

132

2 Ejan



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RECUPERACION DE PLATA POR FLOTACION IONICA.  
APLICACION A LAS SOLUCIONES DE REVELADO  
FOTOGRAFICO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CLAUDIO YGOTOKU VELAZQUEZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1994



## **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 está 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.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

### JURADO ASIGNADO:

**Presidente:** Prof. José Luz González Chávez  
**Vocal:** Prof. Antonio Huerta Cerdán  
**Secretario:** Prof. Rosa Elva Rivera Santillán  
**1er Suplente:** Prof. Víctor M. Hernández Caudillo  
**2º Suplente:** Prof. Lucía Hernández Garcladlego

### SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Metalurgia Extractiva. Departamento de Ing. Quím.  
Metalúrgica. Facultad de Química edificio "D", Ciudad Universitaria. UNAM.

#### ASESOR DEL TEMA:

*Rosa E. Rivera*

Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

#### SUPERVISOR TECNICO:

*José L. González Chávez*

Dr. José Luz González Chávez.

#### SUSTENTANTE:

*Claudio Ygotoku Velázquez*

Claudio Ygotoku Velázquez

**AGRADEZCO EL APOYO DE MIS PROFESORES Y AMIGOS:**

**Dra. ROSA ELVA RIVERA, Dr. JOSE LUZ GONZALEZ, M. en C. ANTONIO HUERTA, Y EN  
GENERAL A TODOS LOS QUE ME AYUDARON A PODER TENER UNA BUENA  
PREPARACION Y UNA GRAN CARRERA.**

**AGRADEZCO EN ESPECIAL SU VALIOSA COOPERACION:**

**A LA Q. MARIA ELENA CASTILLA Y DE IGUAL MANERA A LA Q. F. B. GUADALUPE  
ESPEJEL, DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA.**

**AGRADEZCO A LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M., EL DARME LA OPORTUNIDAD  
DE PODER FORJARME COMO UNO MAS DE SUS MIEMBROS Y POR HABERME FORMADO  
COMO PROFESIONAL.**

**A mis padres:  
Manuel Ygotoku Félix  
Paula Velázquez Montaña  
Por haberme dado lo mejor de ellos  
su amor, cariño y comprensión.**

**A mis hermanos:**

**Enrique  
Mónica  
Alejandro  
Ana Eva  
Mercedes  
Manuel  
Gabriel  
Jimmy  
Gisela**

**Por su apoyo y comprensión, por los momentos agradables.**

**A mis compañeros y amigos, que en todo momento me apoyaron y me dieron buenos  
consejos, por su gran amistad.**

## INDICE

RESUMEN .....	7
1. INTRODUCCION .....	8
2. BASES TEORICAS .....	10
2.1 FLOTACION IONICA .....	10
2.1.1 Flotación iónica .....	11
2.1.2 Flotación por adsorción sobre coloides .....	11
2.1.3 Flotación de precipitados .....	11
2.1.3.1 Flotación de precipitados de primera especie .....	12
2.1.3.2 Flotación de precipitados de segunda especie .....	13
2.1.3.3 Flotación selectiva de precipitados .....	14
2.2 POTENCIAL ELECTROKINETICO .....	16
2.2.1 Doble capa eléctrica en la interfase sólido-agua .....	16
2.2.2 Cálculo de la movilidad electroforética y del potencial zeta por microelectroforesis .....	17
2.3 PLATA .....	19
2.3.1 Generalidades .....	19
2.3.2 Uso de la plata en la industria .....	20
2.3.3 Fuentes de recuperación de plata .....	20
2.3.4 La plata en la fotografía .....	21
2.3.4.1 El proceso fotográfico .....	21
2.3.4.1.a Exposición del material sensible a la luz .....	21
2.3.4.1.b Revelado del material expuesto para formar la imagen de plata .....	22
2.3.4.1.c Fijación por disolución del haluro de plata sin exponer para evitar formación posterior de plata .....	23
2.3.4.1.d Lavado y secado de la película .....	23
2.3.4.2 Propiedades fisicoquímicas de los fijadores .....	23
2.3.4.2.a Reacciones .....	23
2.3.4.2.b Tiempo de clarificación .....	24
2.3.4.2.c Vida útil del fijador .....	25
2.3.4.2.d Formación de complejos .....	25
2.3.4.2.e Composición de los fijadores .....	27
2.3.5 Métodos de recuperación de plata de las soluciones de revelado fotográfico .....	29
2.3.5.1 Métodos químicos .....	29
2.3.5.1.a Precipitación .....	29
2.3.5.1.b Sustitución metálica .....	30
2.3.5.1.c Intercambio iónico .....	31
2.3.5.2 Métodos electroquímicos .....	33
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	33
3.1 PRUEBAS DE ORIENTACION .....	33
3.1.1 Reactivos utilizados .....	33
3.1.2 Modo operatorio .....	33
3.1.2.1 Ensayos cualitativos de precipitación .....	33
3.1.2.2 Selección del reactivo precipitante .....	33
3.1.2.3 Estabilidad del pirrolidindiócarbamato de plata .....	34
3.1.2.3.a Redisolución del precipitado .....	34
3.1.2.3.b Efecto del pH .....	34

3.1.2.3.c Efecto de la temperatura .....	34
3.2 PRECIPITACION DE PLATA CON PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE AMONIO .....	34
3.2.1 Reactivos utilizados .....	34
3.2.2 Modo operatorio .....	35
3.2.2.1 Precipitación en función de $\phi$ .....	35
3.2.2.2 Efecto del pH .....	35
3.2.2.3 Medidas de conductividad .....	36
3.3 FLOTACION DEL PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE PLATA .....	36
3.3.1 Reactivos utilizados .....	36
3.3.2 Modo operatorio .....	36
3.3.2.1 Flotación en función de $\phi$ .....	36
3.3.2.2 Efecto del pH .....	36
3.3.2.3 Flotación en presencia de surfactantes iónicos .....	37
3.3.2.4 Medidas de potencial electrocinético .....	37
3.4 APLICACION A LAS SOLUCIONES DE REVELADO FOTOGRAFICO .....	38
3.4.1 Reactivos utilizados .....	38
3.4.2 Modo operatorio .....	38
3.4.2.1 Estudios de precipitación de plata .....	38
3.4.2.2 Estudios de flotación de plata en presencia de surfactantes iónicos .....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSION .....	39
4.1 PRUEBAS DE ORIENTACION .....	39
4.1.1 Ensayos cualitativos de precipitación .....	39
4.1.2 Selección del reactivo precipitante .....	39
4.1.3 Estabilidad del pirrolidinditiocarbamato de plata .....	39
4.2 PRECIPITACION DE PLATA CON PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE AMONIO .....	40
4.2.1 Precipitación en función de $\phi$ .....	40
4.2.2 Efecto del pH .....	40
4.2.3 Medidas de conductividad .....	41
4.3 FLOTACION DE PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE PLATA .....	42
4.3.1 Flotación en función de $\phi$ , en medio ácido (pH 3.0) y en medio básico (pH 10.0) .....	42
4.3.2 Potencial electrocinético del pirrolidinditiocarbamato de plata .....	43
4.3.3 Flotación en presencia de surfactantes iónicos .....	43
4.3.3.1 Flotación en presencia de laurilsulfato de sodio .....	43
4.3.3.2 Flotación en presencia de cloruro de dodecilmiridino .....	44
4.4 EXPLICACION DEL FENOMENO DE PRECIPITACION. CONSTANTES CONDICIONALES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.....	44
4.5 APLICACION A LAS SOLUCIONES DE REVELADO FOTOGRAFICO .....	47
5. CONCLUSIONES .....	49
6. BIBLIOGRAFIA .....	51
APENDICE: FIGURAS.....	53

## RESUMEN

En la primera etapa del trabajo se llevaron a cabo pruebas cualitativas de precipitación del ion  $\text{Ag}^+$  con varios reactivos, con el objeto de seleccionar un agente de precipitación o un colector de flotación iónica adecuado. El reactivo precipitante se seleccionó analizando el sólido formado (aspecto, tamaño, forma y color, rapidez de sedimentación, etc.).

