.

Con base en los resultados obtenidos en la tercera fase experimental, se optó por elegir la frecuencia de rotación del cátodo de 500 rpm, con la cual se realizarón las pruebas de la cuarta fase experimental con la adición de CTBA y AD en las concentraciones elegidas en la segunda fase experimental (5 y 50 ppm).

3.5 Resultados de la fase experimental #4

En la última fase experimental se realizaron pruebas, con los aditivos seleccionados en la primera etapa, con las concentraciones seleccionadas en la segunda fase experimental, y con la frecuencia de rotación del cátodo que presentó los mejores resultados en la fase experimental numero 3. De esta manera quedó dispuesta la realización de experiencias

con los aditivos CTBA y AD, con concentraciones de 5 y 50 ppm respectivamente, y a una frecuencia de rotación del electrodo que fungió como cátodo en el sistema, de 500 rpm. Los resultados obtenidos en la fase final de la experimentación se presentan de manera detallada en los subsecuentes incisos.

3.5.1 Apariencia física de los depósitos obtenidos

- CTBA 5 ppm 500 rpm: El depósito que se obtuvo tras la realización de esta prueba, presentó gran lustre metálico además de la formación de una placa gruesa con formaciones dendríticas gruesas únicamente en el borde del cátodo. Por otra parte, se observó una gran cantidad de oxígeno desprendiéndose del ánodo.
- CTBA 50 ppm 500 rpm: El producto obtenido en estas condiciones fue de crecimiento tipo placa, aunque a diferencia de la experiencia realizada con 5 ppm de CTBA, en esta ocasión hubo formación de cristales metálicos en el fondo del reactor; sin embargo, la placa depositada presentó un buen aspecto aunque no tan gruesa como la obtenida con 5 ppm de CTBA y 500 rpm.
- AD 5 ppm 500 rpm: En esta experiencia se presentó la formación de una placa de excelente aspecto, con buen grosor y brillo metálico lustroso, aunque también se presentó desprendimiento de la película de óxido de rutenio que recubre el ánodo de titanio.
- AD 50 ppm 500 rpm: En esta experiencia, el producto depositado, presentó muy buen aspecto, con formación de placa gruesa, y una cantidad muy baja de crecimientos dendríticos inclusive en los bordes del electrodo.

3.5.2 Potencial catódico

A continuación, los gráficos obtenidos mediante la adquisición de datos via software Power Suit, que posteriormente se compararon con los obtenidos en las fases experimentales anteriores.

CTBA 5 ppm 500 rpm

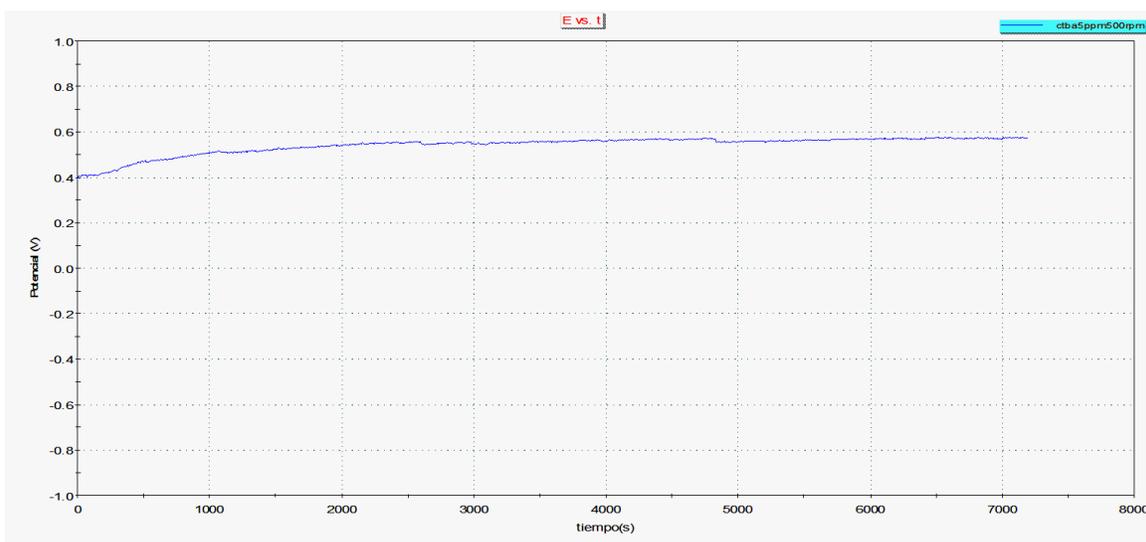


Gráfico 3.36 potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 5 ppm a 500 rpm.

CTBA 50 ppm 500 rpm

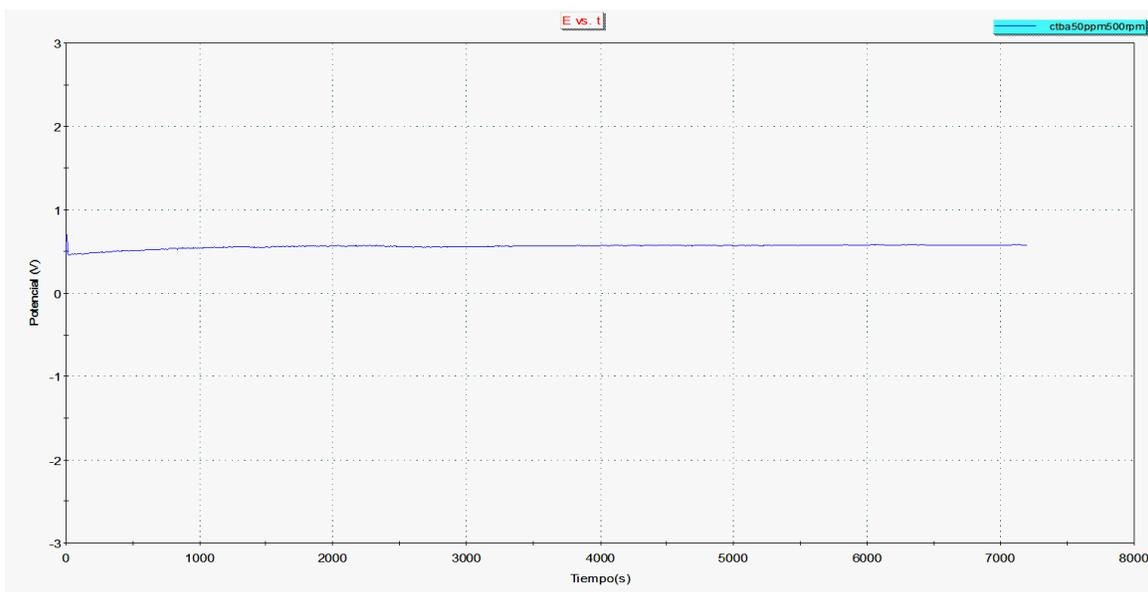


Gráfico 3.37 potencial catódico vs tiempo, aditivo CTBA 50 ppm a 500 rpm.

AD 5 ppm 500 rpm.

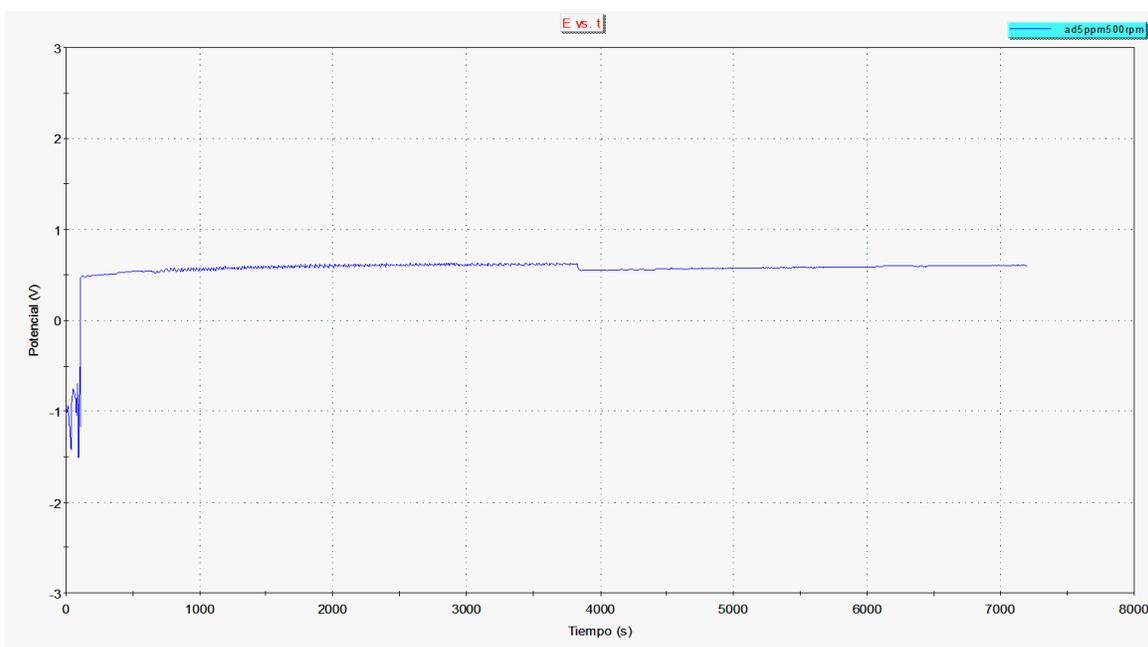


Gráfico 3.38 potencial catódico vs tiempo, AD 5 ppm 500 rpm.

