

Recuperación de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica.

Víctor E. Reyes Cruz*, Pedro Alberto Ramírez Ortega
*Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de
Hidalgo.*
vreyes@uaeh.reduaeh.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 realiza el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico de la recuperación de plata provenientes de soluciones de los desechos sólidos de la industria radiográfica sobre diferentes sustratos, 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.

1. 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) 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) (Guenter, 1981 y Kimbrough y col., 1996).

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 (Wang, 1981; Vilar y col., 1995; Simonsson, 1984; Montillet y col., 1994; S. Langloism y col., 1989; Nahlé y col., 1995; Reyes, 2002), haciendo más eficiente el depósito. Uno de estos trabajos (Reyes, 2002), 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 soluciones de los desechos sólidos 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

2. MATERIALES Y METODOS

El estudio se llevó a cabo en una celda de vidrio de 100 ml de capacidad con un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y entrada de nitrógeno. Se utilizaron tres sustratos como electrodos de trabajo: Carbón Vítreo (área geométrica de 0.20 cm^2), Ac. Inoxidable (área geométrica de 0.03 cm^2) y Ti (área geométrica de 0.12 cm^2), las superficies del electrodo fueron pulidas a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula 0.3μ); 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 desionizada. El electrodo de referencia que se utilizó fue un electrodo mercurio-óxido de mercurio (Hg/HgO).

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

- a) Solución de ácido nítrico 20% en volumen (electrolito soporte).

Solución de ácido nítrico 20% en volumen con 10 gramos de placa radiográfica (concentración de Ag de 2100 ppm).

- b) Solución de ácido nítrico 20% en volumen y $[AgNO_3] = 4.63 \times 10^{-3}$ M (500 ppm)

Las soluciones se prepararon a partir de agua desionizada de $18m\Omega$ y se utilizaron reactivos de grado analítico. El pH se mantuvo constante en 3 y las soluciones fueron desoxigenadas con nitrógeno durante 10 min antes de realizar experimentos, posteriormente el flujo de N_2 se mantuvo sobre la solución.

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 manejan a través del software de la misma compañía.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio voltamperométrico.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran la comparación voltamperométrica de las soluciones: ácido nítrico libre de iones plata 20% en volumen (curva a), ácido nítrico 20% en volumen con 10 gramos de placa radiográfica (concentración aproximada de 2100 ppm) (curva b), y ácido nítrico con $[AgNO_3] = 4.63 \times 10^{-3}$ M (500 ppm) (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 la placa radiográfica se observa un pico de reducción en el intervalo de potencial de 280mV a 80 mV y en barrido inverso un pico de oxidación entre 300mV 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.

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 la Ag proveniente de la placa radiográfica sobre los electrodos de A304 y Ti. En las figuras 2b y 3b se observa que el pico de reducción atribuido a la Ag proveniente de las placas radiográficas está en el intervalo de potencial de 300mV a 100mV en el electrodo de A304 y para el Ti en el intervalo de 320mV a 200mV; mientras que sus correspondientes picos de oxidación están en el intervalo de 290mV a 370mV y en 330mV a 420mV respectivamente.

