

## **ELEKTRODEPÓSITOS DE PLATA PROVENIENTES DE LOS DESECHOS DE LA INDUSTRIA FOTOGRAFICA**

PALACIOS RESÉNDIZ, JULIO A., REYES CRUZ, VÍCTOR E.

Y VELOZ, M. A.

*Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia,*

*Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.*

*Carretera Pachuca –Tulancingo KM 4.5*

*Pachuca Hidalgo, México.*

[j\\_alberto\\_palacios@yahoo.com.mx](mailto:j_alberto_palacios@yahoo.com.mx)

### **RESUMEN**

Mucha de la plata consumida anualmente en el mundo es usada en aplicaciones fotográficas y radiográficas. Una vez usada, la mayoría de la plata termina como desperdicios sólidos o en solución, lo cual representa un 60% de la producción mundial. Aunque esta plata puede ser recuperada y reciclada, las tecnologías en uso no satisfacen los requerimientos de máxima recuperación de plata, ni los niveles ambientales requeridos (menos de 5 ppm). En este trabajo se presenta el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico del depósito de plata, a partir de soluciones de desecho de la industria fotográfica, sobre diferentes sustratos; con el fin de conocer las condiciones energéticas en las que se lleva a cabo la recuperación de plata sobre materiales susceptibles de ser utilizados en un proceso electroquímico. Lo anterior servirá de base para llevar a cabo la recuperación de plata a escala piloto.

### **ABSTRACT**

A lot of silver consumed each year in the world is used for photographic and radiographic applications. Once revealed the photos or radiographs great amount of silver ends as solid or liquid wastes. These wastes represent a 60% of the world production. Although this silver can be recovered and recycled, the existent technologies do not satisfy the requirements of maximum silver recovery and the environment levels (less than 5 ppm). In this work, voltammetric and chronoamperometric studies for silver deposition from photographic waste solutions are presented. These studies were carried out on different substrates to localize the material and energetic conditions for silver recovery on an electrochemical process. This study will serve as antecedent to silver recovery on a pilot level.

### **INTRODUCCIÓN**

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje. Hace algunos años, el principal foco de atención se centraba en el reciclaje de productos post-consumidos, un

ejemplo de ello es el aluminio proveniente de las latas de refresco. Actualmente, hay más interés en el reciclaje de los desechos industriales, puesto que estos representan altos costos tanto económicos como ambientales. Sin embargo, en algunos materiales, la implantación de un sistema efectivo de reciclaje no puede darse espontáneamente; es decir, requiere de la innovación tecnológica, la planificación de las etapas del proceso, la evaluación de la viabilidad económica y del impacto ambiental.

La plata es un ejemplo de desechos industriales que pueden ser reciclados y cuya importancia económica es mayor que para otros. De hecho, la industria del reciclaje de este metal ha existido desde hace algunas décadas; no obstante, este proceso no funciona de manera óptima y, en algunos casos, los desechos no son tratados, generando importantes pérdidas económicas; así como un fuerte impacto ambiental.

Mucha de la plata consumida anualmente en el mundo es usada en aplicaciones de fotografía y radiografía. Una vez usada, la mayoría de la plata termina como desperdicios sólidos o en solución, lo cual representa un 60% de la producción mundial.

En un estudio Guenter (1981, 1) revela que, tan sólo en 1991, los E.U.A. consumieron 3 800 toneladas métricas de plata: 2 000 de las cuales se usaron para la industria de la fotografía y radiografía, 600 para material eléctrico y electrónico y el resto en joyería, cuchillería, acuñado de monedas, platería y ornato.

Para usos donde no se involucran procesos fotográficos y radiográficos, la plata es utilizada en forma metálica. Sus desperdicios ("basura") consisten de chips trabajados, limaduras y otras pequeñas piezas de plata; en cualquier caso, la gran mayoría de ésta termina reciclándose a través de la fundición y únicamente se tiene una pequeña porción como desperdicio. Por otro lado, en los procesos de la industria fotográfica y radiográfica el 100% de la plata usada es desechada como desperdicio, ya sea como desechos sólidos o en solución. Aunque esta plata puede ser recuperada y reciclada, las tecnologías en uso no satisfacen los requerimientos de máxima recuperación de plata, ni los niveles ambientales requeridos (menos de 5 ppm) (1, 2).