En la segunda etapa del trabajo se analizó la precipitación del ion  $\text{Ag}^+$  en presencia de concentraciones decrecientes de pirrolidinditiocarbamato de amonio, a pH natural (8.0), en medio ácido (pH 3.0) y en medio básico (pH 10.0).

En la tercera etapa se estudió la precipitación del AgPDC, también a pH natural, ácido (3.0), y básico (10.0) en presencia de laurilsulfato de sodio (surfactante aniónico) y de cloruro de dodecilmiridinio (surfactante catiónico), contrastando las curvas de recuperación con las curvas de potencial electrocinético de las partículas.

En la última etapa se aplicó el método de recuperación de  $\text{Ag}^+$  estudiado, al tratamiento de soluciones de revelado agotadas provenientes de procesos de revelado fotográfico.

## 1. INTRODUCCION

A nivel mundial se generan grandes cantidades de desechos sólidos, como consecuencia de ésto, el daño a la ecología es considerable.

Una de las principales fuentes de estos desechos es la industria, principalmente la química y la metalúrgica, por lo que hoy en día se busca la manera de tratarlos para recuperar ciertos productos, subproductos y materias primas que puedan ser reutilizadas en sus diferentes procesos o en su defecto enviarlos a confinamiento.

Por otra parte, se debe considerar que algunos de estos desechos son recursos no renovables, los cuales es conveniente recuperar. Uno de estos desechos es la plata, la cual es utilizada en la industria fotográfica, productos químicos, baterías, espejos, piezas dentales y médicas, aleaciones y soldaduras, contactos y componentes eléctricos, platería y joyería. Uno de los objetivos del presente trabajo es la recuperación de plata a partir de los desechos que se obtienen en el proceso de revelado fotográfico, mediante la técnica de flotación iónica.

Algunos residuos a partir de los cuales se puede recuperar la plata, son el caso de laboratorios cinematográficos, instalaciones radiográficas, médicas e industriales, talleres litográficos, laboratorios de fotoacabado, plantas manufactureras de productos fotográficos y estudios fotográficos comerciales, profesionales e industriales, etc.

En países como Japón, Estados Unidos de América, Comunidad de Estados Independientes y algunos países Europeos, se lleva a cabo la recuperación de trazas metálicas en desechos por el método de flotación iónica, debido a que entre las ventajas que presenta, se encuentran su facilidad de operación y su baja inversión en la compra de las instalaciones.

La flotación iónica es un método de separación que permite recuperar y/o eliminar una especie iónica de su solución diluida, utilizando reactivos llamados colectores, que presentan propiedades surfactantes. La especie recuperada se encuentra bajo forma sólida en la espuma resultante del paso ascendente de un flujo de burbujas de gas a través de la solución. De acuerdo con la naturaleza del reactivo utilizado para precipitar la especie a extraer, existen tres tipos de

flotación iónica. La flotación iónica propiamente dicha (el colector es un surfactante), la flotación por adsorción sobre coloides (el colector es un acarreador inorgánico formado in situ) y la flotación de precipitados (el colector es un reactivo quelatante). En los casos en los cuales la especie sólida no es suficientemente hidrófoba, la flotación se realiza con ayuda de un surfactante. Estas posibilidades de flotación iónica la hacen una técnica muy versátil.

La recuperación de plata, recurso no renovable, presenta gran importancia. Por una parte, su precio, al igual que el de otros metales, día con día baja debido en parte a la sustitución de éstos por nuevos materiales; por otra parte, es urgente utilizar estos metales en la manufactura de nuevos productos.

En México es importante adquirir o diseñar esta tecnología con el fin de aprovechar los residuos metalúrgicos, disminuir desechos y la contaminación y aumentar la economía del país. En México, sólo unas cuantas industrias llevan a cabo la recuperación de trazas de metales, como es el caso de Kodak Inc. Hace falta concientizarnos de que la cooperación entre la industria, el gobierno y los ciudadanos, es urgente.

Estos son algunos de los puntos que nos llevaron a realizar esta investigación sobre la flotación iónica de la plata en soluciones de revelado fotográfico.

En el presente, trabajamos estudiando la flotación de la plata con el pirrolidinditiocarbamato de amonio, en ausencia y en presencia de surfactantes iónicos, tanto aniónicos (laurilsulfato de sodio, LSS) y catiónicos (bromuro de dodecilpiridinio, CDP). Este método de recuperación se aplicó al tratamiento de residuos de plata provenientes de procesos de revelado fotográfico, a partir de las soluciones de revelado agotadas.

## **2. BASES TEORICAS**

### **2.1 FLOTACION IONICA.**

La flotación iónica definida por Sebba en 1959, es un método de separación que permite recuperar o eliminar una especie iónica que se encuentra en solución diluida. [1]. El método consiste en formar una especie insoluble del ion a recuperar por interacción con reactivos (llamados colectores), los cuales frecuentemente presentan propiedades surfactantes. La especie recuperada se concentra en la espuma resultante del paso ascendente de un flujo de burbujas de gas a través de la solución.

La flotación iónica se clasifica en tres categorías dependiendo de la naturaleza del reactivo precipitante utilizado como colector. La selección de éste, se hace por analogía con los criterios de extracción líquido-líquido, con los de gravimetría y con los de intercambio iónico.

Las tres categorías son las siguientes: flotación iónica, flotación de coloides y flotación de precipitados.

#### **2.1.1. Flotación iónica.**

La flotación iónica propiamente dicha, se basa en la precipitación del ion a extraer con un surfactante iónico. El sólido formado, es de naturaleza hidrofóbica y por tanto, flotable. El surfactante es un constituyente del precipitado formado [2]. El proceso depende de la interacción química entre el surfactante y el ion a recuperar, y de la interacción fisicoquímica, responsable de las propiedades superficiales del precipitado formado debido a la adsorción de surfactante. Las partículas sólidas flocculan bien y flotan cuando se adsorbe una monocapa de tensoactivo, en exceso de éste, en la vecindad de la concentración micelar crítica (CMC), se deposita una segunda monocapa responsable de la pérdida de la flotabilidad, las partículas se dispersan y flotan mal [3].

### **2.1.2 Flotación por adsorción sobre coloides.**

La flotación de coloides, también llamada flotación por adsorción consiste en coprecipitar o adsorber el ion a extraer sobre un sólido utilizado como acarreador inorgánico formado in situ, el cual se flota con la adición de una pequeña cantidad de surfactante. El surfactante no es un constituyente químico del precipitado [4].