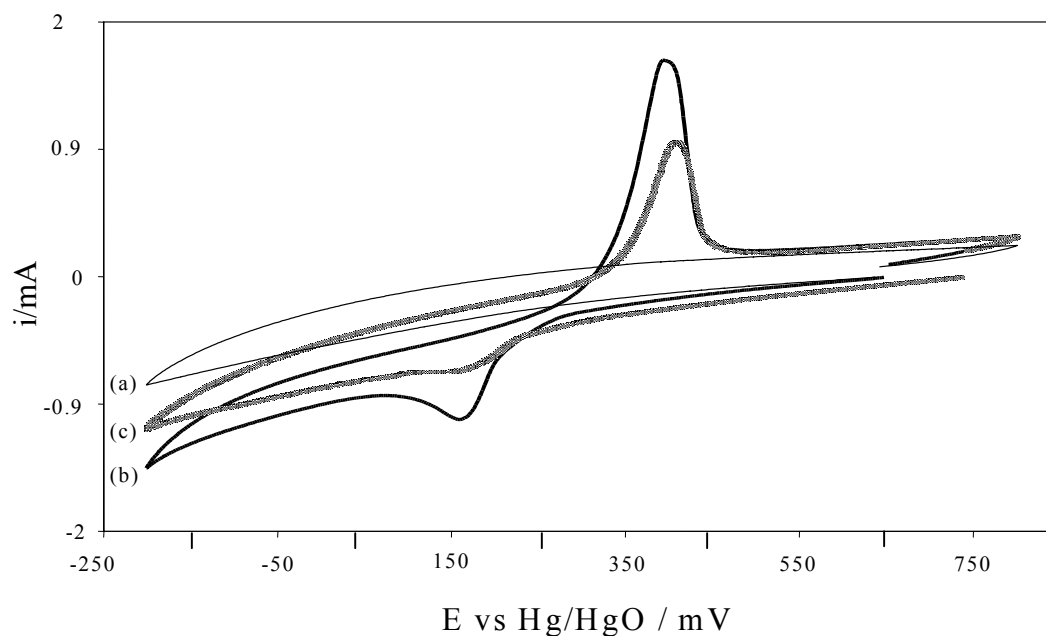


Figura 1 Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.20 \text{ cm}^2$) en una solución de ácido nítrico 20% en volumen que contiene: a) libres de iones Ag, b) 2100 ppm de Ag proveniente de la placa radiográfica y c) $4.63 \times 10^{-3} \text{ M [AgNO}_3\text{]}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

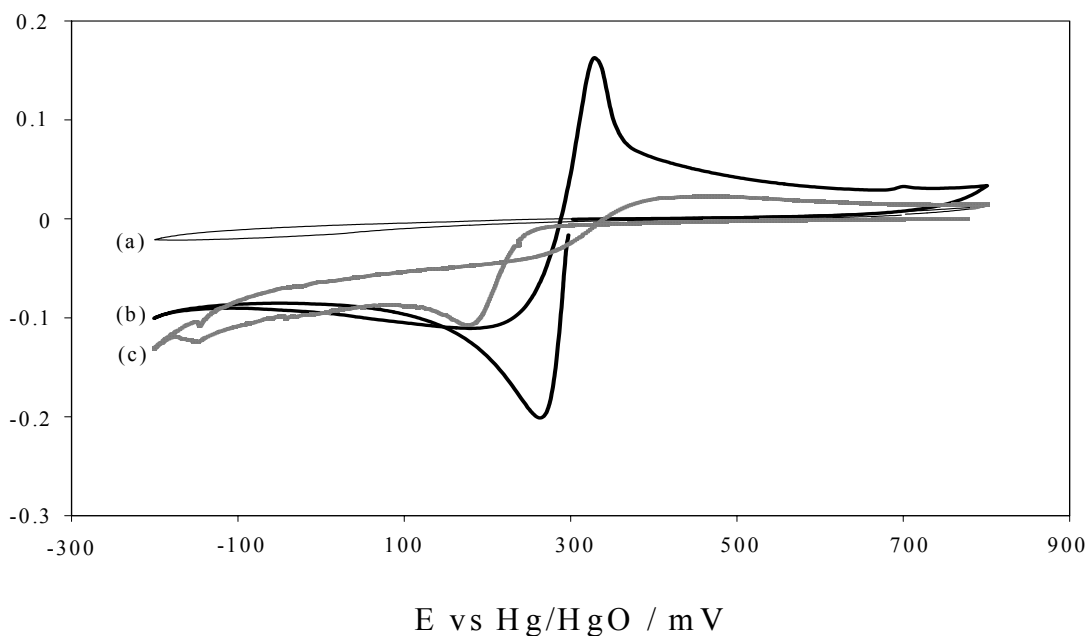


Figura 2 Voltamperogramas obtenidos sobre una superficie de Ac. Inoxidable ($A = 0.03 \text{ cm}^2$) en una solución de ácido nítrico 20% en volumen que contiene: a) libres de iones Ag, b) 2100 ppm de Ag proveniente de la placa radiográfica y c) $4.63 \times 10^{-3} \text{ M [AgNO}_3\text{]}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

En las figuras 1c, 2c y 3c se observa, que para la solución sintética preparada de laboratorio que contiene iones Ag, el proceso de reducción de la Ag se lleva a cabo en el intervalo de potencial de 250mV a 100mV, 250mV a 110mV y 340mV a 40mV para el VC, A304 y el Ti respectivamente y el correspondiente pico de oxidación en los intervalos de 300mV a 490mV, 350mV a 50mV y 340mV a 480mV; los cuales se encuentran en el mismo intervalo de potencial de las respuestas de la solución que contiene la Ag proveniente de la placa radiográfica. Comparando los valores de potencial obtenidos de los voltamperogramas se confirma que es la Ag la que se está reduciendo y oxidando en la superficie de los diferentes electrodos en estudio.