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

industria del revelado o en otras, donde las propiedades conductoras y/o la estabilidad de ésta en ambientes corrosivos propicien el desarrollo de nuevos procesos industriales.

El proceso de electrólisis sólo se ha utilizado en soluciones limpias concentradas, dado que presenta alta eficiencia de corriente. Sin embargo, en reactores convencionales de electrodos planos, con soluciones limpias diluidas (menores de 200ppm), la eficiencia es baja. Algunos trabajos publicados mostraron que la utilización de electrodos porosos disminuye esta desventaja por medio del incremento del área específica y el uso de promotores de turbulencia, los cuales aumentan el coeficiente de transferencia de masa (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), haciendo más eficiente el depósito. Uno de estos trabajos (6), mostró que es posible la recuperación plata en un 40 %, a partir de soluciones lixiviantes de la industria hidrometalúrgica con bajas concentraciones de plata (del orden de 3 ppm).

Lo anterior permite proponer el presente trabajo, con el fin de estudiar las condiciones operacionales y la metodología necesarias para llevar a cabo la recuperación selectiva de plata en un reactor electroquímico, a partir de las soluciones de desecho de la industria del revelado. Con ello se intenta realizar una aportación en el desarrollo de una tecnología que permita llevar a cabo la recuperación de plata por debajo de la reglamentación ambiental de 5 ppm.

En este trabajo se realiza el estudio fundamental voltamperométrico y cronoamperométrico de la recuperación de plata provenientes de efluentes de los desechos de la industria radiográfica sobre diferentes sustratos - Carbón Vítreo (VC), Acero Inoxidable 304 (A304) y Titanio (Ti)- con en el fin de conocer las condiciones energéticas en las cuales se lleva a cabo el depósito de plata sobre los diferentes sustratos utilizados. Esta información permitirá realizar los estudios de depósito de plata de estos desechos industriales a nivel escala piloto.

## **MATERIALES Y METODOS**

El estudio se llevó a cabo en una celda típica de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) con entrada y salida de nitrógeno. Se utilizaron tres sustratos como electrodos de trabajo: Carbón Vítreo (área geométrica de  $0.20 \text{ cm}^2$ ), Acero Inoxidable (área geométrica de  $0.03 \text{ cm}^2$ ) y Ti (área geométrica de  $0.12 \text{ cm}^2$ ), las superficies del electrodo fueron pulidas a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula  $0.3 \mu\text{m}$ ); posteriormente los electrodos se enjuagan con agua, y se sometieron a vibración ultrasónica para eliminar las trazas de alúmina y grasas, para finalmente enjuagarlos con agua de-ionizada. El electrodo de referencia que se utilizó fue un electrodo mercurio-sulfato de mercurio en solución saturada de sulfato de potasio ( $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ).

Las soluciones utilizadas para el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico de este trabajo fueron:

- a) Solución de tiosulfato libre de plata a una concentración  $[S_2O_3^{2-}] = 0.402$  M (electrolito soporte).
- b) Solución industrial de  $S_2O_3^{2-}$  con  $Ag^+$  (11200 ppm) proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.
- c) Solución de laboratorio de  $S_2O_3^{2-}$  con  $Ag^+$  (654 ppm).

Las soluciones son provenientes de la industria fotográfica y radiográfica, la única solución que se preparó fue la solución de laboratorio de tiosulfato, la cual se preparó por disolución anódica de un electrodo de plata a partir de una solución libre de plata de la industria fotográfica y radiográfica. El pH se mantuvo constante en 2.1 y las soluciones fueron de-aeradas con nitrógeno durante 10min antes de realizar los experimentos, posteriormente el flujo de  $N_2$  se mantiene sobre la solución, para asegurar una atmósfera inerte.

