

V.2-DISEÑO Y EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA LA RECUPERACIÓN DE PLATA DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DEL REVELADO DE RADIOGRAFÍAS

Q.L. Reyes-Morales, J.A. Cobos-Murcia^{a,b*}, V.E. Reyes-Cruz^a, M.A. Veloz-Rodríguez^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

*Autor de correspondencia: catseven78@gmail.com

RESUMEN

El tratamiento de residuos líquidos del revelado de radiografías es un punto de interés para la ingeniería electroquímica, ya que es posible la recuperación de plata metálica de estos desechos. La mayor parte de la tecnología de recuperación que existe en la actualidad está diseñada para operar a nivel industrial, siendo inaccesible para pequeños usuarios que prefieren liberar estas sustancias en el desagüe. Con esta premisa, el siguiente trabajo presenta los estudios termodinámicos empleados en el diseño de un reactor electroquímico para que pequeños usuarios logren la recuperación de Ag de los residuos líquidos del revelado de radiografías. Con el propósito de establecer las condiciones energéticas de potencial y de corriente que aseguren una mayor eficiencia de recuperación de Ag. Los resultados indican que la mayor recuperación de Ag se da cuando se impone un potencial de 0.5 V o cuando se impone una densidad de corriente de 16.66 A/m². Además, señalan la importancia de fijar la distancia entre los electrodos acorde a la conductividad de la solución, para lograr una mayor eficiencia energética de la celda y evitar su calentamiento, la evolución de hidrógeno y la formación de sulfuro de plata.

Palabras Clave: Recuperación, plata, electrodeposición, termodinámica, diseño.

ABSTRACT

The treatment of liquid waste radiographs revealed is a point of interest for electrochemical engineering, as the recovery of metallic silver from the waste is possible. Most recovery technology that exists today is designed to operate on an industrial level, being inaccessible to small users who prefer to release these substances into the drain. With this premise, the following work presents the thermodynamic studies used in the design of an electrochemical reactor for small users achieve Ag recovery of liquid residues radiographs revealed. In order to establish the energetic conditions of potential and current to ensure more efficient recovery of Ag. The results indicate that the greater recovery of Ag is when a potential of 0.5 V is imposed or when a current density of 16.66 A/m² is imposed. They also note the importance of setting the distance between the electrodes according to the conductivity of the solution to achieve greater energy efficiency of the cell and prevent overheating, the evolution of hydrogen and formation of silver sulfide.

Keywords: Recovery, silver, electrodeposition, thermodynamics, design.

1. INTRODUCCIÓN

La plata juega un papel sumamente importante en la fotografía analógica, debido a que es posible describir una imagen sobre la matriz de cristales de haluros de plata (AgX), contenida en la película fotográfica, aprovechando la reacción del AgX al ser expuesto a la radiación electromagnética; la cual desintegra su molécula y forma iones de haluro (X) y plata (Ag) [8]. Sin embargo, la presencia de Ag no se limita a la película fotográfica, ya que, para obtener una imagen útil de la película fotográfica es necesario someterla al proceso de revelado, donde la plata que no reacciona con la exposición pasa al líquido fijador [1] [11].

Por ello, su importancia en este ámbito es tal que, para 1999 la fotografía analógica estaba en auge y más del 25% de la demanda de Ag estaba orientada a este sector industrial, en sus diferentes aplicaciones fotográfica, artística y la radiográfica [7]. Lo que hace ambientalmente necesaria la remoción de plata y económicamente llamativa su recuperación y por lo tanto han sido desarrollados múltiples métodos para su recuperación a partir de estos desechos [5][9].

En la actualidad la plata utilizada en los procesos fotográficos tiene una participación del 8% de la demanda industrial de plata, atribuible al consumo principalmente de las técnicas radiográficas analógicas que, pese a la aparición de técnicas digitales, aún representa el 30% de los equipos radiológicos instalados en clínicas y consultorios pequeños [7]. Siendo para estos usuarios particularmente difícil el tratamiento del líquido fijador cansado por sí mismos, ya que deben almacenarlo y entregarlo a una entidad especializada para su disposición, pues la tecnología disponible para el tratamiento de estos residuos es inaccesible debido a su escala de operación [8] [11].