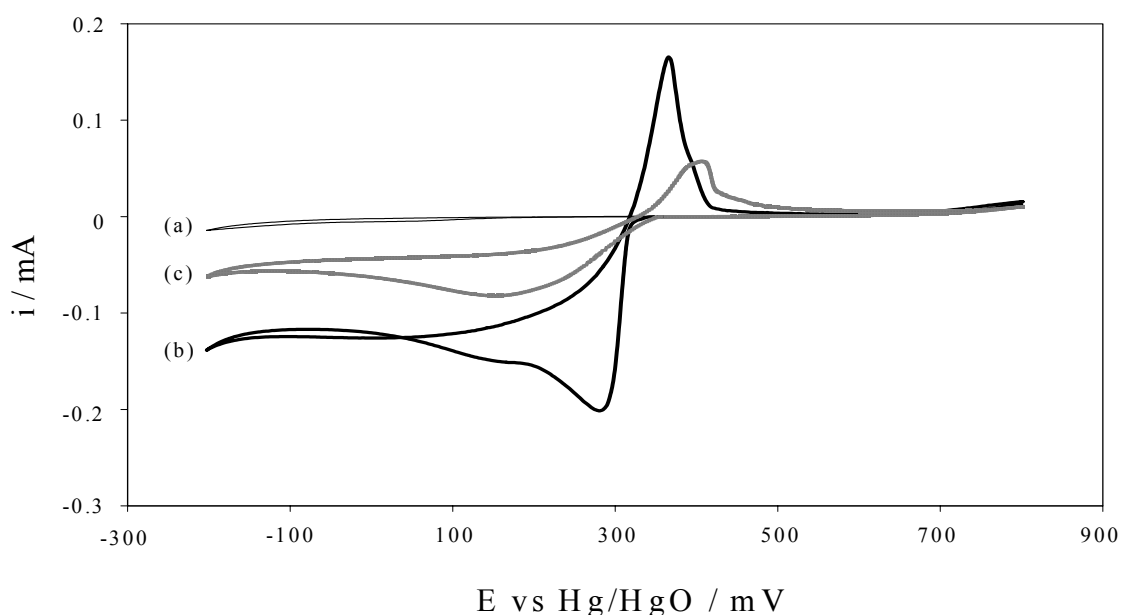


Figura 3 Voltamperogramas obtenidos sobre una superficie de Ti ($A = 0.12\text{cm}^2$) en una solución de ácido nítrico 20% en volumen que contiene: a) libres de iones Ag, b) 2100 ppm de Ag proveniente de la placa radiográfica y c) $4.63 \times 10^{-3} \text{ M } [\text{AgNO}_3]$. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

Con el fin de corroborar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de la plata proveniente de las placas radiográficas, se realizaron curvas E vs i para los electrodos de VC, A304 y Ti a partir de los datos experimentales de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario.

3.2 Curvas E vs i

Las figuras 4,5 y 6 muestra el comportamiento de la corriente-potencial del proceso de reducción de la Ag (curvas E vs i) de la solución que contiene Ag proveniente de placa radiográfica (concentración aproximada de 2100 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 780mV a 680 mV donde no se tiene un incremento considerable en la respuesta de corriente conforme el potencial cambia, otra en el intervalo de 680 mV a 300 mV en donde la corriente va cambiando conforme cambia el potencial y la última en el intervalo de 300 mV a 140mV donde del depósito de plata esta limitado por la difusión de ésta. Esta última zona se observa a partir del tiempo de 4 segundos.