En la realización de los estudios electroquímicos se utilizó un potenciostato-galvanostato de la marca AUTOLAB, modelo W/PGSTAT30. Las técnicas utilizadas en el W/PGSTAT30 se aplican a través del software proporcionado por la misma compañía.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estudio voltamperométrico

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran la comparación voltamperométrica de las soluciones: Solución libre de plata  $[S_2O_3^{2-}] = 0.402$  M (**curva a**), solución industrial de  $S_2O_3^{2-}$  con  $Ag^+$  proveniente efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica (a una concentración aproximada de 11200 ppm de plata, **curva b**), y solución de laboratorio de  $S_2O_3^{2-}$  con  $Ag^+$  (654 ppm de plata, **curva c**); sobre VC, A304 y Ti respectivamente.

En la Figura 1 se observa que la respuesta voltamperométrica del electrodo de CV en la solución libre de Ag no presenta picos de reducción ni de oxidación (**curva a**). Por otra parte en la solución que contienen la Ag proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica se observa un pico de reducción en el intervalo de potencial de -890mV a -990 mV y en barrido inverso un pico de oxidación entre -720mV a 470 mV, los cuales pueden ser atribuidos al depósito de Ag y a la disolución de la misma depositada sobre el electrodo de VC (**curva b**).

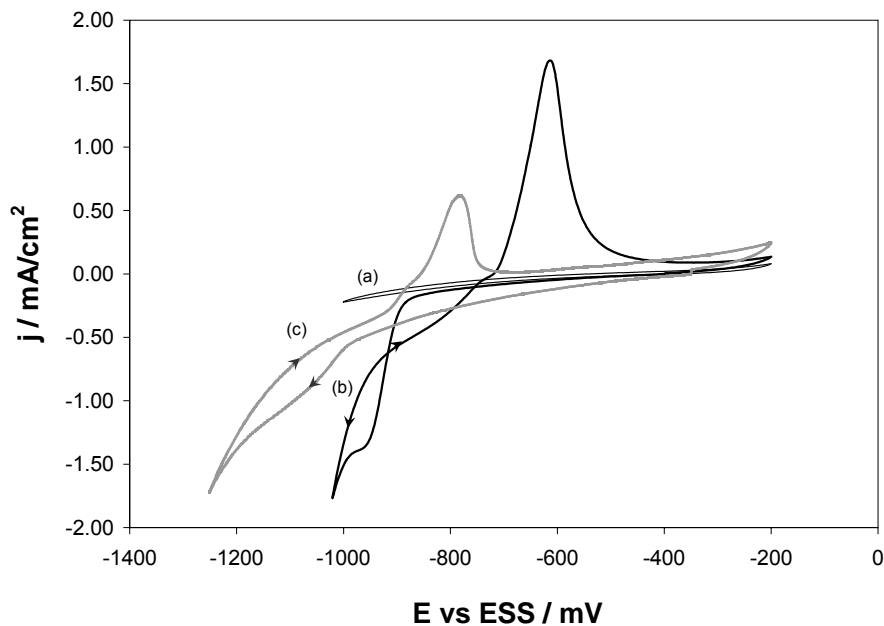


Figura 1. Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.20 \text{ cm}^2$ ) en una solución de ácido tiosulfúrico a  $0.402 \text{ M}$  que contiene: a) libres de iones  $\text{Ag}$ , b)  $11200 \text{ ppm}$  de  $\text{Ag}$  proveniente de la de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica y c)  $645 \text{ ppm}$  de  $\text{Ag}$  proveniente de la disolución anódica de un electrodo de plata. Velocidad de barrido =  $20 \text{ mV/s}$  y  $\text{pH}=2.1$ .

En las Figuras 2 y 3 (**curvas a y b**) se observa el mismo comportamiento voltamperométrico para el electrolito soporte y la solución que contiene  $\text{Ag}$  proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica sobre los electrodos de A304 y Ti. En las Figuras 2b y 3b se observa que el pico de reducción atribuido a la  $\text{Ag}$  proveniente de las placas radiográficas está en el intervalo de potencial de  $-850 \text{ mV}$  a  $-940 \text{ mV}$  en el electrodo de A304 y para el Ti en el intervalo de  $-830 \text{ mV}$  a  $-990 \text{ mV}$ ; mientras que sus correspondientes picos de oxidación están en el intervalo de  $-740 \text{ mV}$  a  $-570 \text{ mV}$  y en  $-740 \text{ mV}$  a  $-590 \text{ mV}$  respectivamente.