AD 50 ppm 50 rpm

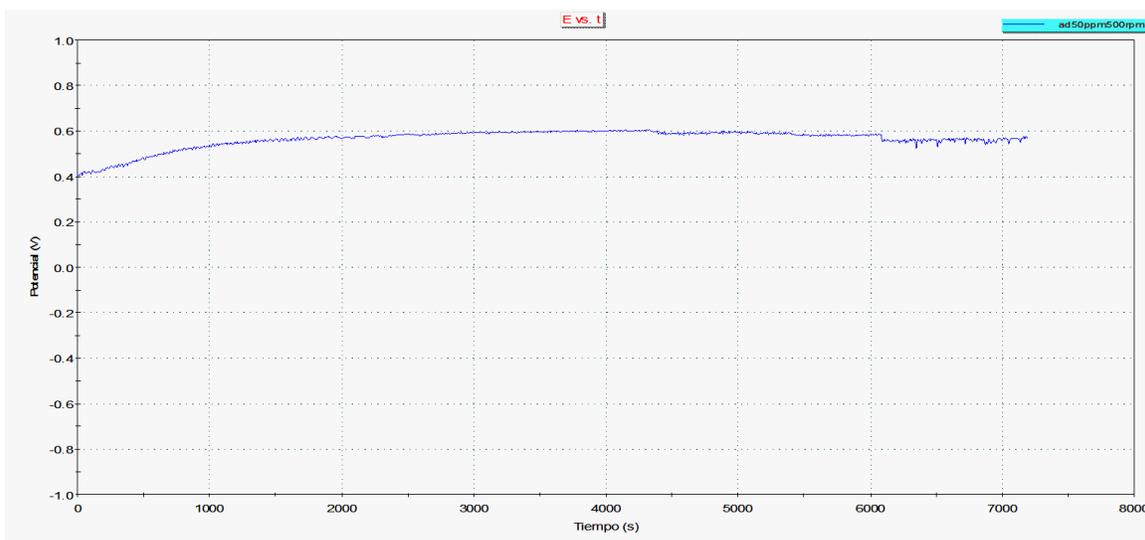


Gráfico 3.39 potencial catódico vs tiempo, aditivo AD 50 ppm a 500 rpm.

En el gráfico siguiente, se comparan los potenciales catódicos registrados en las pruebas realizadas en la última fase experimental.

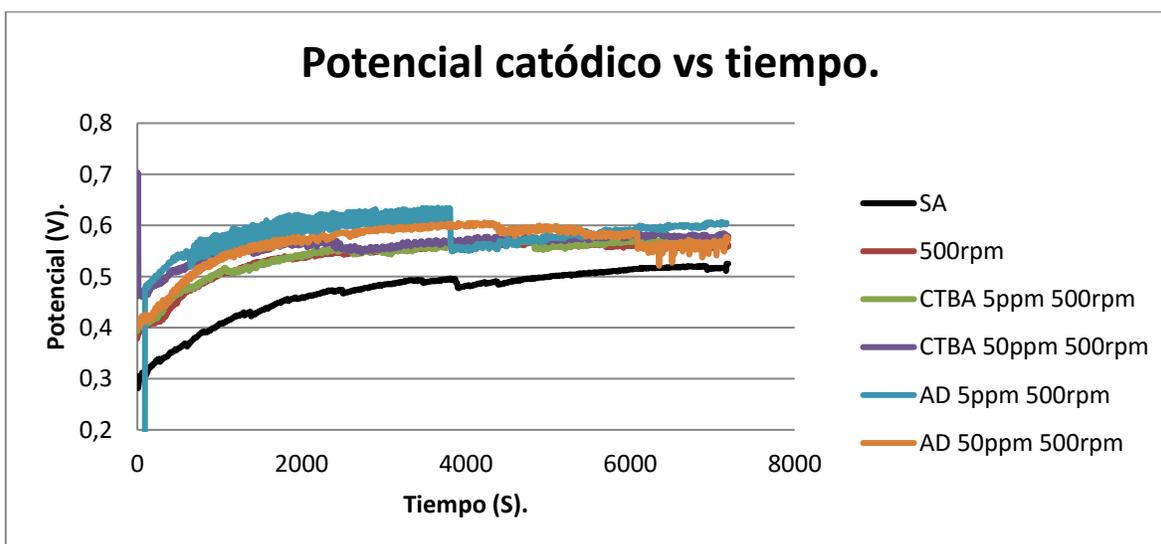


Gráfico 3.40 potencial catódico vs tiempo, distintos concentraciones y aditivos a 500 rpm.

En el gráfico 3.40 se aprecia el gráfico comparativo de los potenciales catódicos registrados en las pruebas de la última fase experimental. Es perceptible que todas las

pruebas realizadas con rotación del cátodo, presentaron aumento notable en el potencial catódico del sistema, siendo los más elevados los registrados en las pruebas realizadas conteniendo AD.

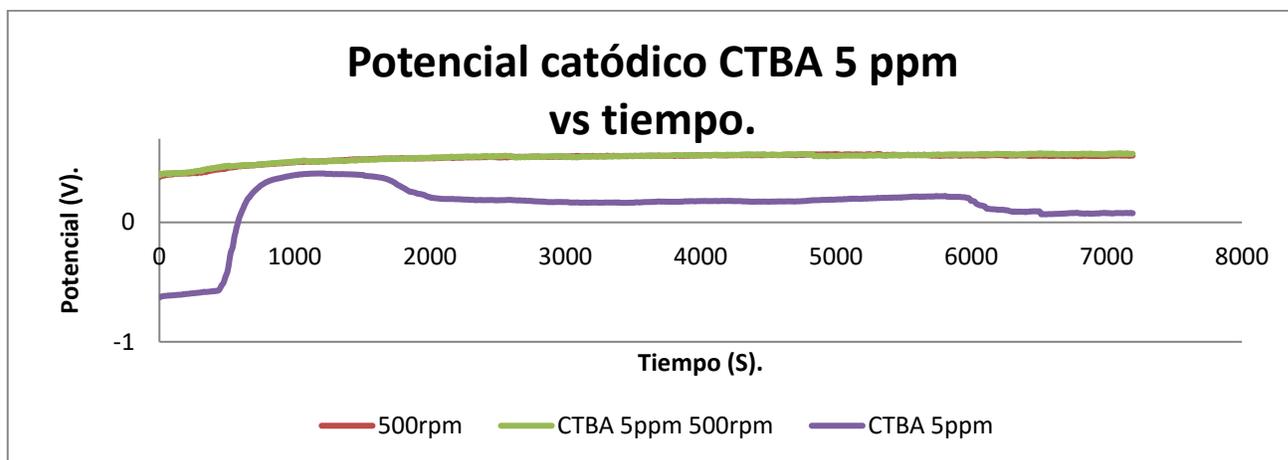


Gráfico 3.41 potencial catódico vs tiempo. Comparativo CTBA 5 ppm.

En el gráfico 3.41, presentó un comparativo de los potenciales catódicos registrados en las pruebas realizadas con CTBA en 5 ppm, con y sin rotación catódica, así como los de la prueba realizada con 500 rpm sin aditivos. Se apreció que con la incorporación del movimiento del cátodo se aumenta el potencial catódico del sistema; sin embargo, no es apreciable un aumento en las pruebas realizadas a 500 rpm, tras la adición de 5 ppm de CTBA.

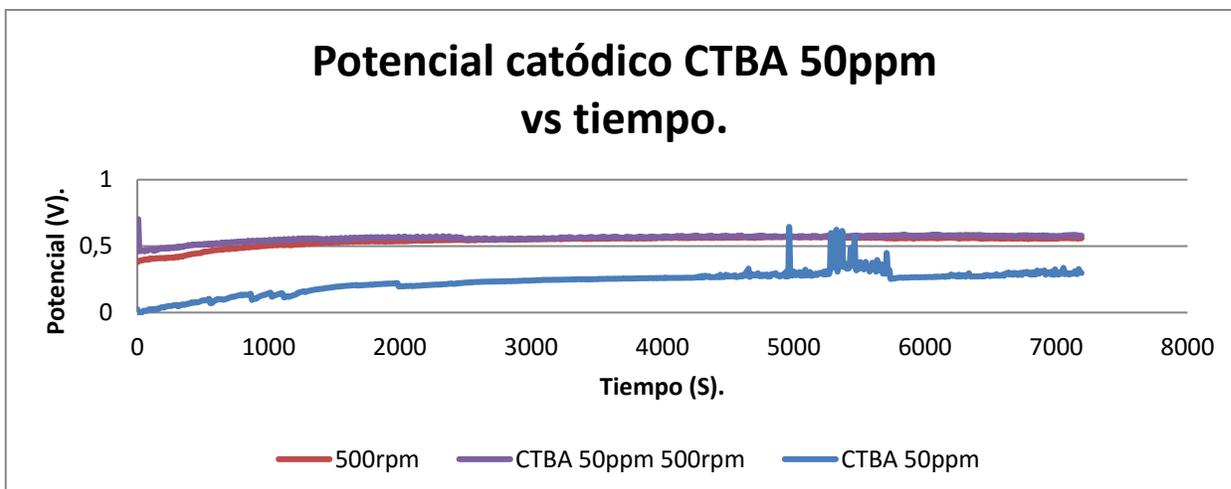


Gráfico 3.42 potencial catódico vs tiempo. Comparativo CTBA 50 ppm.