Es por ello, que para recuperar la plata de estos desechos se han desarrollado reactores electroquímicos que ofrecen un área de oportunidad para recuperar hasta un 90 % de plata, con una pureza superior al 90% y con un consumo mínimo de energía y reactivos adicionales [3] [12].

Es por esto que, en el presente trabajo se plantea el diseño de un reactor electroquímico que integra una fuente de corriente continua empleando una fuente de energía renovable como lo es una celda fotovoltaica, evaluando la eficiencia de la operación del reactor considerando sus condiciones termodinámicas y se demuestra la eficiencia energética del diseño para dar validez al diseño planteado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

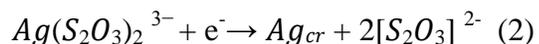
Con el propósito de obtener resultados más cercanos a la realidad, se estableció una composición representativa de los fijadores radiográficos que se utilizará como disolución electrolítica y que han sido reportados en la bibliografía [8] [12]. De esta manera se utilizó una disolución con una resistividad de $6.25 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, con un pH de 6 y una concentración de plata, en forma de complejo de tiosulfato de plata ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) en un intervalo de 3000 a 8000 partes por millón [1].

Para establecer el número y dimensiones de electrodos que el reactor utilizará, se tomó en cuenta el máximo suministro posible de la fuente de poder de energía eléctrica, que en este caso es una celda fotovoltaica de 0.5 volts y 1000 miliamperios con lo que se impone una densidad de corriente 1.666 mA/cm^2 . Con lo que, se asegura la operación potencioestática del reactor y se favorece la correcta recuperación de plata [4] [10]. Considerando para ello la reacción por la cual es posible recuperar plata metálica del líquido fijador, mostrada en la ecuación 1 [11]:



Así como las semi-reacciones catódica y anódica, ecuaciones 2 y 3, en las cuales se muestra que el depósito de plata metálica sucede en el lado catódico; mientras que el ion sulfato reacciona en el lado anódico [12].

Reacción catódica.



Reacción anódica.



Los diagramas de Pourbaix fueron generados utilizando el programa computacional Hydra Medusa considerando las condiciones del baño electrolítico, para definir las condiciones termodinámicas en las cuales se ve favorecida la formación de los productos de las ecuaciones 2 y 3, por sobre otros productos concomitantes como son el sulfuro de plata o el sulfato de plata; que disminuirán la eficiencia del reactor [9] [12].

Por otro lado, el diseño se realizó aplicando los parámetros anteriormente definidos a una configuración tipo Batch con electrodos paralelos y difusión no estacionaria. Que, de acuerdo con la bibliografía, es la más apropiada para la recuperación de plata del líquido fijador en términos energéticos [4]. El resultado fue evaluado aplicando la ley de Hess en la reacción del tiosulfato de plata, para conocer la proporción de la entalpia que corresponde a la energía libre de Gibbs y la entropía. Al mismo tiempo se validó el potencial de celda y semicelda aplicando la relación existente entre el potencial de la celda y la energía libre de Gibbs. Los cálculos se realizaron utilizando el programa computacional Microsoft Excel 2016 y HSC Chemistry 5.11.

Para determinar la eficiencia del reactor se utilizó el balance de materia y energía del mismo. Tratándose de un reactor tipo Batch, únicamente se tuvo en cuenta el calor producido por la reacción electroquímica y la energía eléctrica transformada en calor por acción de la resistividad de la solución. Conociendo estas pérdidas se calculó la energía empleada exclusivamente para impulsar la reacción electroquímica (entalpia de reacción) y posteriormente la que participo netamente en la producción de plata metálica (energía libre de Gibbs), la cual al ser dividida entre la energía (o potencia) eléctrica suministrada permite conocer la eficiencia energética real del reactor [4].

Finalmente, para evaluar la operación del reactor se realiza una simulación empleando el programa computacional Comsol versión 5.0 y considerando una geometría en 2D, utilizando la interface física Electrodeposición ternario Nernst-Planck y realizando un enmallado fino. Considerando las condiciones del baño electrolítico y geometría como fueron descritas anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diseño del Reactor Electroquímico

El reactor electroquímico propuesto se muestra en la Figura 1, su cuerpo exterior es una cuba electrolítica de 11 centímetros de alto por 10.2 de ancho, 7.25 de largo y construido de un material aislante tal como el Nylamid. La cual cuenta con una pequeña boquilla en su lado izquierdo para el vaciado del líquido fijador que ya ha sido tratado y sus paredes frontal y anterior sobre salen 2 centímetros de las paredes laterales, que permite dar soporte a los contactos eléctricos positivo y negativo de los electrodos.