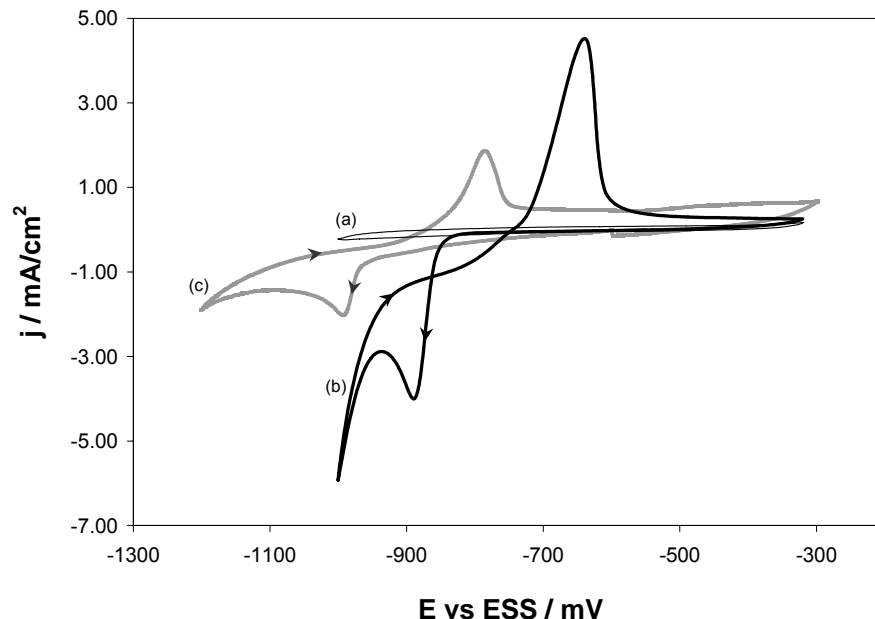


Figura 2. Voltamperogramas obtenidos sobre una superficie de Acero Inoxidable ( $A = 0.03\text{cm}^2$ ) en una solución de ácido tiosulfúrico a 0.402 M que contiene: a) libres de iones Ag, b) 11200 ppm de Ag proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica y c) 645 ppm de Ag proveniente de la disolución anódica de un electrodo de plata. Velocidad de barrido = 20 mV/ s y pH=2.1.

En las Figuras 1c y 2c se observa, que para la solución preparada de laboratorio que contiene iones Ag, el proceso de reducción de Ag se lleva a cabo en el intervalo de potencial de -990mV a -1200mV y -960mV a -1110mV para el VC y A304 respectivamente y el correspondiente pico de oxidación en los intervalos de -870mV a -730mV y -900mV a -740mV. Por otra parte, en el electrodo de Ti no se observa ningún pico de reducción (Figura 3c, ampliación); sin embargo, en el barrido inverso se observa un pico de oxidación el cuál puede ser atribuido al deposito de Ag. Las respuestas obtenidas en los voltamperogramas realizados a la solución preparada de laboratorio no se encuentran en el mismo intervalo de potencial de las respuestas de la solución que contiene la Ag proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica. Este comportamiento puede ser atribuido a que una menor concentración de Ag desplaza el intervalo de potencial a valores más negativos (cumpliendo con la Ley de Nernst). Estos resultados voltamperométricos obtenidos, confirman que es la Ag la que se esta reduciendo y oxidando en la superficie de los diferentes electrodos en estudio.