Para la concentración de 50 ppm de CTBA, el efecto fue muy similar al ocurrido con 5 ppm; es decir, que respecto al potencial registrado en la prueba estática, el registrado con rotación del cátodo fue considerablemente más positivo. Sin embargo, comparado con los datos obtenidos en la prueba realizada con rotación del cátodo pero sin la incorporación de aditivos al sistema, el potencial fue ligeramente superior.

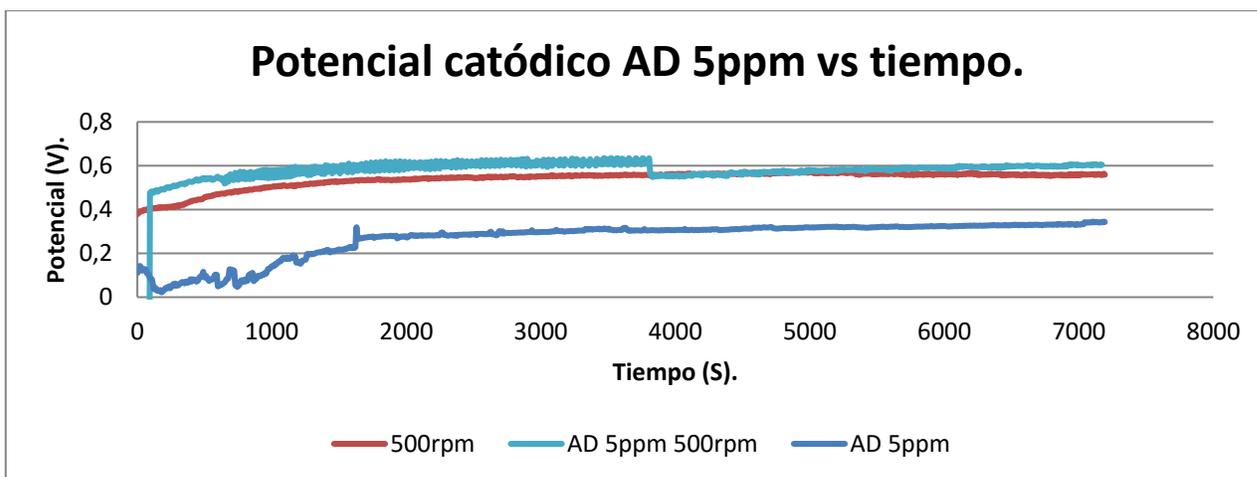


Gráfico 3.42 potencial catódico vs tiempo. Comparativo CTBA 50 ppm.

Las experiencias realizadas con 5 ppm de AD en el sistema, presentaron un comportamiento similar a las obtenidas con CTBA, con el potencial catódico más positivo,

cuando la experiencia se realiza con la adición de surfactante y con el uso del electrodo rotatorio mientras que el potencial menos positivo ocurre cuando la prueba se realizó en un reactor estático.

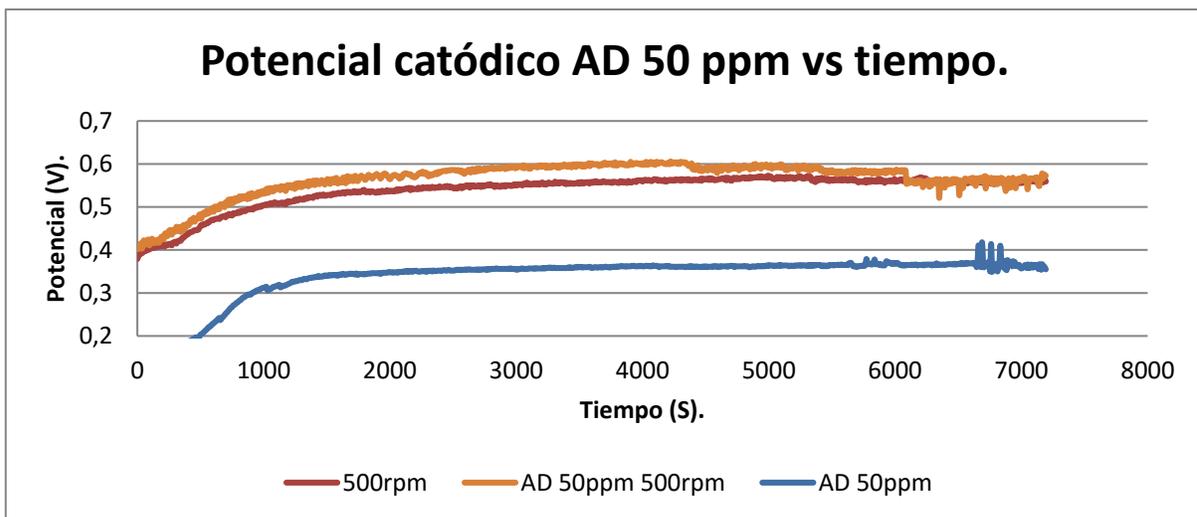


Gráfico 3.44 potencial catódico vs tiempo. Comparativo AD 50 ppm.

De igual manera en el gráfico 3.44 es posible observar que el potencial catódico más positivo lo presentó la prueba efectuada con la inclusión de aditivos a la solución y con el uso de un electrodo rotatorio, siendo sólo un poco mayor a los potenciales registrados en la prueba realizada únicamente con la rotación del cátodo. Ambas pruebas presentaron un valor de potencial catódico promedio considerablemente mayor al registrado con la adición de 50 ppm de AD en un reactor estático.

Tabla 3.21 Potencial catódico promedio

Prueba	Potencial catódico promedio (V)	Cambio porcentual respecto a la prueba sin aditivo
500 rpm	0.53	0
CTBA 5 ppm	0.54	-0.649
CTBA 50 ppm	0.56	-4.076
AD 5 ppm	0.56	-4.553
AD 50 ppm	0.56	-4.902

En la tabla 3.21, se visualizan los valores de potencial catódico promedio obtenidos en esta última fase de la experimentación, donde se aprecia que el cambio más significativo en cuanto al potencial catódico se presentó en la prueba realizada con AD a 50 ppm y 500 rpm, en la que se obtuvo un aumento de casi 6%, mientras que el menor cambio se presentó con 5 ppm de CTBA a 500 rpm, con únicamente un aumento de 0.6%, respecto al potencial promedio de la prueba realizada con la rotación del cátodo a 500 rpm, pero sin la incorporación de aditivos.

3.5.3 Potencial total de celda, fase experimental #4

En la última fase experimental se realizó el monitoreo del potencial total del reactor en cada una de las experiencias realizadas, de igual manera que en fases experimentales previas. Los gráficos resultantes se muestran con el objetivo de identificar el que presentó menor potencial de celda de estas últimas pruebas.

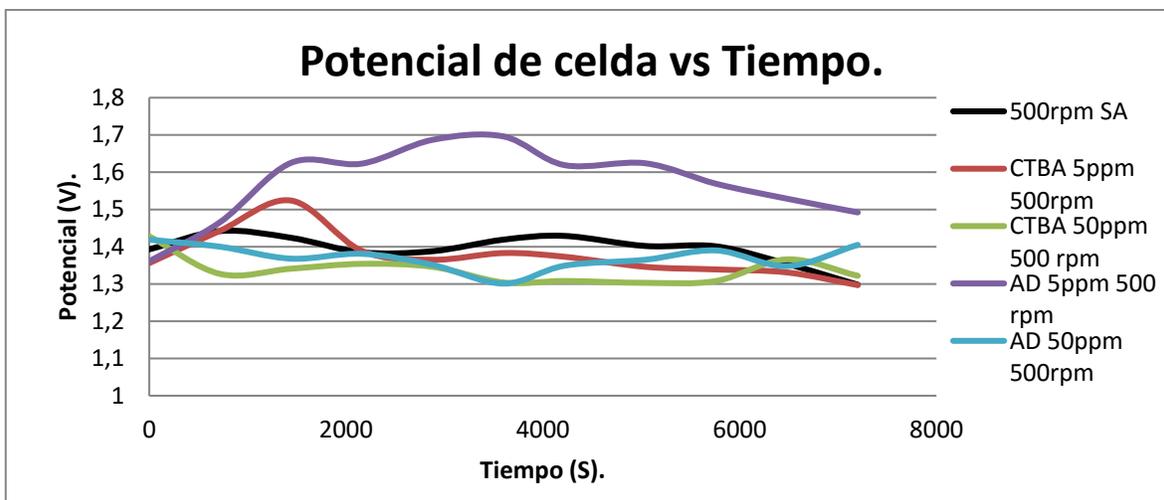


Gráfico 3.45 potencial total de celda vs tiempo, fase final.

En el gráfico comparativa 3.45, se aprecia que la mayoría de pruebas realizadas en esta fase experimental presentaron una tendencia del potencial total de celda menor al registrado en la experiencia en la que se utilizó únicamente la rotación del cátodo, sin la adición de ningún surfactante.

Tabla 3.22 potencial de celda promedio

Experiencia realizada a 500 rpm	Potencial de celda promedio (V)	Porcentaje de cambio respecto a la prueba realizada sin aditivos
SA	1.39	0
CTBA 5 ppm	1.37	1.23
CTBA 50 ppm	1.33	4.09
AD 5 ppm	1.57	-12.75
AD 50 ppm	1.37	1.68

En la tabla 3.22 se presentan los valores promedio del potencial de celda registrado en cada una de las experiencias realizadas en la última fase experimental, así como el porcentaje de cambio de dicho potencial, respecto al registrado en la prueba realizada sin

la incorporación de surfactantes. Al observar dichos potenciales promedio, destaca que tras la incorporación de alguna concentración de aditivo al reactor, éste responde con un decremento en el potencial total promedio, con excepción de la prueba realizada con 5 ppm de AD, en la que se presentó un aumento de 12% respecto al potencial total promedio de la prueba realizada sin aditivos, pero con movimiento de rotación del cátodo a 500 rpm. La prueba que presentó mayor decremento en el potencial total promedio fue la realizada con 50 ppm de CTBA, con un decremento de 4%, mientras que en la prueba realizada con 5 ppm de CTBA se tuvo un decremento de 1.2% y en la realizada con 50 ppm de AD, un decremento de 1.6% .