### **2.1.3 Flotación de precipitados.**

La flotación de precipitados se basa en la precipitación del ion a extraer utilizando reactivos quelatantes, los cuales, al interactuar con el ion, forman sólidos covalentes, cuya naturaleza puede ser hidrófoba o no. Si el precipitado que se obtiene es hidrófobo, éste flota de manera natural (flotación de segunda especie). Mientras que si el sólido es hidrófilo, su flotación es posible adicionando una pequeña cantidad de surfactante (flotación de primera especie). Cuando la flotación necesita de un surfactante, la selección de éste (aniónico o catiónico), se realiza conociendo la carga superficial del precipitado a flotar [5]. Esta carga se determina por medio de las medidas de potencial electrocinético.

Los primeros estudios de flotación de precipitados de primera especie fueron realizados por Magoffin y Clanton en 1938, formando precipitados y flotándolos con surfactantes de carga opuesta a la de los iones adsorbidos sobre las partículas. En 1960 Kadota y Matsuno flotaron  $Mg(OH)_2$  en agua de mar con laurilsulfato de sodio, y Kanaoka e Imata flotaron  $CaCO_3$ ,  $MgO$ , Sílice y alúmina a partir de soluciones de  $Ca(OH)_2$  con dodecilacetato de amonio y con ácido maleico [6]. En 1962 Barson y Janaitis flotaron  $Fe(OH)_3$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$  y  $Zn(OH)_2$  con un colector aniónico. En 1966 Manhe y Pinfold flotaron precipitados sin el uso de surfactantes, dando a conocer así la flotación de precipitados de segunda especie [7].

#### **2.1.3.1 Flotación de precipitados de primera especie.**

Las partículas precipitadas adquieren carga superficial mediante la adsorción de algunos de los iones que las constituyen, a partir de la solución [5, 8]. La superficie cargada tiende a ser

hidrofílica y las partículas pueden flotarse con la adición de iones surfactantes de carga opuesta (interacciones electrostáticas de atracción coulombica).

Sebba [1] introdujo en el campo de la flotación iónica los términos de coligando y colector para identificar al ion a extraer y al surfactante, respectivamente. Definió también el parámetro  $\phi$  como la relación de concentraciones entre el colector adicionado y el contenido inicial de coligando.

Una de las características más importantes de la flotación de precipitados de primera especie, son los bajos valores de  $\phi$  que se requieren. Cada una de las partículas contiene un gran número de iones coligando y sólo requiere una monocapa de colector en su superficie para una flotación eficiente. Si ésta fuera la única consideración, los valores de  $\phi$  por debajo de 0.0001 serían comunes, sin embargo, en la práctica estos valores son entre 0.05 y 0.1, debido a que es necesario formar una espuma que soporte al precipitado en la superficie de la solución para prevenir su redispersión dentro de ésta.

#### *2.1.3.1.a Concentración de colector y de coligando.*

La eficiencia de la flotación depende de varios factores, siendo el más importante la solubilidad del precipitado. La concentración del coligando debe ser suficiente para asegurar que la precipitación sea completa (la fuerza iónica debe mantenerse constante). La concentración de colector debe ser preferentemente baja, así como la de coligando, para evitar el amontonamiento de sólido en la superficie, sin embargo, la ausencia de espuma soporte y la consecuente redispersión del precipitado, ocurren a bajas concentraciones de éste causando bajas en la recuperación, por lo cual se debe buscar un compromiso para tener una flotación eficiente.

#### *2.1.3.1.b Efecto del pH.*

La influencia del pH es muy importante, se debe considerar un rango apropiado para la precipitación del coligando y en función de la naturaleza del reactivo precipitante, ya que frecuentemente, estos reactivos presentan propiedades ácido-base. La carga superficial de la partícula determina la naturaleza del colector a utilizar, y ésta puede variar con el pH. Por otra parte, un cambio en el pH puede dispersar o redispersar el precipitado.

### *2.1.3.1.c Temperatura y tiempo de condicionamiento.*

Generalmente la eficiencia de la flotación se ve favorecida cuando el precipitado no se flota inmediatamente después de su formación, sino después de un tiempo adecuado de condicionamiento. Un incremento en la temperatura, en el intervalo de 15 a 30 °C durante el condicionamiento, permite obtener partículas mejor floculadas.

### *2.1.3.2 Flotación de precipitados de segunda especie.*

En este tipo de flotación, el surfactante no es necesario, el sólido formado entre el coligando y el colector (reactivo precipitante en este caso) tiene superficie hidrofóbica, debido generalmente a la existencia de partes polares y no polares dentro de la estructura molecular del colector, aún cuando en solución acuosa el ion sea hidrofílico y su superficie inactiva. La interacción con el coligando permite neutralizar el grupo polar dejando la parte no polar orientada hacia el exterior, formándose así una partícula hidrófoba. De esta manera se flota: cobre con benzoinoxíma, níquel con  $\alpha$ -furfildioxíma, cobre y zinc con  $\beta$ -hidroxiquinona, níquel y paladio con nioxíma, plata, cobalto, paladio y uranio con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, y oro con fenil- $\alpha$ -piridilacetoxíma [5]. La característica más importante del proceso es que el colector no presenta superficie activa y no se adsorbe sobre la burbuja, por lo que el exceso de colector no afecta los rendimientos de flotación. El proceso de flotación es más rápido que en los casos de flotación iónica propiamente dicha y de precipitados de primera especie, debido a que no hay competencia por la adsorción sobre las burbujas. Otra característica importante es que el proceso es independiente de la fuerza iónica. En comparación con la flotación de precipitados de primera especie, la recuperación es mayor en el rango de temperatura de 20 a 40 °C, dando un tiempo de condicionamiento adecuado e introduciendo el colector en solución etanólica. La presencia de una pequeña cantidad de etanol, puede favorecer la formación de espuma. El pH tiene el mismo efecto que en la flotación de primera especie.

### 2.1.3.3 Flotación selectiva de precipitados.

La flotación de precipitados tiene gran importancia en investigación, debido a que involucra la flotación de partículas precipitadas, con o sin surfactante de carga opuesta a la carga superficial del precipitado. La importancia de la técnica es su aplicación a las soluciones diluidas del ion a extraer ( $1 \times 10^{-5}$  M). La gran cantidad de precipitantes que existen, permite obtener un gran número de aplicaciones analíticas en este campo. Las separaciones tienden a ser llevadas a cabo por control de pH.

La separación de iones puede basarse en la precipitación de sólo aquellos iones que serán flotados. Por ejemplo, el estroncio se precipita con carbonato de sodio y se flota con cloruro de dodecildipiridinio, separándose así del cesio, el cual no precipita en estas condiciones. En general, la idea más acertada es usar un reactivo selectivo de química analítica. Paladio y níquel pueden precipitarse con un exceso de dimetilglioxima y flotar con un colector catiónico, separándose así de otros iones que no precipiten con este reactivo.

Los iones precipitantes son adsorbidos por las partículas determinando su carga superficial y consecuentemente la naturaleza del surfactante a utilizar, en caso necesario.

La flotación de precipitados también puede llevarse a cabo selectivamente modificando la estructura del colector, por adición de una cadena larga dentro de la molécula de un reactivo analítico específico, resultando un colector específico para el ion con el que el reactivo inicial forma un precipitado. La presencia de la cadena asegura la superficie activa del precipitado, evitando el uso de un surfactante. Una desventaja de la flotación de precipitados de primera especie es que se utilizan separadamente, reactivos precipitantes y colectores surfactantes, en vez de un reactivo que cubra ambas necesidades. De esta manera, una de las ventajas de la flotación de segunda especie es que la flotación del precipitado puede ser llevada a cabo en ausencia de surfactante.