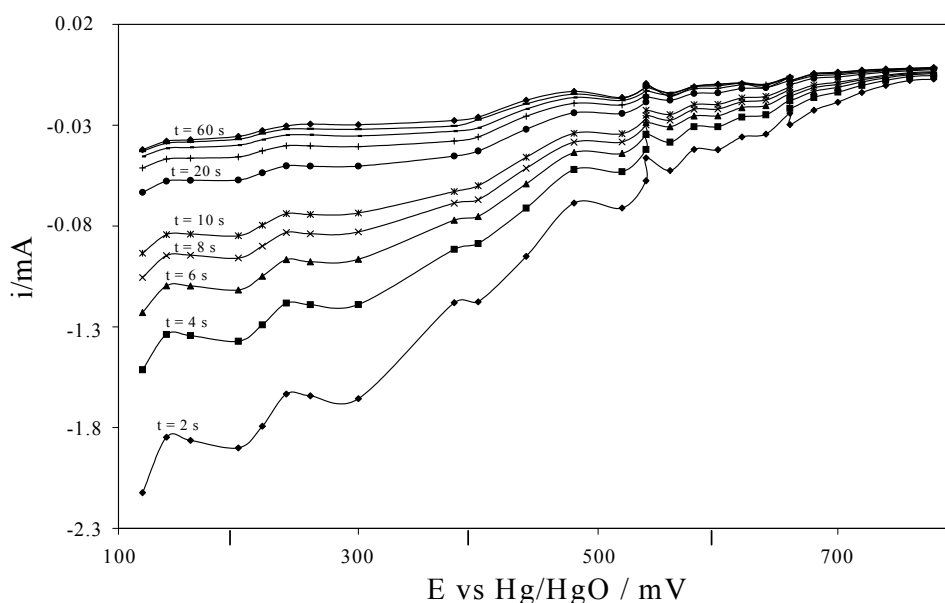


Figura 4. Curvas E vs i construidas a partir de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario sobre un electrodo de VC. La corriente se muestra a un tiempo t , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de reducción de la plata proveniente de una placa radiográfica.

En la figura 5 se observa que en el sustrato de A304 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 440mV a 380mV donde la corriente va cambiando conforme cambia el potencial y la otra en 380mV a 160 mV, en la cual el depósito de la plata esta limitado por la difusión de los iones plata a la interfase de este electrodo. Por otra parte, se observa que a partir del tiempo 20 segundos el proceso de reducción de hidrógeno se hace más evidente.

En la figura 6 se observa que en el Ti presenta las mismas zonas de potencial que el VC antes de la evolución de hidrógeno: una en el intervalo de 440mV a 340mV donde la corriente no cambia significativamente con el cambio del potencial, otra en el intervalo de 340mV a 220mV donde la corriente cambia conforme el potencial se hace menos positivo y finalmente en el intervalo de 220mV a 180mV donde se esta limitado por la difusión de los iones plata.

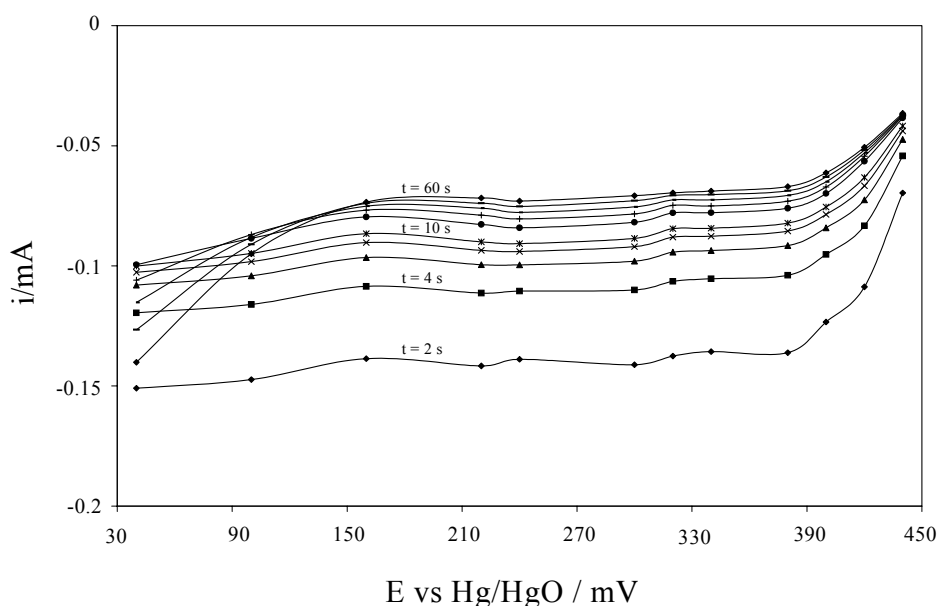


Figura 5 curvas E vs i construida a partir de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario sobre un electrodo de acero inoxidable A304. La corriente se muestra a un tiempo t , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de reducción de la plata proveniente de una placa radiográfica.