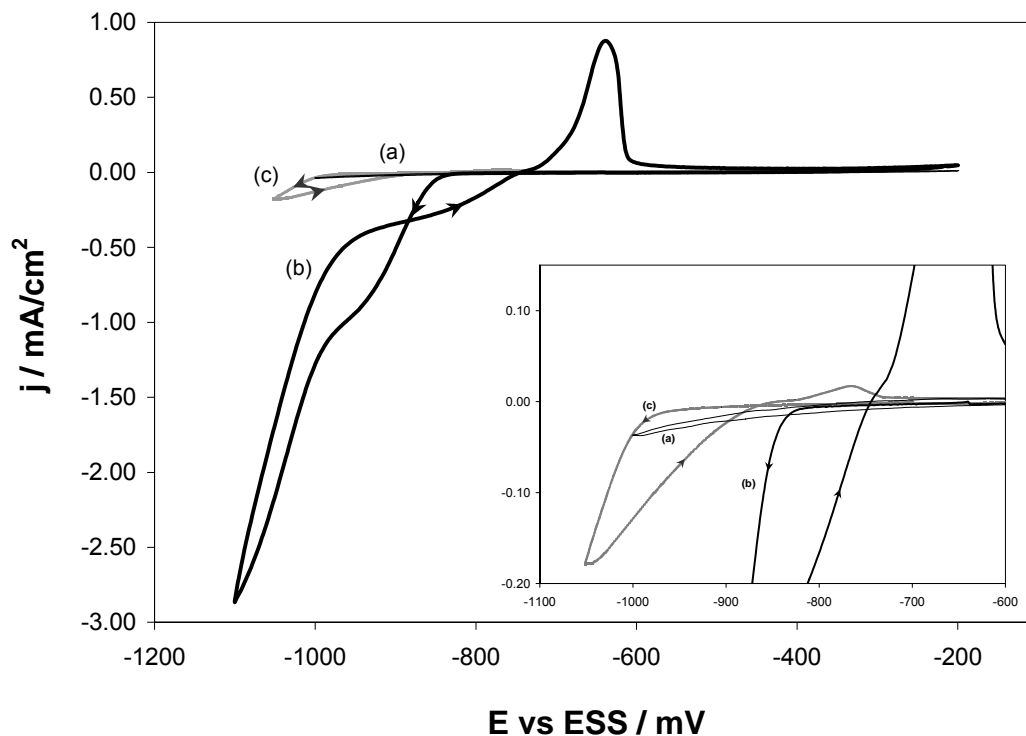


Figura 3. Voltamperogramas obtenidos sobre una superficie de Ti ( $A = 0.12\text{cm}^2$ ) en una solución de ácido tiosulfúrico a 0.402 M que contiene: a) libres de iones Ag, b) 11200 ppm de Ag proveniente de la de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica y c) 645 ppm de Ag proveniente de la disolución anódica de un electrodo de plata. Velocidad de barrido = 20 mV/ s y pH=2.1.

Con el fin de corroborar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de la plata proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica, se realizaron curvas  $j$  vs  $E$  para los electrodos de VC, A304 y Ti a partir de los datos experimentales de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario.

### Curvas $j$ vs $E$

Las Figuras 4, 5 y 6 muestra el comportamiento de la corriente-potencial del proceso de reducción de la Ag (curvas  $j$  vs  $E$ ) de la solución que contiene Ag proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica (concentración aproximada de 11200 ppm) sobre los electrodos de VC, A304 y Ti respectivamente.

En la Figura 4 se observa que sobre el electrodo de VC se tienen tres diferentes zonas de potencial en todos los diferentes tiempos graficados antes de la evolución de hidrógeno: una en el intervalo de -700mV a -730mV

donde no se tiene un incremento considerable en la respuesta de corriente conforme el potencial cambia, otra en el intervalo de  $-730\text{mV}$  a  $-800\text{mV}$  en donde la corriente va cambiando conforme cambia el potencial y la última en el intervalo de  $-800\text{mV}$  a  $-820\text{mV}$  donde del depósito de plata esta controlado por la difusión de ésta. Estas zonas se observan en todos los tiempos graficados.