Comparando la flotación de precipitados con el proceso de flotación iónica propiamente dicho, esta última puede ser considerada como un caso especial de la flotación de precipitados, en el cual el surfactante es a la vez precipitante y colector. El ion a extraer se precipita con un

surfactante, el cual se encuentra en exceso y se adsorbe sobre la partícula precipitada, la cual es llevada hasta la superficie por una burbuja de gas. Una desventaja es que se necesita una cantidad de surfactante mayor, debido a la competencia existente por la superficie de la burbuja, entre los iones libres del colector y las partículas precipitadas, para adsorberse. En la flotación de precipitados la concentración de colector es muy pequeña, desapareciendo este impedimento.

## 2.2 POTENCIAL ELECTROKINETICO.

### 2.2.1 La doble capa eléctrica en la interfase mineral-agua.

En suspensiones acuosas, las partículas poseen casi invariablemente una carga superficial, la cual generalmente es negativa. Esta carga superficial puede resultar de uno o más de los siguientes factores: disolución desigual de iones en la estructura cristalina, defectos naturales en la red cristalina del sólido o rompimiento o formación de enlaces como resultado de hidrólisis.

Debido a esta carga superficial, los iones de carga opuesta (+), llamados "contra-iones" serán atraídos hacia la superficie intentando minimizar la carga neta sobre ésta, formando una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del sólido conocida como Capa de Stern. A su vez otros contra-iones son atraídos aún por la superficie cargada, pero rechazados por la Capa de Stern y por otros iones de igual carga, que intentan acercarse a la superficie, teniendo como resultado la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones están en alta concentración cerca de la superficie del sólido, pero ésta disminuye gradualmente con la distancia; en forma similar aunque opuesta, ocurre el mismo fenómeno con los iones que poseen la misma carga que la superficie del sólido, denominados "co-iones", estableciéndose de esta manera un equilibrio dinámico en la atmósfera iónica que rodea a la partícula. La densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos, la cual es mucho mayor cerca de la partícula cargada y decrece gradualmente hasta cero cuando las concentraciones entre iones de carga opuesta se asemejan.

La doble capa se forma de los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa; su espesor está en función del tipo y concentración de los iones presentes en el medio. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen las capas que forman la doble capa eléctrica, conocido como Potencial Zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse, tomándose por esta razón como una medida conveniente de carga. La medición del potencial zeta de partículas precipitadas en suspensión, en contacto con los agentes químicos empleados en su

precipitación, es una excelente herramienta para lograr entender mejor los mecanismos de interacción en la interfase sólido-agua, así como para conocer la carga superficial de la partícula y seleccionar el surfactante adecuado para su flotación. La determinación del potencial electrocinético permite en general de poner en evidencia la modificación de las propiedades de superficie.

### 2.2.2 Cálculo de la movilidad electroforética y del potencial zeta por microelectroforesis.

La electroforesis es la inversa de la electroósmosis: en este caso, el líquido está inmóvil (sobre el plano de medida), las partículas se desplazan bajo el efecto de una diferencia de potencial en los bornes de dos electrodos creando un campo eléctrico en la celda de medida. Bajo el efecto de este campo, las partículas se desplazan hacia el ánodo o hacia el cátodo a través del líquido, según su carga. Se mide la velocidad de desplazamiento o movilidad electroforética que se convierte en potencial electrocinético a través de la fórmula de Smoluchowski.

$$V = D\zeta E / 4\pi\eta \text{ Ecuación de Smoluchowski}$$

donde

V = Movilidad electroforética

D = Constante dieléctrica

$\zeta$  = Potencial electrocinético

E = Diferencia de potencial

$\eta$  = Viscosidad

En este caso, el movimiento de las partículas es semejante a las fuerzas actuando sobre la doble capa. El cálculo de la movilidad electroforética puede deducirse de la relación precedente de Von Smoluchowski. Esta expresión tiene las restricciones siguientes:

- la partícula debe estar aislada en el líquido, y,

- el valor de la conductancia debe ser pequeño y no influenciar el campo externo.

Cabe señalar que esta relación es válida cuando el tamaño de las partículas es inferior a  $10 \mu\text{m}$ .

## 2.3 PLATA

### 2.3.1 Generalidades.

La plata es un metal blanco, brillante, suave y maleable (p.f. 961 °C) y presenta una alta conductividad eléctrica y térmica. Químicamente es menos reactiva que el cobre, excepto frente al azufre y sulfuro de hidrógeno; este último ennegrece rápidamente la superficie de la plata, por formación de sulfuro de plata. El metal se disuelve en ácidos oxidantes, en solución de cianuro y en presencia de oxígeno o peróxido [9].

La plata se encuentra nativa en la Naturaleza, a veces en masas hasta de 100 Kg. Los minerales de plata más importantes son: la argentita,  $Ag_2S$ , la estromeyerita,  $Cu_2S-Ag_2S$  y la pirargirita,  $Sb_2S_3-3Ag_2S$ . La clorargirita,  $AgCl$ , se encuentra en pequeñas cantidades [10, 10a]. Los yacimientos mayores se encuentran en México (se suministra más de un tercio de la producción mundial), Estados Unidos de Norteamérica, Canada (Ontario), Australia, Sajonia, Hungría y Siberia. El agua de mar tiene trazas de sales de plata. Los minerales de plomo suelen contener también algo de plata. Al beneficiar el plomo, la plata queda retenida por el plomo. La plata pura comercial suele contener cobre y otros metales [10b].

La plata cristaliza en octaedros regulares el sistema cúbico de cara centrada, su peso específico es 10.5, hierve a 1955 °C dando entonces vapor azul monoatómico. La plata fundida absorbe veinte veces su volumen de oxígeno, perdiéndolo de nuevo al solidificar (galico de la plata). La plata es un metal noble. Se llaman metales nobles aquellos que son muy resistentes a las acciones químicas y que no se combinan con el oxígeno a la presión ordinaria ni aún a la temperatura elevada. Cuando la presión y la temperatura son altas, la plata se combina con el oxígeno, según el equilibrio:



El ácido nítrico ataca fácilmente a la plata a temperatura ordinaria. El ácido sulfúrico sólo la ataca a temperatura elevada. El ácido clorhídrico apenas ejerce acción sobre este metal [10c].

Para fabricar objetos de adorno, monedas, vajillas, etc., se emplean aleaciones de la plata con el cobre. Dado que esta aleación le confiere mayor dureza, la plata pura no se trabaja.

Se emplean considerables cantidades de plata para platear electrolíticamente otros metales.

Compuestos de plata [10d]. Se conocen los óxidos siguientes: subóxido de plata,  $Ag_2O$  (muy inestable), óxido de plata,  $Ag_2O$ , del cual se derivan las sales de plata, ( $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ), y peróxido de plata,  $AgO$  (que se forma por la acción del ozono sobre la plata). El cianuro de plata y potasio,  $KAg(CN)_2$  también es conocido. Las sales de plata son sensibles a la luz, es decir, son descompuestas por ésta, sobre todo por los rayos violeta y ultravioleta del espectro.

El sulfato de plata,  $Ag_2SO_4$ , se obtiene disolviendo plata en ácido sulfúrico concentrado. y difícilmente se disuelve en agua fría.

El nitrato de plata,  $AgNO_3$ , se prepara disolviendo plata en ácido nítrico, dando cristales rómbicos, isomorfos del nitrato potásico.

El nitrito de plata,  $AgNO_2$ , se obtiene mezclando soluciones de nitrito potásico y nitrato de plata; resultando un precipitado amarillento, cristalizado en forma de agujas al enfriar la solución [10e].