3.5.4 Consumo de corriente y rendimiento farádico

Los resultados de consumo energético en esta última fase experimental, se presentan a continuación a manera de tabla, acompañado del cambio porcentual respecto al consumo registrado en la prueba realizada a 500 rpm únicamente.

Tabla 3.23 Consumo de corriente

Prueba con rotación del cátodo a 500 RPM	Consumo de corriente KWh/T	% de cambio en el consumo de corriente
Sin Aditivo	362.67	0
CTBA 5 ppm	348.84	3.813
CTBA 50 ppm	347.54	4.172
AD 5 ppm	399.53	-10.163
AD 50 ppm	356.04	1.827

El consumo de energía obtenido en KWh/T, presentó un decremento respecto al consumo energético obtenido en la prueba realizada sa, con excepción de la prueba realizada con 5

ppm de AD, en la que se registró un aumento de 10%. Una vez más, el mayor decremento se presentó en la prueba realizada con CTBA a 50 ppm, mientras que el decremento fue notable también en las pruebas con 5 ppm de CTBA y 50 ppm de AD, con decrementos de 4 y 2% aproximadamente.

Tabla 3.24 Rendimiento faradaico

Prueba a 500 RPM.	Área (cm ²)	i (A)	Tiempo (s)	Peso experimental	Peso teórico (g)	Rendimiento farádico
Sin aditivo	0.7853	0.07853	7200	0.60373	0.6317	0.956
CTBA 5 ppm	0.7853	0.07853	7200	0.61993	0.6317	0.981
CTBA 50 ppm	0.7853	0.07853	7200	0.604216	0.6317	0.956
AD 5 ppm	0.7853	0.07853	7200	0.61793	0.6317	0.978
AD 50 ppm	0.7853	0.07853	7200	0.60462	0.6317	0.957

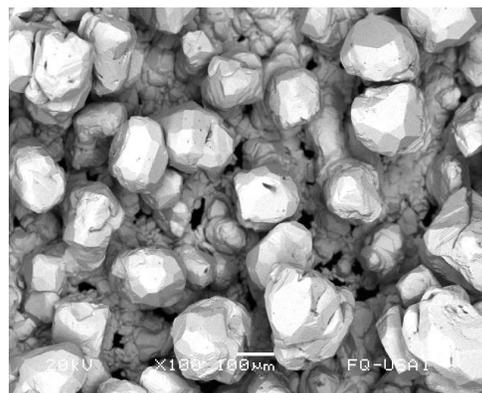
En lo referente a la eficiencia de la corriente suministrada al sistema, ocurrió que a concentraciones bajas de aditivo se presentaron los mejores rendimientos con 98 y 97 % para 5 ppm de CTBA y AD respectivamente, mientras que para altas concentraciones (50 ppm), se tuvieron valores de 95.6 y 95.7 para CTBA y AD respectivamente. Todas las pruebas realizadas en la última fase experimental, registraron mejor rendimiento de la corriente suministrada al sistema que la prueba realizada únicamente con la rotación del cátodo a 500 rpm, en la cual se obtuvo un rendimiento de 0.955, y mayor aún al obtenido con un reactor estático y sin aditivos, para el cual el rendimiento osciló entre 90 y 92 %.

3.5.5 Morfología de los productos depositados

A continuación, las imágenes adquiridas vía microscopía electrónica de barrido, de los productos obtenidos en la última fase experimental, y se presenta una comparación con las imágenes caracterizadas en la fase tres (500 rpm SA), para determinar el efecto del surfactante en el producto depositado.



i.3.12 Imagen a 100x placa 500 rpm.



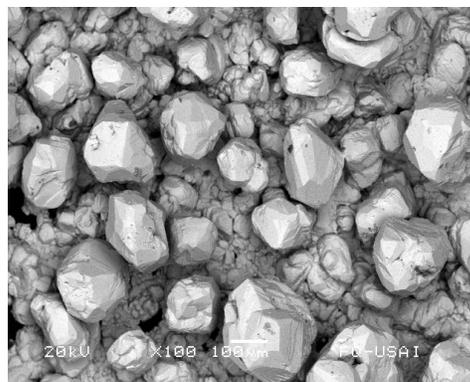
i.3.14 Imagen a 100x placa CTBA 5 ppm 500 rpm.

En las figuras superiores, se aprecian ciertas diferencias entre ambas placas depositadas, por ejemplo, en la placa formada bajo la influencia de 5 ppm de CTBA, es visible la formación de aglomerados, con paredes poligonales y una distribución irregular.

Las diferencias en el relieve en toda la superficie catódica son mayores en la placa formada con 5 ppm de CTBA.



i.3.12 Imagen a 100x placa 500 rpm.

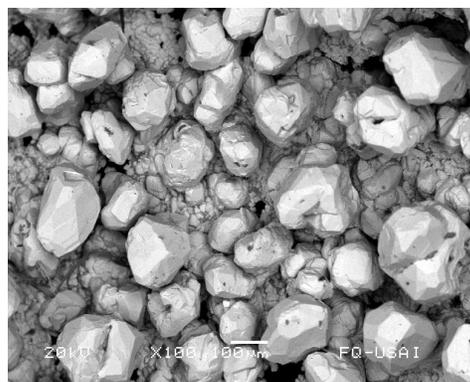


i.3.15 Imagen a 100x placa CTBA 50 ppm 500 rpm.

En el caso de la placa formada con 50 ppm de CTBA, los aglomerados de material depositado que se forman en todos los casos en los que se adicionó CTBA, se presentaron con los bordes mas afilados que a menor concentración, así como una distribución irregular, y heterogeneidad de tamaño. Dichos aglomerados pudieran ser los precursores de dendritas muy gruesas.



i.3.12 Imagen a 100x placa 500 rpm.

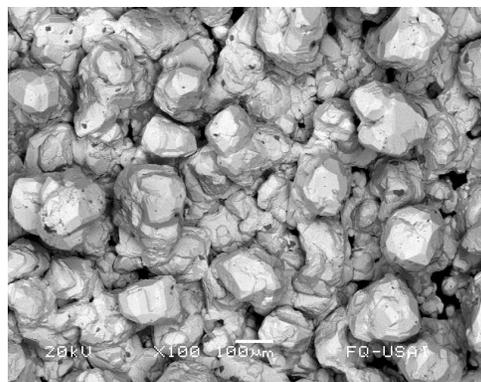


i.3.16 Imagen a 100x placa AD 5 ppm 500 rpm.

En el caso del alcohol decílico, se observa que con la adición de 5 ppm de este reactivo en el sistema, los aglomerados de material presentaron bordes más redondeados, así como la apariencia de metal fundido en la zonas de menor altura de la placa.



i.3.12 Imagen a 100x placa 500 rpm.



i.3.17 Imagen a 100x placa AD 50 ppm 500 rpm.

Con la incorporación de 50 ppm de AD al sistema, aunado a la rotación del cátodo, se presentó el crecimiento de la placa con aglomerados de material con bordes más redondeados; el contraste entre los aglomerados y las partes de bajo relieve, fue menor que en las experiencias realizadas con 5 y 50 ppm de CTBA, y 5 ppm de AD; es decir, la superficie de la placa fue más homogénea y de un grosor bastante aceptable.

3.5.6 Direcciones preferenciales de crecimiento de los planos cristalinos

Con la ayuda de tecnología de difracción de rayos X (DRX), fue posible determinar las direcciones de crecimiento de los planos cristalinos depositados en el cátodo.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos mediante la técnica de DRX .

Sin aditivo a 500 rpm.

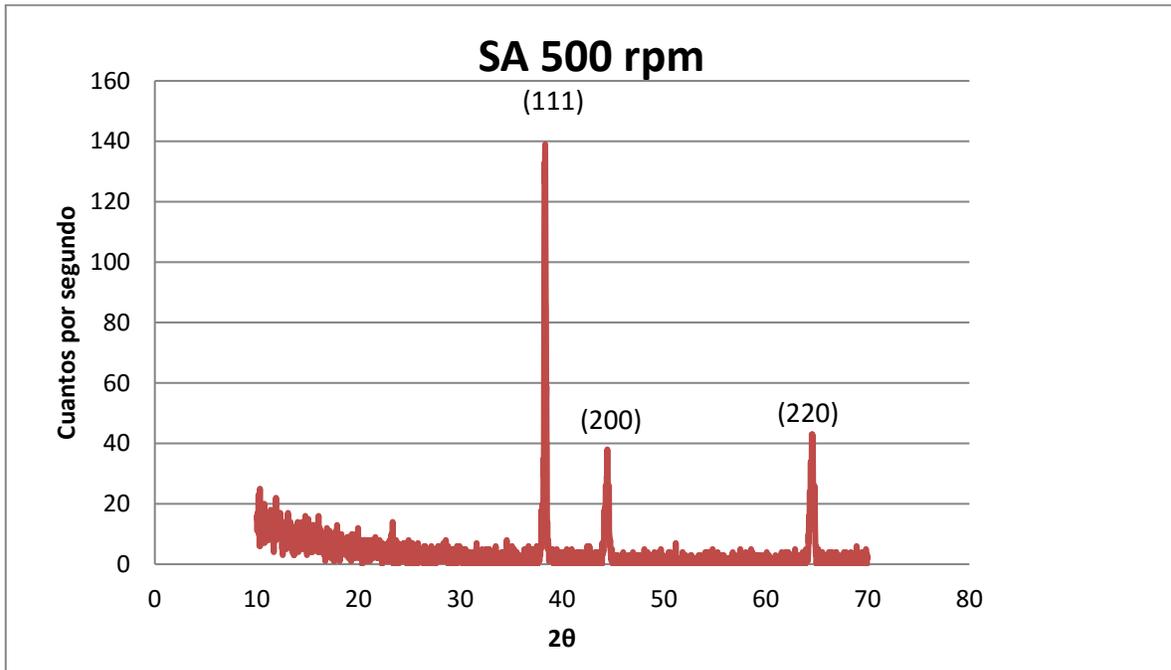


Gráfico 3.46 Difractograma DRX prueba sin aditivo a 500 rpm.