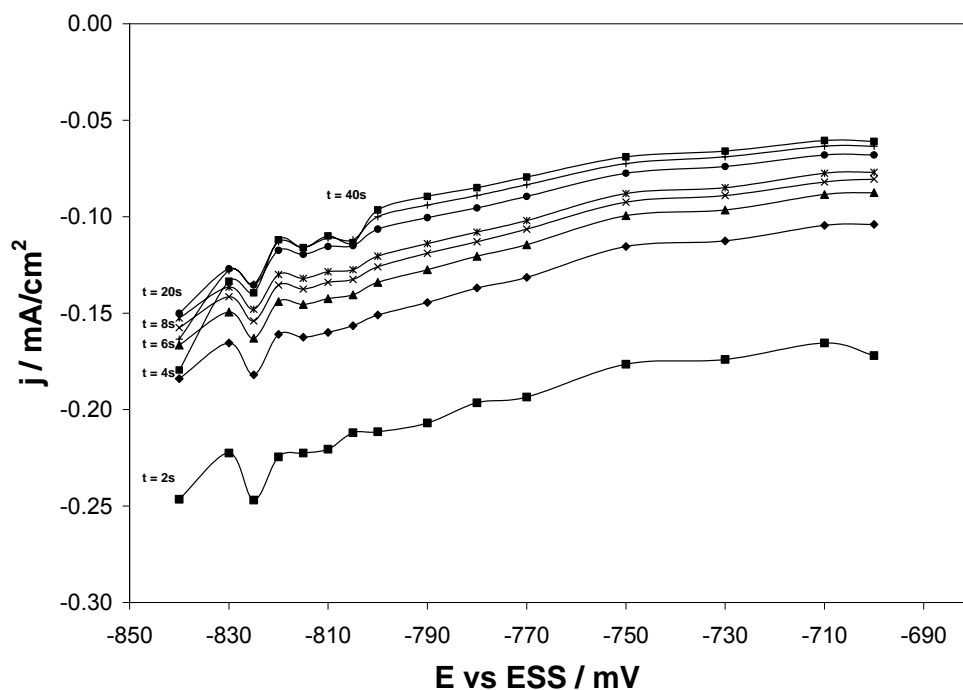


Figura 4. Curvas  $j$  vs  $E$  construidas a partir de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario sobre un electrodo de VC. La corriente se muestra a un tiempo  $t$ , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de reducción de la plata proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.

En la Figura 5 se observa que en el sustrato de A304 presenta las mismas zonas de potencial que el VC antes de la evolución de hidrógeno: una en el intervalo de  $-690\text{mV}$  a  $-730\text{mV}$  donde la corriente no cambia significativamente con el cambio del potencial, otra en el intervalo de  $-730\text{mV}$  a  $-770\text{mV}$  donde la corriente cambia conforme el potencial se hace menos positivo y finalmente en el intervalo de  $-770\text{mV}$  a  $-800\text{mV}$  donde se esta controlado por la difusión de los iones plata. Este comportamiento se observa principalmente a partir de  $t > 6\text{s}$ .

En la Figura 6 se observa en el Ti que en los potenciales de reducción impuestos en los cronoamperogramas, sólo se tiene dos zonas bien definidas de potencial antes de la reducción del hidrógeno: una en el



intervalo de -720mV a -770mV donde la corriente va cambiando conforme cambia el potencial y la otra en -770mV a -800 mV, en la cual el depósito de la plata esta controlado por la difusión de los iones plata a la interfase de este electrodo.