### **2.3.2 Uso de la plata en la industria.**

La plata es uno de los metales más nobles y más utilizados en la industria. Los usos industriales más importantes son: platería y joyería, contactos y componentes eléctricos, aleaciones y soldaduras, piezas dentales y médicas, espejos, baterías, productos químicos y fotografía.

### **2.3.3 Fuentes de recuperación de plata.**

La recuperación de plata a partir de soluciones fotográficas es factible económicamente. Si se considera además que, la plata es un recurso natural no renovable, debe aprovecharse su uso y recuperar hasta la última traza que sea posible económicamente.

La plata puede recuperarse en: laboratorios cinematográficos, instalaciones radiográficas, médicas, industriales, estudios fotográficos comerciales, profesionales e industriales, talleres

litográficos, laboratorios de fotoacabado, plantas manufactureras de productos fotográficos.

Para desarrollar un método de recuperación de plata de estas soluciones, es necesario conocer el papel de la plata en el proceso fotográfico.

### 2.3.4 La plata en la fotografía.

#### 2.3.4.1. Proceso fotográfico.

El proceso fotográfico incluye las siguientes etapas [11]:

- a) Exposición del material sensible a la luz.
- b) Revelado del material expuesto para formar una imagen de plata.
- c) Fijación por disolución de haluro de plata sin exponer para prevenir formación posterior de plata.
- d) Lavado de las soluciones químicas de la película.
- e) Secado de la película.

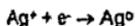
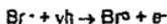
##### 2.3.4.1.a. Exposición del material sensible a la luz.

El material sensible a la luz o emulsión es un haluro de plata ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ) en forma de pequeños cristales suspendidos en una capa de gelatina. Dicha emulsión recubre una base de película plástica (triacetato de celulosa o poliéster), o de papel.

Gumey, Motley y Mitchell [12], han propuesto varias teorías explicando el mecanismo de formación de átomos de plata en los granos de haluro de plata que han sido expuestos a la luz. Las teorías explican el mecanismo por medio de un proceso electrónico con fotoconductividad, un proceso iónico que asume la migración de iones de plata intersticiales, y la ocupación de huecos positivos por iones haluro que ocupan aristas del cristal o por moléculas de sulfuro de plata adsorbidas.

Entre mayor es la cantidad de luz que recibe un cristal de haluro de plata, mayor es el número de átomos de plata por exposición, lo cual sirve para definir la imagen latente.

En una forma simple, la reacción que ocurre es:



En donde  $h$  es la constante de Planck, y  $\nu$  la frecuencia.

#### 2.3.4.1.b. Revelado del material expuesto para formar la imagen de plata.

Se han propuesto diversos mecanismos para explicar el proceso de revelado. Estos mecanismos se pueden representar en dos grupos mayores [12]:

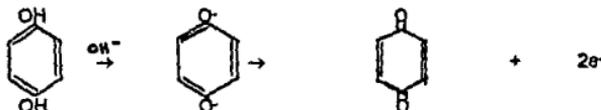
i) El revelado es esencialmente un proceso electroquímico, cuyos electrodos son la imagen latente de plata y la plata que se está revelando.

ii) El revelado involucra la adsorción, y esto provoca que la reducción se propague como una reacción catalizada en la triple interfase formada por la plata, la gelatina y la solución.

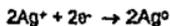
El proceso de revelado es una reacción de oxidación-reducción entre el haluro de plata y un agente reductor, la hidroquinona es el reductor más ampliamente utilizado.

Las reacciones que ocurren son las siguientes.

Oxidación:



Reducción:

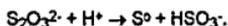


Estas reacciones son de gran importancia en el proceso fotográfico, ya que permiten que la reacción de reducción de los cristales de haluro de plata formados por la exposición a la luz, para formar átomos de plata metálica, se realice a alta velocidad.

Los cristales de haluro de plata sin exponer a la luz, también pueden reducirse a plata metálica, pero con una velocidad de reacción muy baja.

**2.3.4.1.c Fijación por disolución del haluro de plata sin exponer para evitar la formación posterior de plata.**

Los cristales de haluro de plata que no han sido expuestos a la luz deben eliminarse, pues con el tiempo oscurecerían. La disolución del haluro de plata se lleva a cabo por formación de un complejo con tiosulfato de sodio o de amonio en ácido para detener el revelado realizado en solución alcalina. La solución fijadora también contiene sulfito de sodio para prevenir la descomposición de tiosulfato, de acuerdo con la reacción:



En promedio, dos terceras partes de la plata contenida en productos fotográficos en blanco y negro y casi toda la plata contenida en productos en color termina disuelta en la solución fijadora. Uno de los objetivos principal de esta tesis es la recuperación de esta plata.

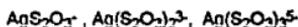
**2.3.4.1.d. Lavado y secado de la película.**

Finalmente el material se lava para eliminar las sustancias químicas y después se seca.

**2.3.4.2 Propiedades fisicoquímicas de los fijadores.**

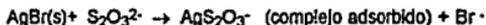
**2.3.4.2.a. Reacciones.**

Se ha establecido que el complejo argento-tiosulfato existe en diferentes formas [12]:



-Disolución del haluro de plata.

El ion tiosulfato es adsorbido por el haluro de plata en la emulsión.



- Desorción del complejo monoargento-ditiosulfato.



- Disociación del complejo desorbido:



#### 2.3.4.2.b. Tiempo de clarificación.

El tiempo de clarificación es el tiempo requerido para que la emulsión se vuelva completamente transparente a causa de la disolución del haluro de plata sin exponer. El tiempo de clarificación, depende de varios factores tanto físicos como químicos, que son:

i) Naturaleza de la emulsión. El tiempo de clarificación depende de la cantidad y calidad del haluro de plata, el espesor de la emulsión y el tamaño del cristal. Con emulsiones delgadas, emulsiones de cristal fino y/o emulsiones que no contienen yoduro, la clarificación es más rápida.

ii) Concentración de tiosulfato. En el intervalo de concentración 0.025 a 1.8 M, el tiempo de fijación es inversamente proporcional a la concentración de tiosulfato. En soluciones muy concentradas el tiempo de fijación aumenta de nuevo. (figura 1).

iii) Tipo de tiosulfato. Para concentraciones equivalentes, el tiempo de clarificación es menor con tiosulfato de amonio que con tiosulfato de sodio o litio (figura 1).

iv) Temperatura. Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de difusión y disminuye el tiempo de clarificación, sin embargo, la gelatina de la emulsión se hincha. Esto se puede reducir con un agente preservativo.