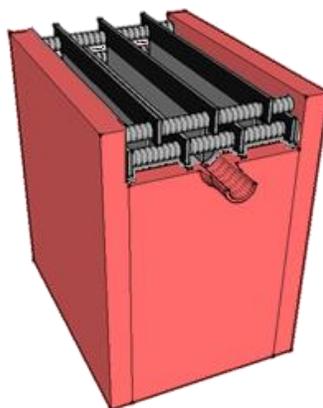


Figura 1. Reactor electroquímico propuesto, la parte en rojo describe la cuba electrolítica.

El cálculo del número de electrodos que el reactor empleará se muestra en la Figura 2, en donde se observan 7 placas metálicas paralelas que cumplen la función de electrodos y se encuentran dispuestas en paralelo a lo largo de la cuba y con las siguientes dimensiones; 11 centímetros de alto para las láminas de cátodos y 12 para los ánodos, 10 de ancho y 1.5 milímetros de espesor, con un centímetro por ambos lados para unirse al contacto eléctrico. De las cuales, cuatro placas son ánodos y tres placas restantes son cátodos, con la única diferencia de tener 12 centímetros de alto para poder unirse al contacto negativo, su posición hace que sea fácil extraerlos y recuperar la plata depositada en su superficie.

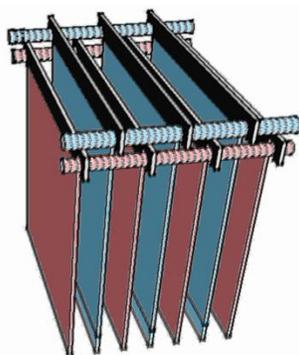


Figura 2. Distribución de los electrodos en el reactor, en rojo los ánodos y contactos positivos y en azul los cátodos y contactos negativos.

Todos los electrodos tienen 100 cm^2 de área electroactiva por cara, esto es especialmente importante en el caso del área catódica total, 600 cm^2 , pues al estar conectados en paralelo con la celda fotovoltaica serán capaces de mantener la densidad de corriente en valores aceptables respecto de la densidad de corriente límite establecida en la bibliografía (1.666 mA/cm^2) [4].

La separación entre ánodos y cátodos cumple con dos premisas: la de mantener la escala del reactor adecuada para el pequeño consumidor y la de asegurar un área conductiva tal que se minimicen las pérdidas energéticas por el efecto joule. Mientras que las medidas de la cuba electrolítica son tales que dejan suficiente espacio alrededor de los electrodos como para evitar que el líquido se acumule en una sola sección y reaccione homogéneamente.

3.2 Evaluación de las Condiciones del Reactor

Según los cálculos realizados con la ley de Hess, para obtener una mol de plata metálica hace falta una entalpía de reacción de 991.32 kJ, de la que se obtiene una energía libre de Gibbs de 602.386 kJ y una entropía de reacción de 1.347 kJ/K. Por otro lado, ya que el potencial ideal de la celda de acuerdo a la literatura es de 416 mV y los potenciales de semicelda calculados utilizando las reacciones de semicelda son 360 mV para la reacción catódica y 860 mV para la anódica, según los cuales potencial de celda es de 500 mV. Estos valores coinciden con los 500 mV de potencial eléctrico suministrado por la celda fotovoltaica y con los potenciales reportados en la bibliografía [10] [12].

Esto se puede evidenciar con los diagramas de Pourbaix que son mostrados en la figura 3 y fueron obtenidos considerando una composición de 9.2 mM de plata y 15 mM de iones de tiosulfato. Con lo que se puede corroborar que las condiciones de potencial y el pH son propicios para la reacción (1), ya que, considerando los potenciales de semicelda calculados anteriormente, se obtienen iones de sulfato y plata metálica como productos.