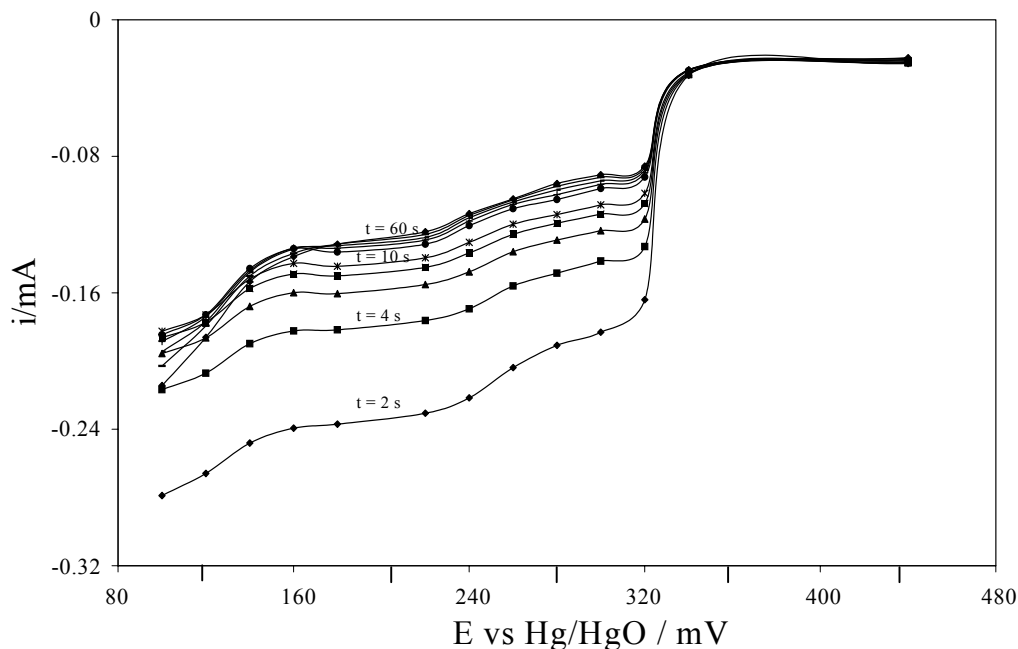


Figura 6 curvas E vs i construida a partir de cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario sobre un electrodo de Ti. La corriente se muestra a un tiempo t , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de reducción de la plata proveniente de una placa radiográfica.

En la tabla I se resumen los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata, proveniente de los residuos sólidos de la industria 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 desechos sólidos de la industria 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 la técnica de voltamperometría y cronoamperometría en estado de difusión no estacionario.

Sustrato	Intervalo de potencial del depósito de plata con voltamperometría	Intervalo de potencial del depósito de plata con cronoamperometría
	E vs Hg/HgO / mV	E vs Hg/HgO / mV
VC	280 a 80 mv	300 a 140 mV
A304	300 a 100 mV	380 a 160 mV
Ti	320 a 200 mV	220 a 180 mV

4. CONCLUSIONES

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

Las curvas i 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 la placa radiográfica; los cuales son: de 300mV a 140mV para el VC, de 380mV a 160mV para el A304 y de 220mV a 180mV para el Ti.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la UAEH por el apoyo económico otorgado para realizar este trabajo. Así mismo, agradecen a los doctores del área de electroquímica del Centro de Investigación de Química de la UAEH por facilitar su infraestructura para llevar a cabo este trabajo.

6. REFERENCIAS

- Guenter K. (1981), Silver Recycling from photographic solutions: review of the methods, *Chemical Labor Betr*, **32**, 40.
- Kimbrough D. E., Wong W. P. and Kim J. (1996), A critical review of photographic and radiographic silver recycling, *J. of solid waste Technology and Management* **23**, 197.
- Langlois S. and Coeuret F. (1989), 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**, 51.
- Montillet A., Comiti J. and Legrand J. (1994), Application of metallic foams in electrochemical reactors of the filter-press type: Part II Mass transfer performance, *J. Appl. Electrochem.*, **24** 384.
- Nahlé A. H., Reade G. W. and Walsh F. C. (1995), Mass transport to reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 450.
- Reyes V. (2002), 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.
- Simonsson D. (1984), A flow-by packed electrode for removal of metal ions from waste waters, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 595.
- Vilar E. O. and Coeuret F. (1995), Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow, *Electrochim. Acta* **40**, 585.
- Wang J. (1981) Reticulated Vitreous Carbon- A new Versatile Electrode Material, *Electrochim. Acta* **26**, 1721.