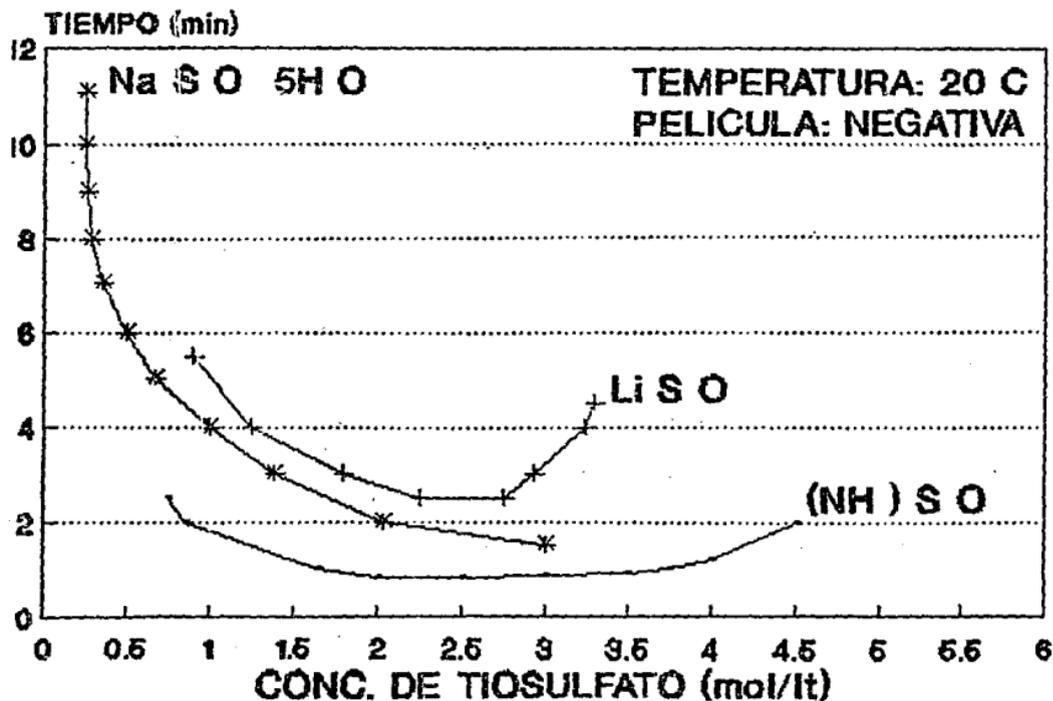
v) Agitación. La agitación vigorosa, también aumenta la velocidad de difusión, disminuyendo el tiempo de clarificación.

vi) Grado de agotamiento. Conforme se usa el fijador (comúnmente llamado hiposulfito) ocurren los siguientes cambios:

El Tiosulfato se consume en la formación de complejos de plata, los iones haluro se acumulan en la solución, el agua o el revelador, arrastrados por la película que se está procesando, ocasionan una disolución considerable; al ocurrir estos cambios con el uso, el fijador se agota y va perdiendo su actividad de disolver el haluro de plata.

vii) Refuerzo. En la práctica, el tiempo de fijación se mantiene relativamente constante durante largos períodos de uso por medio de la adición de cantidades controladas de los componentes para mantener la composición de fijador dentro de límites aceptables.

# TIEMPO DE CLARIFICACION



viii) Haluros. El cloruro de sodio a veces actúa como un acelerador en la fijación [12]. El bromuro de sodio tiene una pequeña acción retardadora, mientras que la acción retardadora del ioduro de sodio es bastante considerable.

Debido a que la mayoría de las emulsiones contienen ioduro de plata en pequeñas cantidades, éste afecta la utilización eficiente de los fijadores y la reutilización de fijadores a los que se les ha recuperado la plata (figura 2).

#### 2.3.4.2.c Vida útil del fijador.

En la práctica, conforme se van acumulando los productos de la fijación, la vida del fijador va disminuyendo hasta llegar al límite de concentración de haluro de plata cercana al punto de saturación. Una solución de tiosulfato al 20%, únicamente puede contener 20 gr de AgBr [12]. Para los fijadores de tiosulfato de sodio con pH menor de 4.9, los límites prácticos de concentración de plata son [12]:

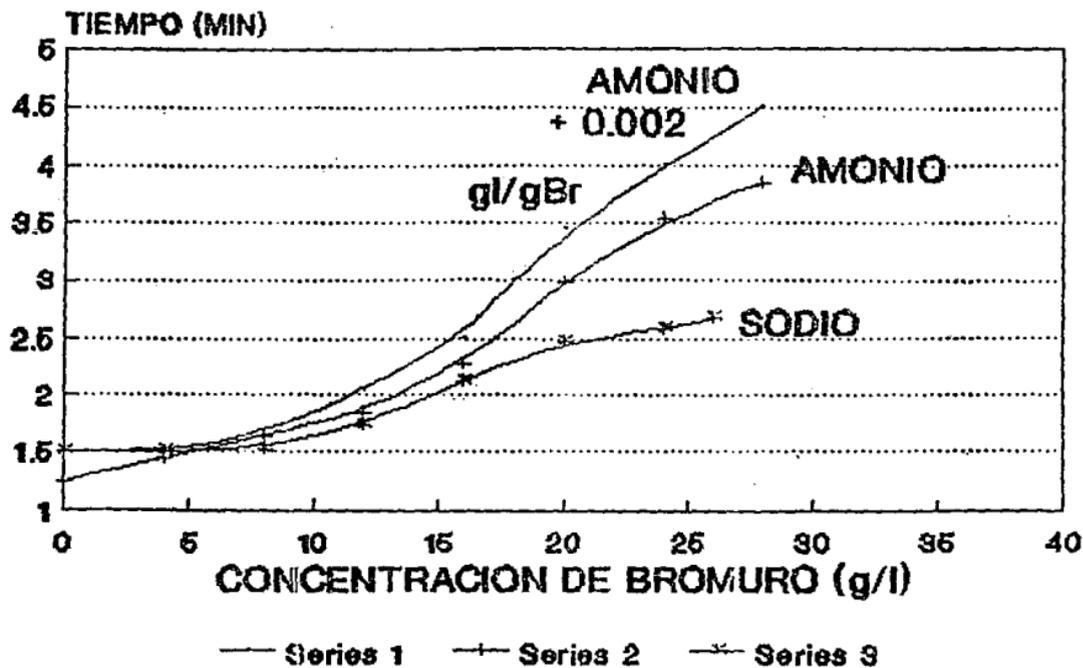
	Ag (gr/li) máx
Fijador para película (sodio)	8.0
Fijador para papel (sodio)	2.0
Fijador para película (amonio)	10.0 - 15.0

La vida útil del fijador se puede aumentar considerablemente por medio del refuerzo y de la recuperación electrofítica de la plata manteniendo las concentraciones de plata y de los componentes del fijador dentro de los límites.

#### 2.3.4.2.d Formación de complejos.

Los iones plata forman complejos solubles, catiónicos y aniónicos, en agua con numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos. Esta propiedad permite la disolución de las sales insolubles de la plata (AgBr), debido a que reaccionan con el tiosulfato de sodio para formar el ion complejo argento-tiosulfato.

# FIJADOR.





En general, la formación de un complejo de plata con un compuesto "X" (ion o molécula) con carga "Z" (positiva o negativa) puede representarse por la ecuación:



Estos complejos se disocian parcialmente en solución y la reacción de formación es reversible. El estado de equilibrio entre el complejo y sus productos de disociación está controlado por la ley de acción de masas:

$$\frac{[\text{Ag}^+]^n [\text{X}^{Z-}]^m}{[\text{Ag}_n\text{X}_m]^{mZ+n}} = K_c$$

En donde [ ] representan las actividades de los iones en solución, la actividad de los iones es el producto de la concentración por el coeficiente de actividad (que es igual a uno en el caso de las soluciones muy diluidas).

El parámetro  $K_c$ , llamado constante de disociación, caracteriza la estabilidad del complejo. Mientras menor sea la constante de disociación, el complejo será más estable debido a que la disociación es menor.