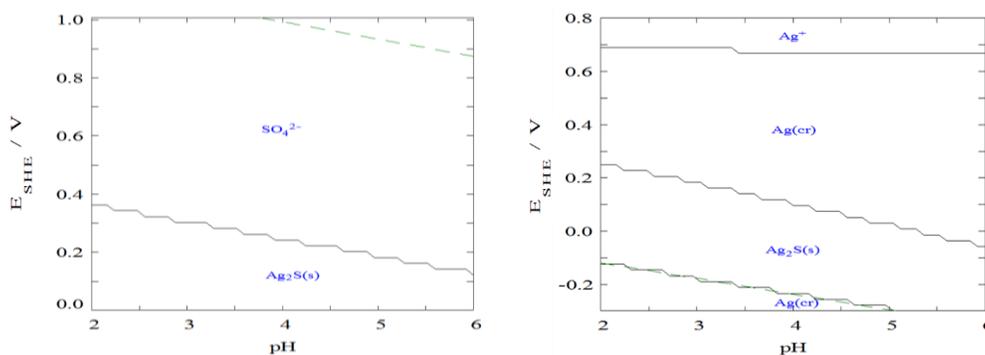


Figura 3. Diagramas de Pourbaix de las semi-celdas; anódica (izquierda) y catódica (derecha).

Es importante señalar que durante la reacción (1) se producen iones hidrógenos que pueden provocar el descenso del pH en la solución, situación que favorece la aparición de productos indeseables. Sin embargo, los potenciales de semicelda en la reacción aseguran la predominancia de la formación de plata metálica y evita la formación del sulfuro de plata.

3.3 Eficiencia Energética del Reactor

La eficiencia de la energía suministrada por la celda fotovoltaica se ve limitada por la resistividad de la solución, la separación entre los electrodos y el área electroactiva de los mismos. Sin embargo, gracias a la alta conductividad del líquido fijador y el diseño propuesto del reactor, las pérdidas energéticas por efecto Joule solo corresponde a 3.75×10^{-7} W de los 0.5 W que la fuente de poder suministra. Por lo que se pueden considerar mínimas las pérdidas de energía por efecto de la pérdida de calor. Esta condición asegura que la temperatura del reactor no aumentará significativamente, lo que es vital para evitar el incremento de la entropía de la reacción (1) como consecuencia de la evolución de hidrogeno y que genera un desperdicio de energía.

En la Figura 4 se muestra en el diagrama de Grassmann que representa la distribución final de la energía en el proceso de recuperación de plata. La entalpía de reacción que provee la fuente es entonces de 0.499 W, y aplicando la ley de Hess fue posible determinar que el 64.57 % de esta energía se aprovecha efectivamente en la reacción de interés, mientras que el 35.43% restante se pierde en forma

de entropía. De esta manera 0.322 W son los que impulsaran la reacción (1) mientras que 0.177 W se desvían en la entropía.

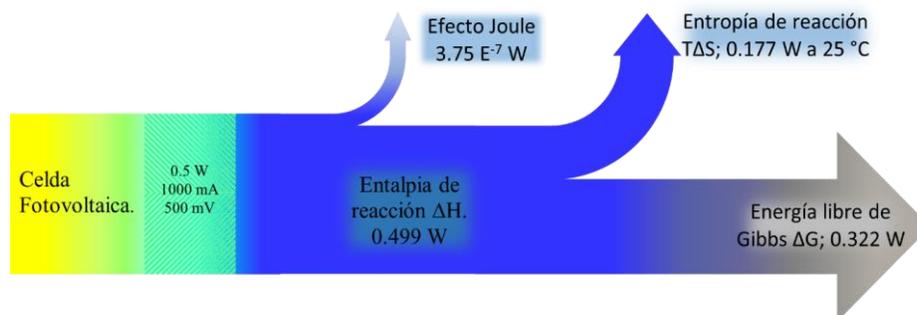


Figura 4. Diagrama de Grassmann esquematizando el flujo de energía del proceso de recuperación de plata

Con el propósito de evaluar el desempeño energético del reactor en operación, se simuló un periodo de actividad de 48 horas, para determinar la distribución de la corriente (Figura 5a) y la pérdida de calor por disipación (Figura 5b).