En el difractograma 3.46, se observan los distintos planos cristalinos de crecimiento para la prueba realizada a 500 rpm sin la adición de surfactantes. Se aprecia la existencia de 3 picos principales correspondientes a las direcciones (111),(200) y (220) siendo la dirección (111) la que tiene mayor presencia de cristales orientados, con el 13.52% del área bajo la curva; posteriormente la dirección (220) presentó un 6.37% y la dirección (200) un 4.57 %; es decir, que el plano con la orientación preferencial de crecimiento es el (111).

CTBA 5 ppm, 500 rpm.

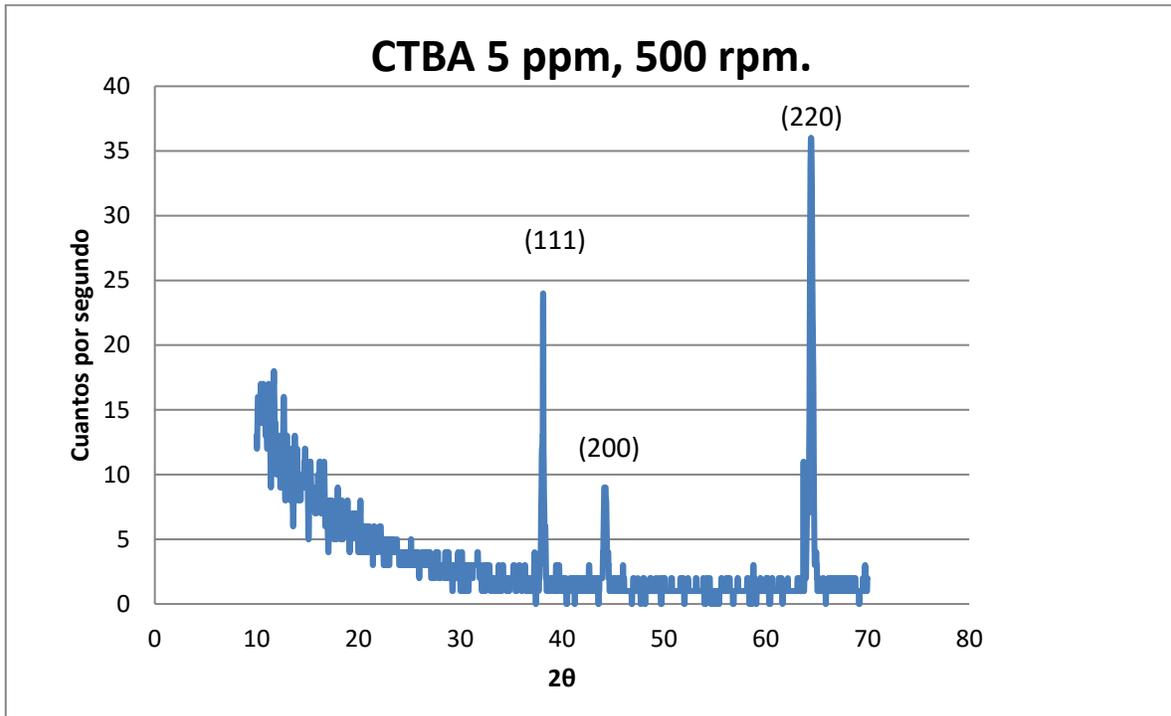


Gráfico 3.47 Difractograma DRX prueba CTBA 5 ppm a 500 rpm.

El gráfico 3.47, muestra el difractograma obtenido para el producto depositado en la experiencia realizada con 5 ppm de CTBA y una rotación del cátodo a 500 rpm, apreciándose el efecto de dicha cantidad de aditivo, favoreciendo ahora el crecimiento de cristales en el plano direccional (220), con un porcentaje de 5.86%, mientras que la dirección (111), que fue la dirección preferencial en la prueba sin aditivos, ahora presentó únicamente el 1.75% del área bajo la curva del difractograma. Por último la dirección (200) contiene únicamente el 1.14% del área bajo la curva del difractograma.

CTBA 50 ppm, 500 rpm

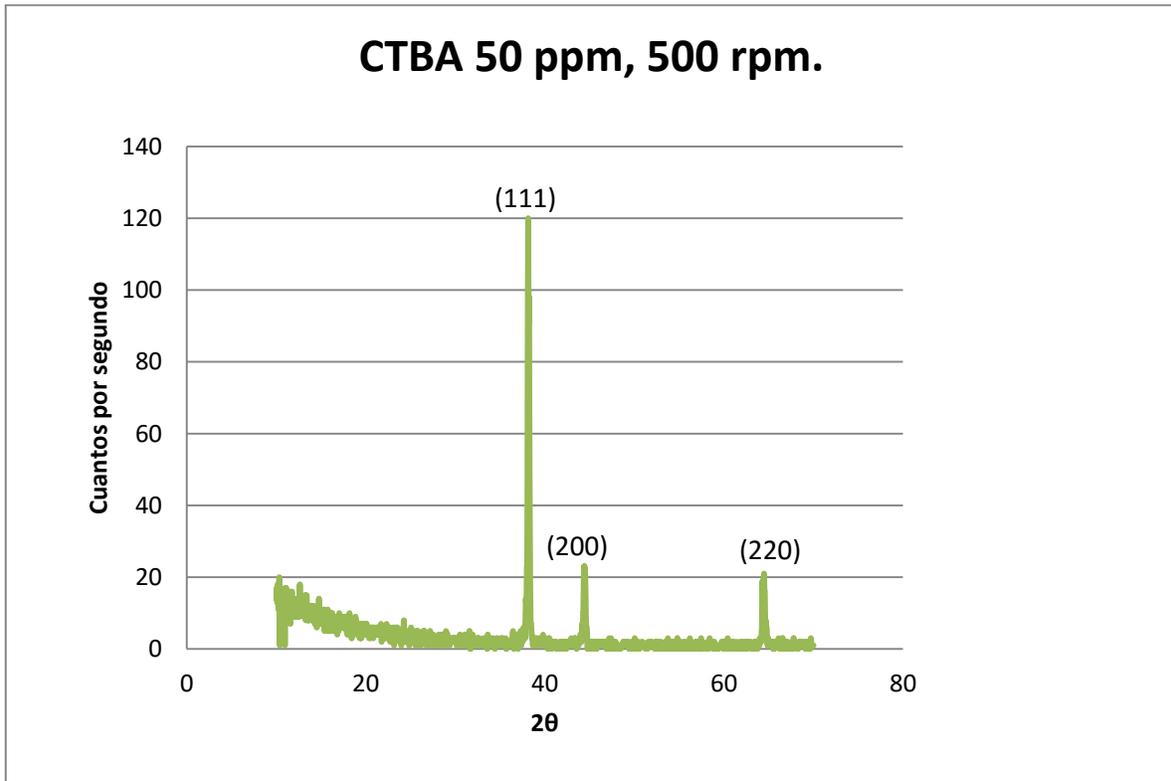


Gráfico 3.48 Difractograma DRX prueba CTBA 50 ppm a 500 rpm.

Con el producto obtenido en la experiencia realizada a 500 rpm y con una concentración de 50 ppm de CTBA en el electrolito se realizó la prueba de DRX, obteniéndose el difractograma 3.48, en el cual se observa la orientación de los principales picos en las direcciones (111), con 28.26% de los elementos en el área bajo la curva, mientras que las direcciones (200) y (220), presentan el 2.39 y 2.31 % del área bajo la curva del difractograma. Teniéndose así a la dirección (111) como preferencial, igual que en el caso de la experiencia realizada sin aditivos, pero con mucho mayor presencia de elementos.