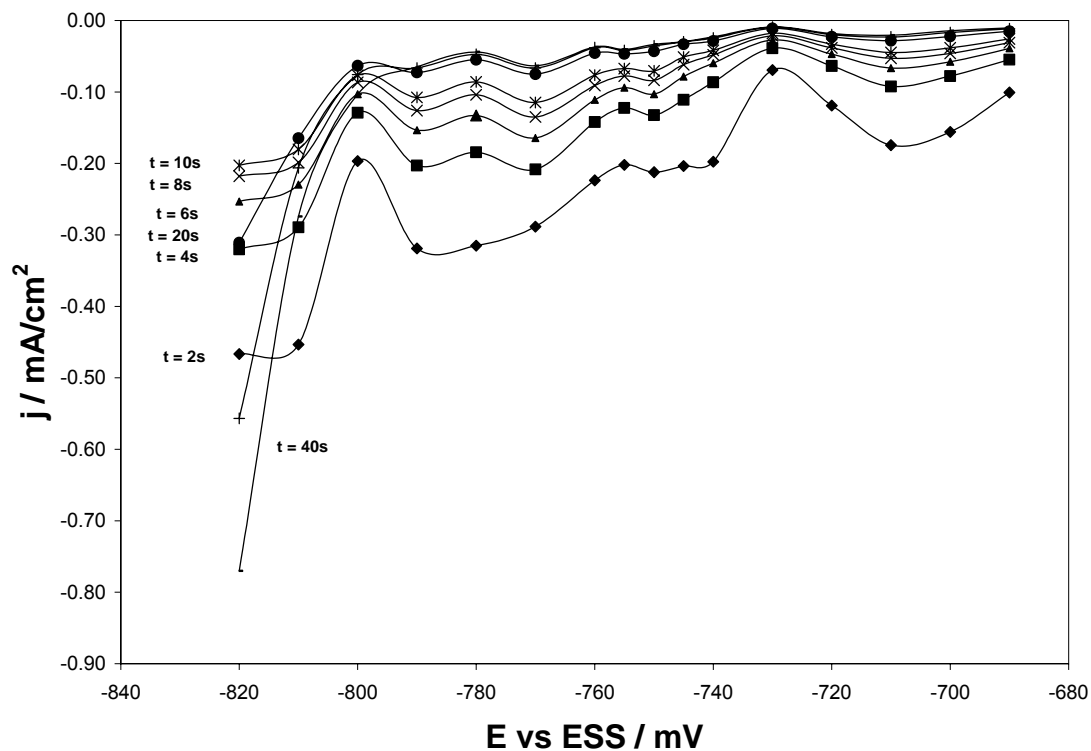


Figura 5. Curvas  $j$  vs  $E$  construida a partir de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario sobre un electrodo de acero inoxidable A304. La corriente se muestra a un tiempo  $t$ , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de reducción de la plata proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.