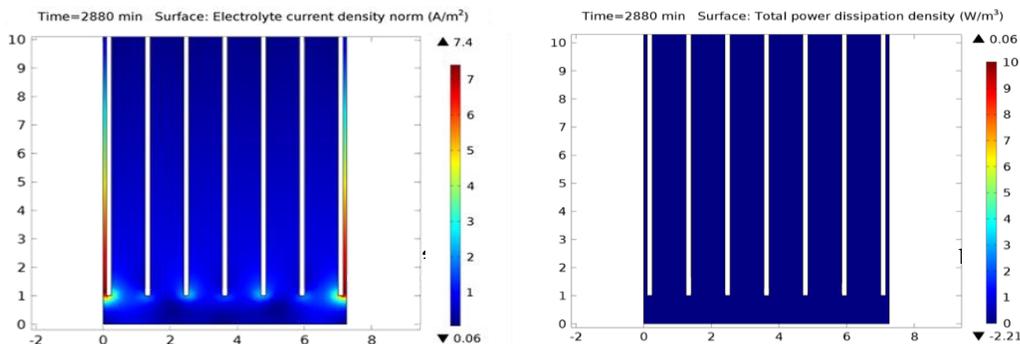


Figura 5. Resultados de la simulación empleando el programa computacional Comsol 5.0. Mostrando en a) la distribución de corriente y b) la disipación de calor. Después de 48 horas de operación.

La figura 5a, muestra que la corriente se distribuye de manera casi uniforme a través del líquido, sin embargo, existe una mayor densidad en el área que rodea al extremo inferior de los electrodos, esto conlleva a un mayor espesor en el depósito y una mayor actividad de las especies químicas involucradas. Mientras que la figura 5b corrobora lo poco significativa disipación de calor por parte del reactor, que en este caso proviene mayoritariamente del efecto joule.

4. CONCLUSIONES

Tomando en cuenta las condiciones de diseño y de alimentación, se tiene una eficiencia de primera ley del 99.9 %, tomando en cuenta todos los flujos salientes como aprovechables. Mientras que la segunda ley (eficiencia exergetica) del 64.57%, considerando la energía libre de Gibbs como la relación energética con la producción final.

El análisis de las condiciones termodinámicas permitió no solo determinar la eficiencia del reactor, sino que también fue posible predecir el efecto del calentamiento de Joule sobre su capacidad de conversión, Además, se corrobora, por medio de los diagramas de predominancia y la ley de Hess, que el potencial

que la celda fotovoltaica proporciona, es el indicado para la recuperación de plata metálica del líquido fijador, condición esencial para mantener el diseño del reactor sencillo y con un mínimo de elementos adicionales, especialmente aquellos que puedan disminuir la eficiencia energética del reactor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores QLRM y JACM agradecen al Conacyt, por la beca de posgrado otorgada y por el programa de Cátedras Conacyt, respectivamente. A la UV por la formación otorgada y a la UAEH la información, apoyo e instalaciones prestadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Pedro A. Ramírez Ortega, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Recuperación de plata de desechos radiológicos en un reactor electroquímico tipo prensa sobre un electrodo de acero inoxidable A304 variando la velocidad de flujo, 2009, XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- [2] Paul Alberto Jarrín Tamayo: Diseño y construcción de un prototipo de una maquina electrolítica recuperadora de plata, 2010, Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Quito, Perú.
- [3] Julio A. Palacios Reséndiz, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Electrodepositos de plata provenientes de los desechos de la industria fotográfica, 2005, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México
- [4] Julio Cesar Aguirre Espinosa, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Estudio de macro electrólisis de la recuperación de Ag proveniente de efluentes radiográficos, 2009, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH, Pachuca, Hidalgo, México.
- [5] Simon Silver, Jeng-Fan Lo, Amit Gupta: Los cationes de plata como agentes antimicrobianos: usos clínicos y resistencia bacteriana, 2000, *Enf Infec Y Microbiol*, 102-6.
- [6] Stephen Holloway: New FPD technology in digital x-ray drives modular future, 2013, Vienna, AuntMinnie.
- [7] Michael DiRienzo: 2016 Silver Market Trends, 2016, The Silver Institute
- [8] C. Giseille Herver Lara: Recuperación de plata de líquido fijador cansado por medio de un proceso electrolítico, 2014, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México.
- [9] N. Sathaiyan, M. Pandiammal Et al.: *Bulletin of electrochemistry*, 2002, vol. 18, pp. 333-336
- [10] P. Adaikkalam, N. Sathaiyan and S. Visvanathan: *Bulletin of electrochemistry*, 1996, vol. 12 (7-8), 408-410
- [11] Wei-Ting Chen, Chin-Chi Ma, Et al.: *Applied Energy*, 2012, vol. 100, pp. 187-192.
- [12] P.F.A. Prado and L.A.M. Ruotolo: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, pp. 3283-3292.