AD 5 ppm 500 rpm

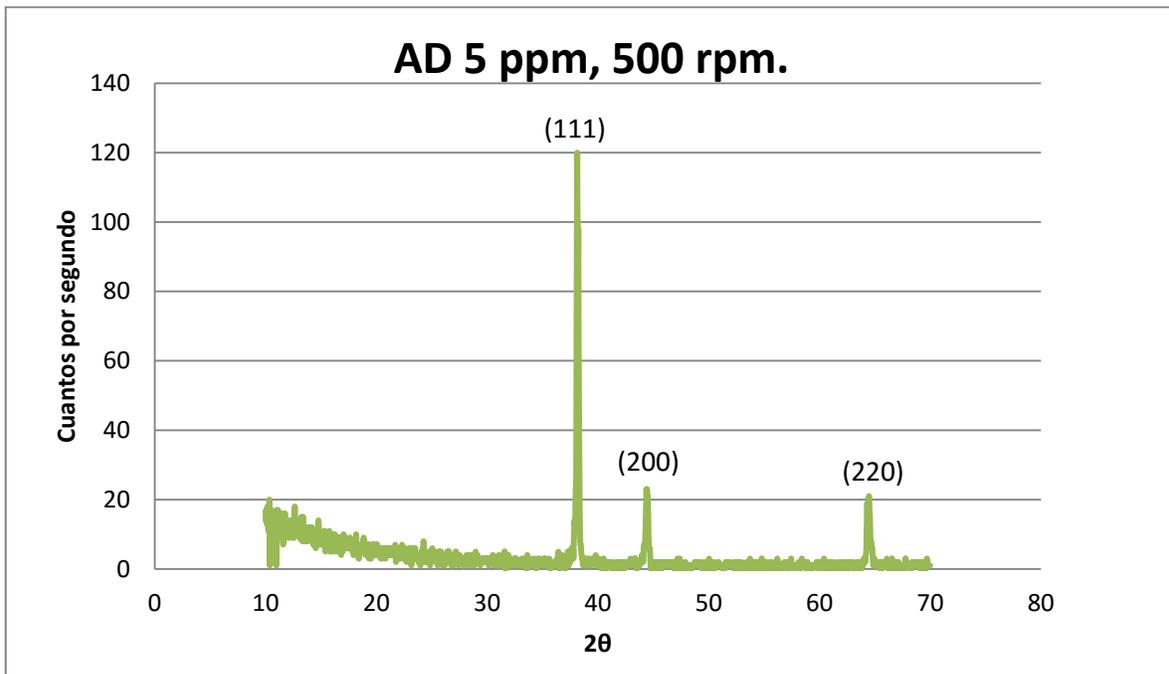


Gráfico 3.49 Difractograma DRX prueba AD 5 ppm a 500 rpm.

Para las pruebas realizadas a los depósitos obtenidos con 5 ppm de alcohol decílico y 500 rpm de velocidad de rotación del cátodo, se muestran los resultados del estudio de DRX en el difractograma 3.49, en el cual se aprecia una vez más la presencia de tres principales picos correspondientes a las direcciones (111), (200) y (220), para los cuales se registraron valores del área bajo la curva de 13.59, 4.01 y 5.47% respectivamente, siendo una vez más la dirección preferencial de crecimiento la dirección (111), con un porcentaje muy parecido al obtenido en la prueba realizada en ausencia de surfactantes.

AD 50ppm 500rpm.

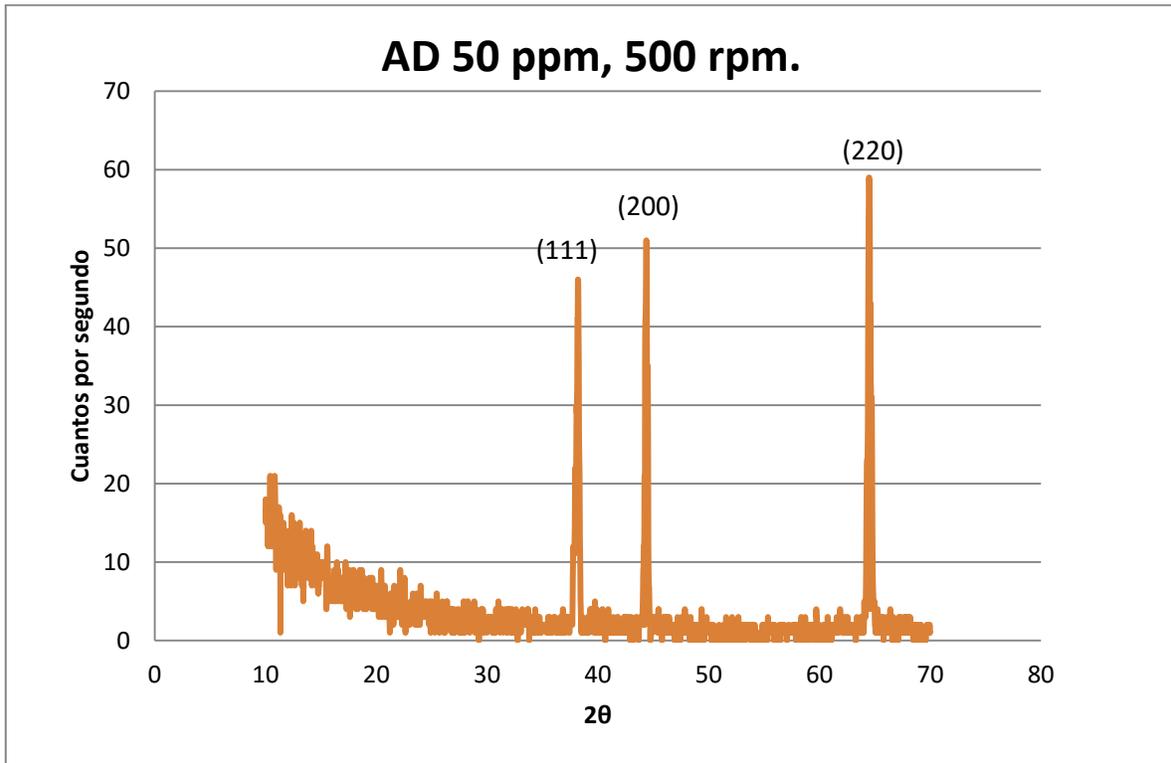


Gráfico 3.50 Difractograma DRX prueba AD 50 ppm a 500 rpm.

En la prueba realizada con 50 ppm de AD, y 500 rpm, se obtuvo un producto a manera de placa de plata, la cual se sometió al estudio de difracción de rayos X, y fue posible obtener el difracograma presentado en el Gráfico 3.50, donde es apreciable la presencia nuevamente de tres principales picos en las direcciones mencionadas en párrafos anteriores, teniéndose en esta ocasión al plano (220) como el plano de crecimiento preferencial con 8.18% del área bajo la curva, seguido por la dirección del plano (111) con 6.6 %, y por último la dirección (200) con 5.74 % de los valores del área bajo la curva.

A continuación se presenta la tabla de resultados de los difractogramas obtenidos en cada una de las pruebas realizadas en esta última etapa, lo que sirvió para compararlos con los

resultados obtenidos del difractograma correspondiente a la prueba realizada a 500 rpm sin la incorporación de surfactantes.

Tabla 3.25 Planos direccionales de crecimiento cristalino

Prueba	Dirección(111)	Dirección(200)	Dirección (220)	Cambio respecto a la prueba SA
Sin aditivo	13.52%	4.7%	6.37%	
CTBA 5ppm	1.75%	1.14%	5.87%	Dirección preferencial (220)
CTBA 50ppm	28.26%	2.39%	2.31%	Incremento en la proporción del área bajo la curva de la dirección (111) en un 15%
AD 5ppm	13.59%	4.01%	5.47%	Valores muy próximos a los de la prueba realizada sin aditivos, prácticamente no hay efecto sobre la preferencia de planos de crecimiento
AD 50ppm	6.6%	5.74%	8.18%	Plano preferencial de crecimiento (220)

Tras el análisis de los distintos difractogramas obtenidos mediante la realización de las pruebas de difracción de rayos X, se apreció que en el caso del CTBA a 5 ppm existe un cambio de dirección preferencial de crecimiento de cristales a la dirección (220), mientras que en el caso de 50 ppm, se presentó un incremento considerable. En cuanto a los elementos contenidos en el área bajo la curva correspondientes al pico del plano direccional (111), respecto a los valores del Difractograma del depósito obtenido sin aditivos. Por otra parte, con AD a 5 ppm los valores de área bajo la curva de los 3 distintos picos permanecen muy cercanos a los registrados en la prueba sin aditivo, mientras que en los valores de la prueba a 50 ppm de AD, nuevamente se apreció una predilección por la dirección (220).

3.5.7 Resumen de resultados fase experimental #4

En este inciso del análisis de resultados se presentan a grandes rasgos los resultados obtenidos en esta última etapa de pruebas, con el objetivo de determinar las condiciones ideales para la optimización del proceso.

Tabla 3.26 Resumen de resultados

Prueba a 500 rpm	Consumo energético en KWh/Ton	% de eficiencia de corriente	Cambio en la morfología del depósito respecto a la prueba SA	Direcciones preferenciales de crecimiento en orden decreciente
Sin aditivo	362.67	95.5706865		(111)>(220)>(200)
CTBA 5 ppm	348.84	98.1351526	Formación de aglomerados de material mucho más grandes	(220)>(111)>(200)
CTBA 50 ppm	347.54	95.6476205	Agglomerados grandes con distribución irregular a lo largo de la placa	(111)>(200)>(220)
AD 5 ppm	399.53	97.8185519	Crecimiento de aglomerados de material con los bordes redondeados, apariencia de metal líquido fluyendo en las partes de bajo relieve	(111)>(220)>(200)
AD 50 ppm	356.04	95.7115738	Aparición de aglomerados con mayor homogeneidad, además de la apariencia de un crecimiento a manera de placa más regular y sin tanta diferencia en el relieve	(220)>(111)>(200)

En la tabla 3.26 se aprecian los distintos resultados obtenidos en esta última fase experimental, en donde destacan las pruebas que presentaron los mejores resultados en los distintos rubros.