Los compuestos que forman complejos con la plata se clasifican en cuatro grupos:

- i) Amoníaco y aminas.
- ii) Iones monovalentes (haluro, cianuro, tiocianato, etc.).
- iii) Iones polivalentes (iosulfato, sulfito, etc.).
- iv) Compuestos orgánicos.

i) Amoníaco y aminas. El complejo amoniacal es lo suficientemente estable para disolver grandes cantidades de AgCl (cloruro de plata), mientras que la solubilidad del AgBr es menor, y la del AgI es nula, excepto en solución saturada de amoníaco.

Arneann y Luca [12] observaron una relación entre la basicidad de una amina y la estabilidad de su complejo argentífero. Sólo las aminas con un pKa menor de 12 forman complejos solubles.

ii) Iones monovalentes (haluro, cianuro, tiocianato, etc.). Los complejos de haluro participan en el crecimiento de los cristales de haluro de plata durante la manufactura de la emulsión fotográfica y también influyen en la cinética del revelado.

iii) Iones polivalentes (tiosulfato, sulfito, etc.). Estos complejos tienen una importancia básica en la fotografía, tanto en la preparación de la emulsión como en la fijación del haluro de plata durante el proceso de revelado.

ANION COMPLEJANTE	ION COMPLEJO	T, °C	Kc, [12]
	$AgSO_3^-$	25	$2.5 \times 10^{-8}$
$SO_3^{2-}$	$Ag(SO_3)_2^{3-}$	25	$2.1 \times 10^{-9}$
	$Ag(SO_3)_3^{5-}$	25	$1.2 \times 10^{-9}$
	$AgS_2O_3^-$	20	$1.4 \times 10^{-9}$
$S_2O_3^{2-}$	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	25	$3.5 \times 10^{-14}$
	$Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	25	$5.4 \times 10^{-15}$

iv) Compuestos orgánicos. El complejo más importante de este grupo es el que se forma con el ácido acético  $Ag_2(CH_3COO)_2^-$  que tiene una constante de disociación:  $K_c = 0.18$  a  $25^\circ C$ .

Finalmente, es necesario mencionar la capacidad de la gelatina para formar complejos. Esta proteína contiene grupos carboxilo y amino capaces de formar sales o complejos de plata, principalmente en medio alcalino, sin embargo, estos complejos tienen un grado de estabilidad bajo y la plata puede ser desplazada por los iones cloruro o bromuro.

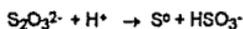
#### 2.3.4.2.e Composición de los fijadores.

Básicamente los fijadores están formados por los siguientes componentes [13]:

i) Agente fijador. Disuelve el haluro de plata que no ha sido revelado. El  $Na_2S_2O_3$  y el  $(NH_4)_2S_2O_3$  son los más usuales.

ii) Endurecedor. Sirve para endurecer a la gelatina que durante el proceso de revelado se suavizó. El alumbre de potasio  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , el sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)_3$  y la formalina son los más comunes.

iii) Preservativo. Previene la descomposición del tiosulfato en medio ácido. El sulfito de sodio  $Na_2SO_3$ , actúa de la siguiente manera:



iv) Acido. Para detener la acción del revelado que se llevó a cabo en medio alcalino, usando para este fin, el ácido acético.

v) Regulador. El ácido bórico y sus sales se utilizan para regular el pH del fijador.

vi) Solvente. El agua es utilizada como solvente. La composición de algunos fijadores comerciales está dada en la siguiente tabla:

COMPONENTE	F-5	F-6	F-7	F-9	F-24	A	B	C	UNIDAD
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	240	240	360	360	240	-	-	-	gr
$(NH_4)_2S_2O_3$	-	-	-	-	-	130	150	150	gr
$Na_2SO_3$	15	15	15	15	10	-	-	-	gr
$NaHSO_3$	-	-	-	-	25	13	14	14	gr
$NH_4Cl$	-	-	50	-	-	-	-	-	gr
$(NH_4)_2SO_4$	-	-	-	60	-	-	-	-	gr
$CH_3COOH(28\%)$	48	48	48	48	-	-	-	-	ml
$H_3BO_3(\text{cris})$	7.5	-	7.5	7.5	-	-	-	-	gr
KODALK	-	15	-	-	-	-	-	-	gr
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	15	15	15	15	-	-	-	-	gr
$Al_2(SO_4)_3$	-	-	-	-	-	8.5	8.9	6.7	gr
AGUA C.B.P.	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	lt

Los fijadores A, B y C pueden contener otras sales y ácidos para regular el pH.

### 2.3.5 Métodos de recuperación de plata de las soluciones de revelado fotográfico.

Los métodos de recuperación de plata se pueden dividir en 2 clases:

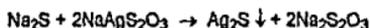
Métodos Químicos y Métodos Electrolíticos.

#### 2.3.5.1. Métodos químicos.

##### 2.3.5.1.a Precipitación

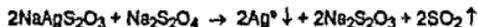
Existen varios compuestos capaces de precipitar la plata. La plata se precipita en forma de todos de la sal de plata insoluble. Los fijadores a los cuales se les ha separado la plata por este método ya no puedan volver a usarse en el proceso fotográfico debido a los compuestos adicionados.

i) Con Sulfuro de sodio [14, 15]. La plata forma con el ion sulfuro un precipitado insoluble.



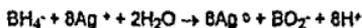
Es el método más común de precipitación. Su eficiencia es alta debido al valor tan bajo del producto de solubilidad del sulfuro de plata ( $K_{ps}=1,6 \times 10^{-49}$ ). Su principal desventaja es el trabajar con ácido sulfídrico.

ii) Con hidrosulfito de sodio. Se forma un precipitado conteniendo plata y sulfuro de plata.



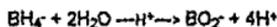
Por este método se produce un precipitado más compacto y más puro. Se pueden utilizar el sulfito de sodio o el hidrosulfito. Sus desventajas son: un costo elevado y la solución se tiene que calentar.

iii) Con borohidruro de sodio o potasio [16]. La reacción es la siguiente:



Pueden ocurrir otras reacciones:

- Descomposición del borohidruro catalizada en medio ácido:



- Reducción del tiosulfato:



Debido a estas reacciones es necesario ajustar el pH de la solución entre 6.0 y 8.0.

La plata metálica separada de la solución fijadora puede volver a usarse en el proceso fotográfico. El baño fijador agotado tratado con borohidruro en cantidades estequiométricas, no altera sus efectos sensilométricos.

iv) Otros sistemas de precipitación [17, 18, 18a]. También se han utilizado los siguientes compuestos: sulfato de magnesio e hidróxido de calcio, soluciones de azúcar hidrolizada, fijador a ebullición para precipitar  $\text{Ag}_2\text{S}$ , hidróxido de sodio para precipitar  $\text{Ag}_2\text{O}$ , solución de revelador agotado.

v) Precipitación continua. En plantas manufactureras de materiales fotográficos o laboratorios cinematográficos de gran capacidad, se utiliza el método de precipitación continua para recuperar la plata de las aguas de lavado. La recuperación se efectúa en grandes fosas por medio de la adición de enzimas, sulfato de aluminio y calentamiento.

#### 2.3.5.1.b Sustitución metálica [19, 20, 21].

Este método se basa en reacciones de óxido-reducción y consiste en agregar una sustancia reductora con un potencial de oxidación más elevado que el de la plata, de tal manera que esta sustancia pasa en solución.

Las sustancias que más se han utilizado son: hierro, zinc y cobre.