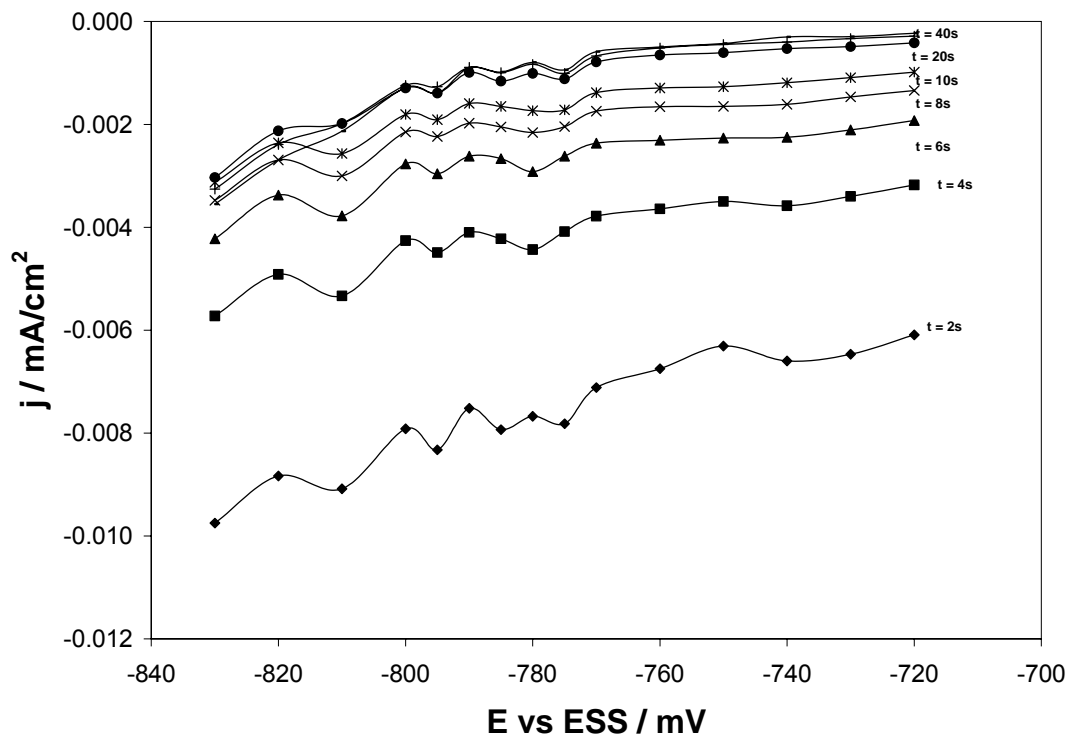


Figura 6. Curvas  $j$  vs  $E$  construida a partir de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario sobre un electrodo de Ti. La corriente se muestra a un tiempo  $t$ , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de reducción de la plata proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.

En la Tabla I se resumen los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata, proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica, cuando se utilizan las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría, en estado de difusión no estacionario.

En la Tabla I se observa que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata, obtenido por voltamperometrías y cronoamperometrías, es diferente para los tres sustratos en estudio. Lo anterior se atribuye a que en la técnica voltamperométrica la superficie se modifica conforme se incrementa el potencial. Este hecho indica que el intervalo de potencial a imponer, para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica sobre los diferentes sustratos, es el observado con la técnica cronoamperométrica.

**Tabla I. Comparación del intervalo de potencial del depósito de plata sobre VC, A304 y Ti; obtenidos con las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría en estado de difusión no estacionario.**

<b>Sustrato</b>	<b>Intervalo de potencial del depósito de plata con voltamperometría E vs Hg/HgSO<sub>4</sub> / mV</b>	<b>Intervalo de potencial del depósito de plata con cronoamperometría E vs Hg/HgSO<sub>4</sub> / mV</b>
VC	-890 a -990 mV	-800 a -820 mV
A304	-850 a -940 mV	-750 a -800 mV
Ti	-830 a -990 mV	-770 a -800 mV

## CONCLUSIONES

El estudio voltamperométrico mostró que los picos de reducción y de oxidación de la solución que contiene plata proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica sobre los diferentes electrodos de trabajo (VC, A304 y Ti) corresponden al depósito de la plata y a la disolución de esta.

Las curvas  $j$  vs  $E$  resultantes del estudio cronoamperométrico sobre los electrodos de VC, A304 y Ti permiten identificar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata proveniente de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica; los cuales son: de -800mV a -820mV para el VC, de -730mV a -800mV para el A304 y de -770mV a -800mV para el Ti.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la SEP-PROMEP por el apoyo económico otorgado para realizar este trabajo.

## REFERENCIAS

1. Kimbrough D. E., Wong W. P. and Kim J. "A critical review of photographic and radiographic silver recycling", J. of Solid Waste Technology and Management 23, pp.197. 1996.
2. Langlois S. and Coeuret F. "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II. Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam", J. Appl. Electrochem., 19, pp. 51. 1989.
3. Montillet A., Comiti J. and Legrand J. "Application of metallic foams in electrochemical reactors of the filter-press type: Part II Mass transfer performance", J. Appl. Electrochem., 24, pp. 384. 1994.

4. Nahlé A. H., Reade G. W. and Walsh F. C. "Mass transport to reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes", J. Appl. Electrochem., 25, pp. 450. 1995.
5. Reyes V. Tesis de Doctorado en Ciencias "Recuperación Selectiva de "Doré" (Au-Ag) de disoluciones provenientes de la lixiviación de minerales, utilizando un reactor electroquímico FM01-LC", UAM-I, México. 2002.
6. Simonsson D. "A flow-by packed electrode for removal of metal ions from waste waters", J. Appl. Electrochem., 14, pp. 595. 1984.
7. Vilar E. O. and Coeuret F. "Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow", Electrochim. Acta 40, pp. 585. 1995.
8. Wang J. "Reticulated Vitreous Carbon- A new Versatile Electrode Material". 1981.