En cuanto al consumo energético por tonelada de plata depositada, los menores consumos se registraron en las pruebas realizadas con la adición de CTBA, siendo el menor

consumo con 50 ppm de dicho surfactante con 347.54 KWh/T, mientras que con 5 ppm, se obtuvo un consumo de 348.84 KWh/T. En el caso de las experiencias realizadas con alcohol decílico, el cambio en el consumo de energía no es muy favorable, ya que con 5 ppm de este aditivo, el consumo energético aumentó en 37 unidades, mientras que con 50 ppm, se tuvo un decremento de 6.63 KWh/T, respecto al consumo registrado en la prueba sin aditivo.

Respecto a la eficiencia de corriente, la experiencia en la que se registro el mejor rendimiento de este insumo, fue la realizada con 5 ppm de CTBA, con una eficiencia del 98%, mientras que con la adición de 5 ppm de AD, el rendimiento del proceso presentó 97.5 %; las otras dos experiencias realizadas en esta última etapa presentaron un valor de eficiencia de corriente muy cercano al registrado en la prueba realizada sin aditivos pero con rotación del cátodo (95%). Dichas eficiencias fueron menores a las registradas en la fase experimental 2, en la que se tuvieron rendimientos superiores al 97%, en los casos en que se adicionaron 50 ppm de los surfactantes en contexto. Por otra parte, los valores de rendimiento del proceso sobrepasaron a los obtenidos en la primera etapa experimental, donde se utilizó una superficie de depósito de menor tamaño y el reactor estático.

Los cambios en la morfología de los productos depositados respecto al producto obtenido sin la incorporación de surfactantes al sistema, pero con el movimiento del cátodo a 500 rpm, ocurrieron principalmente en cuanto a la formación de aglomerados de material depositado a lo largo de la placa depositada, obteniéndose mayor homogeneidad de la superficie en la prueba realizada con 50 ppm de AD. Sin embargo, el efecto de formación

de aglomerados, se apreció con la simple incorporación de una pequeña cuota de aditivo, en este caso 5 ppm.

La orientación preferenciada de crecimiento de los cristales de plata sobre cierto planos, ocurrió principalmente en el plano (111), sin embargo, en la prueba que se registraron los valores de mejor aprovechamiento energético y menor consumo de dicho insumo (CTBA 5 ppm 500 rpm), la dirección del plano preferencial de crecimiento fue la (220), esta misma dirección es la preferencial en el caso de la morfología que presentó las mejores características (AD 50 ppm 500 rpm).

CAPITULO 4 CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El efecto de la incorporación de cinco aditivos de distinta naturaleza (iónicos y no iónicos), entre los cuales se encuentran: cloruro de tetra butil amonio (CTBA), dodecil sulfato de sodio (DSS), cloruro de tetra metil amonio (CTMA), decil amina (DA) y alcohol decílico (AD) fue evaluado sobre el depósito electroquímico de plata, mediante el estudio del consumo de energía, eficiencia de corriente, morfología y apariencia física de los productos obtenidos.

4.1 Apariencia física

Respecto a la apariencia física de los depósitos obtenidos se concluye lo siguiente:

4.1.1 Primera etapa experimental

-El CTBA, la DA y el AD provocan un efecto positivo sobre el producto de plata electrodepositado, mejorando características como lustre y formación de placa, con la presencia de crecimientos dendríticos.

-El CTMA y el DSS, provocan un efecto negativo sobre el producto depositado, teniéndose depósitos polvosos y con colores opacos.

4.1.2 Etapa experimental #2

-A distintas concentraciones de los aditivos seleccionados (CTBA y AD), los depósitos presentaron particularidades que benefician la apariencia física del producto; sin

embargo, a la concentración de 10 ppm en ambos casos, no se presentó la formación de placa, y la mejor apariencia física aparece en las pruebas realizadas con 5 y 50 ppm de cada uno de los dos aditivos seleccionados; aunque el crecimiento de dendritas siguió presente en la superficie de la placa depositada.

4.1.3 Etapa experimental #3

-Tras la incorporación de la variable de rotación del cátodo se logró limitar el crecimiento de formaciones dendríticas, situándose únicamente en la interfase teflón-acero, suscitadas como un efecto de borde, esto ocurrió a ambas frecuencias de rotación del cátodo (500 y 1000 rpm); sin embargo, el lustre metálico del depósito es de menor grado al obtenido en pruebas en las que se incorporó alguna cantidad de surfactante al sistema.

4.1.4 Etapa experimental #4

-Con el uso conjunto de la incorporación de aditivos al sistema y rotación del cátodo con una frecuencia de 500 rpm, se obtuvo un grosor de la placa depositada superior al de las pruebas realizadas sin movimiento del cátodo, y se obtuvo el lustre característico del depósito tras la adición de surfactante.

-La mejor apariencia física a simple vista se obtuvo en las pruebas realizadas con 50 ppm de AD y con 5 ppm de CTBA, ambas con la frecuencia de rotación catódica a 500 rpm, en las que se pudo disminuir el crecimiento dendrítico inclusive en los bordes del cátodo.

4.2 Consumo de corriente

4.2.1 Etapa experimental #1

-El menor consumo de corriente lo presentó el CTBA con 199.07 KWh/T, reduciendo el consumo energético en 56.4%.

-Con la adición de DSS y DA al sistema, el consumo energético aumenta en un 10 y 12 % respectivamente, en comparación con el consumo registrado en la prueba sin aditivos.

-El AD y CTMA presentaron una disminución del 40 y 30 % aproximadamente, respecto a la prueba realizada sin aditivo.

4.2.2 Etapa experimental #2

-Para el caso del CTBA el menor consumo energético se presentó con la adición de 5 ppm de este aditivo disminuyéndose en 43 %, mientras que a concentraciones superiores el decremento de esta variable, ocurre en 18% en promedio.

-Por otra parte, con la adición de AD al sistema, el menor consumo ocurrió con 50 ppm, con sólo 256.7 KWh/T, disminuyendo en 42% respecto al registrado en la prueba sin aditivo.

-A concentraciones bajas de AD también se presentó un decremento en esta variable del proceso, en 32 y 34 %, para las pruebas realizadas con 5 y 10 ppm respectivamente.

-Para las experiencias realizadas con concentraciones de 20, 30 y 40 ppm de AD, los valores de decremento del consumo energético van del 20 al 30 %.

4.2.3 Etapa experimental #3

-El consumo energético, registrado tras la incorporación de la variable rotación catódica al sistema, no presentó decrementos tan significativos como la adición de surfactantes, sin embargo, se afirma que con una frecuencia de rotación de 500 rpm el sistema disminuye el consumo energético en 22.8%, mientras que con 1000 rpm, esta variable desciende únicamente el 9%.

4.2.4 Etapa experimental #4

-El decremento en el consumo energético, respecto al registrado en la prueba realizada sin aditivo pero con rotación del cátodo a una frecuencia de 500 rpm, no fue muy sustancial, tras la incorporación de 5 y 50 ppm de los aditivos seleccionados.

-Con la adición de 5 ppm de CTBA se tiene un decremento del 3.8%, mientras que con 50 ppm de dicho aditivo, el consumo de energía desciende en 4.17%.

-Para las experiencias donde se adicionó AD, con 5 ppm de este surfactante, el consumo energético presentó un aumento del 10.16%, mientras que con la incorporación de 50ppm de AD al sistema, éste responde con un decremento de 1.8% en el consumo de corriente.

4.3 Eficiencia de corriente

4.3.1 Fase experimental #1

-En la primera fase experimental, el aditivo que presentó la mejor eficiencia de corriente es el AD, con 94 %, mientras que el CTBA presentó 92%, ambos considerablemente

superiores al rendimiento registrado en la experiencia realizada en ausencia de surfactantes.

-La DA presentó un rendimiento muy similar al registrado en la prueba sin aditivos, con un 90% aproximadamente; sin embargo, el consumo energético es el más alto de todos los registrados.

-Las pruebas realizadas con CTMA y DSS, presentaron rendimientos muy bajos; además de altos consumos energéticos y características físicas no deseables.

4.3.2 Fase experimental #2

-En la segunda fase experimental se registraron eficiencias de corriente considerablemente altas para todas las concentraciones de los dos distintos aditivos suministrados al sistema, siendo para el CTBA 5 y 50 ppm las más altas, con rendimientos de 98 y 99%, mientras que con AD se presentó un rendimiento del 99% para ambas concentraciones (5 y 50 ppm), mientras que la eficiencia en las pruebas realizadas en las concentraciones intermedias entre estos dos valores, presentaron rendimientos entre 90 y 98 %.

4.3.3 Fase experimental #3

- La eficiencia de corriente en esta etapa, no marcó un gran cambio respecto al registrado en esta fase para la prueba sin aditivo y sin movimiento del cátodo; sin embargo, comparando con los valores de dicha variable obtenidos en etapas experimentales anteriores, el aumento tras la incorporación de la rotación catódica en frecuencia de 500

rpm, se dio en 5 puntos porcentuales, mientras que el registrado en la prueba realizada a 1000 rpm, presentó un aumento de 90 a 94 %.

4.3.4 Fase experimental #4

-En la última etapa experimental se registraron valores de eficiencia de corriente muy altos, siendo el mayor el obtenido con 5 ppm de CTBA y 500 rpm con 98.1%, mientras que con 50 ppm de CTBA hubo una eficiencia de 95%.

-Para el caso del AD, el incremento de la eficiencia de corriente respecto a la prueba realizada a 500 rpm, pero sin la adición de surfactantes al sistema, se dio en casi tres puntos porcentuales para 5 ppm de AD, y en 0.2% para la prueba realizada con 50 ppm de AD.

4.4 Morfología de los depósitos

4.4.1 Fase experimental #2

-Respecto al efecto sobre la morfología de las superficies depositadas de los aditivos seleccionados en la primera fase experimental, se integra a todas las concentraciones de los aditivos CTBA y AD en la formación de aglomerados de material depositado en la placa, en el caso del CTBA, dichos aglomerados presentaron bordes rectos, mientras que en el caso de la incorporación de AD, dichos aglomerados se presentaron con los bordes redondeados.

-En el caso de las experiencias realizadas con CTBA, el depósito se observa más brillante comparado con el depósito obtenido sin la adición de surfactantes.

-Conforme se aumentó la concentración de CTBA, con excepción de la experiencia realizada con 10ppm, los bordes de los aglomerados se apreciaron con menor rectitud y con mayor homogeneidad.

-En el caso del AD, el lustre de los productos depositados aumenta conforme aumenta la concentración de aditivo, sin embargo, en presencia de 10 ppm de AD, el depósito se presentó en forma de precipitados polvosos.

-Con la adición de AD los bordes de los aglomerados presentaron mayor redondeo, así como una mayor homogenización de la superficie; las concentraciones que presentaron mayor homogeneidad superficial fueron 5 y 50 ppm.

4.4.2 Fase experimental #3

-Tras la inclusión de la variable de rotación del cátodo, la morfología del producto obtenido presentó un aspecto de metal fundido en las partes de bajo relieve de la placa, mientras que se forman aglomerados de características similares a los obtenidos en presencia de aditivo, aunque éstos fueron de un tamaño mucho mayor, en la prueba realizada a 500 rpm, mientras que en la experiencia realizada a 1000 rpm, se presentó la adhesión de partículas de óxido a la placa depositada, en las partes más altas de los aglomerados de material.

4.4.3 Fase experimental #4

-En el caso de la experiencia realizada con 5 ppm de CTBA y 500 rpm, se presentó la formación de aglomerados mayores en tamaño respecto a los producidos únicamente con

la rotación del cátodo a 500 rpm, además de que hubo un cambio en la orientación del plano preferencial de crecimiento cambiando del (111) al (220).

-El producto depositado con 50 ppm de CTBA y 500 rpm, presentó la formación de aglomerados de distintos tamaños con una distribución irregular a lo largo de la placa, produciéndose un relieve con grandes alteraciones formando valles y crestas con distintas alturas, la dirección preferencial de crecimiento ocurrió igual que en la experiencia realizada sin surfactantes pero con movimiento del cátodo en el plano (111); sin embargo, no se presentó la apariencia de metal fundido en las partes de bajo relieve de la placa depositada.

-Con la adición de 5 ppm de AD, el depósito presentó una vez más la formación de aglomerados de material más grandes que en el caso de la experiencia realizada sin aditivos, pero a diferencia de las experiencias realizadas con CTBA, en esta ocasión las partes de bajo relieve siguen presentando la similitud a una superficie de metal líquido fluyendo; la dirección preferencial de crecimiento obtenido es una vez más la (111).

-Por último en la prueba con la adición de 50 ppm de AD, los aglomerados de material presentó homogeneidad de distribución y de tamaño, reduciéndose la diferencia de relieve; es decir, la superficie se encuentra más homogénea aunque se sigue presentando la apariencia de metal fundido en las partes bajas del relieve placar; en esta ocasión la dirección preferencial cambia al plano (220).

4.5 ADITIVOS, CONCENTRACIONES, Y FRECUENCIA DE ROTACIÓN DEL CÁTODO CON MEJORES RESULTADOS

Con base en los resultados obtenidos en las distintas fases de la experimentación se concluye que:

-La mejor apariencia física a simple vista se presentó en la prueba realizada con AD a 50 ppm y 500 rpm, formándose una placa gruesa con intenso brillo metálico.

-El menor consumo de energía registrado ocurrió cuando el sistema fue alterado con la adición de 50 ppm de CTBA en la primera fase experimental (199 KWh/T); sin embargo, el depósito presentó la formación de una placa delgada y con crecimiento dendrítico en la superficie del cátodo, aunado a que la superficie utilizada en dicha fase experimental fue muy pequeña. Con la adición de dicha concentración de CTBA en una superficie mayor el consumo de corriente por tonelada de plata producida aumentó a 352, mientras que con 5 ppm se obtuvo un resultado de 250 KWh/T. Dicho valor aumentó con la presencia de la variable de rotación catódica a 348; sin embargo, fue muy inferior al consumo registrado en un reactor estático, sin la introducción de especies surfactantes.

-La mayor eficiencia de corriente, se presentó en la segunda fase experimental con las concentraciones de 5 y 50 ppm de AD y 5 ppm de CTBA en las que se alcanzaron valores del 99% de la corriente utilizada para la producción de plata metálica. Por otra parte, las placas depositadas en dichas condiciones no presentaron el grosor deseable como el obtenido en las experiencias en las que se utilizó la rotación del cátodo a 500 rpm en las

que la mejor eficiencia de corriente se presentó con 5 ppm de CTBA y AD, con valores de 98 y 97 % respectivamente.

La realización del presente trabajo de investigación, mostró información importante respecto al efecto de la incorporación de especies químicas surfactantes, de tres diferentes tipos (aniónicos, catiónicos y no iónicos), así como el uso de un sistema fluidizado mediante la rotación del cátodo. Los resultados obtenidos muestran el efecto positivo que se tiene en el proceso tras la incorporación de estas especies y del movimiento del cátodo, tanto en el aspecto físico de los productos depositados, como en el consumo de corriente eléctrica, el rendimiento del proceso y la morfología de las placas electrodepositadas.

Bibliografía.

- (1) K. Chandrasekara; Sang Jon Chung; Il-Shik Moon. Studies on electrochemical recovery of silver from stimulated wasted water from Ag(II)/Ag(I) based mediated electrochemical oxidation process. 2008.
- (2) M.Chatelut; E. Gobert; O. Vittori. Silver electrowinning from photographic fixing solutions using zirconium cathode.1999.
- (3) R. Duo; M. J. Peña. Electrodeposition study on ultramicroelectrodes. Different growth modes in Ag crystalization.1995.
- (4) D. Hernández Santos; M. Begoña Gonzales García; Agustín Costa García. Effect of metals on silver electrodeposition Application to de detection of cisplatin.2004.
- (5) A. Hrusanova; E. Guerrini; S. Trasatti. Thermaly prepared Ti/RhO_x electrodes IV: O₂ evolution in acid solution.2003.
- (6) G. T. Hefter; P. Singh. __Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions part 1: Effects of sodium lauryl sulfata. 1996.
- (7) Xiao- Jun; Zhi- Yuan Jiang; Zhao- Xong Xie. Growth of silver nanowires by an unconventional electrodeposition without template. 2006.
- (8) D. J. MacKinnon. The effects of foaming agents, and their interaction with antimony, manganese and magnesium, on zinc electrowinning from sintetic acid sulphate electrolyte. 1993.

- (9) G. M. Oliveira; L. L. Barbosa; R. L. Broggi and I. Carlos. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of the silver films. 2005.
- (10) M. A. Pascuale; S. L. Marchiano; J.L. Vicente and A. J. Arvia. Transitions in the growth mode of branched silver electrodeposits under isothermal and non- isothermal ionic mass transfer kinetics. 2002.
- (11) M. A. Pascuale; G. P. Saracco. Influence of pinning effects on the electrochemical formation of silver patterns in agarose-containing sols and gels. 2005.
- (12) E. Poissot Diaz; I. Gonzalez; G. T. Lapidus. Electrodeposition of a Silver-Gold alloy (DORE) from thiourea solutions in the presence of other metallic ion impurities. 2008.
- (13) L. Qian; X. Yang. Dendrimers as “controllers” for modulation of electrodeposited silver nanostructures. 2007.
- (14) C. Ramirez The effect on the kinetics and mechanism of silver electrodeposition. 2008
- (15) Santa-aho, S.; Lindgren, M. Characterization of antibacterial silver coatings produced by selective electolysis on stainless steel. 2008
- (16) P. L. Schilard; S. L. Marchiano. Kinetics and growth modes of quasi-2D silver branched electrodeposits produced in the presence of a supporting electrolyte. 1998.

(17) F. Scholz; U. Hasse. Controlling the morphology of silver deposition at liquid/liquid interfaces: From nano-wires to super smooth films. 2005.

(18) M. Spitzer; R. Bertazzoli. Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents using titanium and vitreous carbon cathodes. 2004 .

(19) R. Yu-Bek; L. I. Shuraeva. Kinetics of silver electrodeposition from thiocarbamide solutions at a regular surface coverage with sulfide ions. 2007.

(20) G.M.Zarkadas; A. Stergiou; G. Papanastasiou. Silver electrodeposition from AgNO₃ solutions containing organic additives: Electrodeposition from binary water-methanol solvent systems in the presence of tartaric acid. 2003.

Dini, J.W. Electrodeposition: the material science of coating and substrates. Library of congress cataloging, 1992.

Landau U. "Plating new prospects for an old art" Electrochemistry in industry Plenum 1982

J.Bockris, Modern electrochemistry Plenum publishing corp. 1980.

H. Harris, Chemical analysis. An advanced text and reference. McGrawhill 1982.

J. Newman, Electrochemical systems. Princehall 1973.

M. Swartz Depositions on aqueous solutions: An overview. Noyes 1982.

www.silverinstitute.org