Los potenciales de óxido-reducción de estas sustancias son los siguientes:

ELEMENTO	REACCION	E'ENH (V)
Zn	$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	- 0.763
Fe	$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	- 0.447
Cu	$Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	- 0.337
	$Cu^+ \rightarrow Cu^0 + e^-$	+ 0.521
Ag	$Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-$	+ 0.799

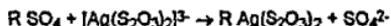
Un fijador tratado por este método no se puede reutilizar, debido a la contaminación por los iones metálicos.

#### 2.3.5.1.c Intercambio iónico [22].

Las aguas de lavado de los laboratorios cinematográficos contienen una cantidad considerable de plata en forma de complejos de tiosulfato, por lo que la recuperación de esta plata por electrólisis y por precipitación con sulfuro, no son prácticas debido a las bajas concentraciones de las sales de plata.

Esta recuperación se puede realizar utilizando resinas de intercambio aniónico, acidulada la solución a pH entre 3.2 y 3.5.

La reacción de intercambio es:



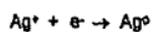
La resina más eficiente se obtiene por condensación de la piridina, polietilén-poliaminas y epíclorhidrina, sin embargo la aplicación industrial no se ha podido realizar, debido al alto costo de las resinas, ya que para recuperar la plata es necesario quemar las resinas.

#### 2.3.5.2. Métodos electrofíticos.

Estos métodos presentan la ventaja de ser relativamente simples, de permitir que el fijador vuelva a utilizarse y de obtener una plata con un alto grado de pureza (95 a 99 %).

Están basados en el paso de corriente directa entre dos electrodos, uno de grafito y uno de

acero inoxidable sumergidos en la solución que contiene las sales de plata. Como resultado del paso de corriente, se obtiene plata metálica sobre uno de los electrodos (cátodo) [23].



### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 PRUEBAS DE ORIENTACION.

##### 3.1.1 Reactivos utilizados.

Los reactivos utilizados grado reactivo analítico fueron nitrato de plata, oxina, cinconina, difenilamina, nitroso naftol, cupferrón, tiourea y tetradecilsulfato de sodio marca merck, estearato de sodio, pirogalol, ácido antranílico y ácido aminosulfónico marca baker, rodamina b marca harman leddon, tricarbóxilato de amonio marca aurin, pirrolidinditiocarbamato de amonio marca fisher, laurilsulfato de sodio marca aldrich y ácido clorhídrico, ácido nítrico o hidróxido de sodio marca mallinckrodt. Los reactivos utilizados grado técnico fueron laurilétersulfato de sodio.

##### 3.1.2. Modo operatorio.

###### 3.1.2.1 Ensayos cualitativos de precipitación.

Se llevaron a cabo pruebas cualitativas de precipitación del ion  $Ag^+$  con los reactivos arriba mencionados, con el objeto de seleccionar un agente de precipitación o un colector de flotación adecuado. Se analizó cualitativamente el aspecto del sólido formado (tamaño, forma y color del sólido, y color de la solución). Estas pruebas se realizaron en tubos de ensayo.

###### 3.1.2.2 Selección del reactivo precipitante.

Se prepararon soluciones de nitrato de plata de concentración 0.01 M y soluciones de los reactivos que resultaron susceptibles de precipitar la plata, de concentración 0.02 M. A 10 ml de solución de plata se le adicionaron poco a poco 20 ml de solución de reactivo, analizando visualmente después de cada adición de 0.5 ml, la forma, cantidad, tamaño y color del precipitado formado, así como la turbidez y el color de la solución.

### **3.1.2.3 Estabilidad de los precipitados de plata.**

#### **3.1.2.3.a Redisolución del precipitado.**

A 1 ml de solución de nitrato de plata se le adicionó el volumen necesario de reactivo para formar el precipitado. Una vez formado éste, se adicionó poco a poco un exceso de reactivo hasta aproximadamente 15 ml, efectuando después de cada adición de 0.5 ml las observaciones descritas, para ver si existe o no, redisolución del precipitado formado.

#### **3.1.2.3.b Efecto del pH.**

Se toman 10 ml de la solución de nitrato de plata 0.01 M y se adiciona el volumen adecuado de solución de reactivo de concentración 0.02 M para formar el precipitado. Se deja condicionar bajo agitación magnética durante una hora. Una vez transcurrido el tiempo, se midió el pH inicial o natural, con un pH meter marca Beckman modelo 45 y un electrodo combinado para medir pH, también marca Beckman. Se va adicionando poco a poco solución de ácido clorhídrico (3.0, 1.0 y 0.1 M) para ajustar el pH de unidad en unidad hasta un valor de cero. La prueba se repitió con soluciones de hidróxido de sodio ajustando el pH hasta un valor de 12.0. Las observaciones sobre la precipitación se realizaron para cada valor de pH ajustado.

#### **3.1.2.3.c Efecto de la temperatura.**

A 10 ml de solución de plata se le adicionaron 10 ml de solución de reactivo y después de una hora de condicionamiento, la solución obtenida se calentó a diferentes temperaturas 40, 60, 70 y 80 °C para realizar las observaciones del precipitado.

## **3.2 PRECIPITACION DE PLATA CON PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE AMONIO.**

### **3.2.1 Reactivos utilizados.**

Los reactivos utilizados son todos grado reactivo analítico y son nitrato de plata marca merck, pirrolidinditiocarbamato de amonio marca fisher, ácido nítrico e hidróxido de sodio marca mallinckrodt.

### 3.2.2. Modo operatorio.

#### 3.2.2.1 Precipitación en función de $\phi$ .

Se prepararon soluciones de nitrato de plata de concentración 0.01M y de pirrolidinditlocarbamato de amonio de la misma concentración.

Se preparó una serie de precipitación de 10 soluciones de 150 ml conteniendo 15 ml de la solución de plata, agua bidestilada y volúmenes variables de la solución de APDC, para obtener los valores de  $\phi$  siguientes: 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0 y 6.0. Las soluciones se condicionaron durante 2 y 24 horas a temperatura controlada (25 °C) y bajo agitación constante. Después de este tiempo se hicieron observaciones con respecto a la apariencia, forma y cantidad del precipitado, coloración del sólido y del líquido, turbidez de la solución, etc.

Se midió la conductividad de las soluciones y se determinó el potencial  $\zeta$  de las partículas precipitadas. Una vez separadas las fases por filtración, se tomaron alícuotas de 20 ml de cada solución, se evaporaron casi a sequedad, y se eliminó la materia orgánica por ataque con ácido nítrico. Este se realizó tomando una alícuota de 10 ml de ácido nítrico concentrado y llevando a sequedad, repetidas veces. El residuo del ataque se disolvió en una pequeña cantidad de agua bidestilada y junto con el agua de enjuagues se aforó a 50 ml. La plata libre se analizó en estas soluciones por espectroscopía de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer modelo 403. Los resultados se presentan graficando % precipitación (% X) contra  $\phi$ .

#### 3.2.2.2 Efecto del pH.

Para estudiar la influencia del pH, se realizó la precipitación en medio ácido (pH 3.0) y en medio básico (pH 10.0).

De la misma manera que en el punto anterior (3.2.2.1), se preparó una serie de precipitación de 12 soluciones a diferentes valores de  $\phi$ , 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0, conteniendo además, 15 ml de solución 0.01M de ácido nítrico (para el medio ácido) y de hidróxido de sodio (para el medio básico). Después de 24 horas de condicionamiento se hicieron las observaciones adecuadas, se midió la conductividad de las

soluciones, se separaron las fases y se prepararon las soluciones para el análisis de plata libre por absorción atómica, en un espectrometro Perkin Elmer 403.

### **3.2.2.3 Medidas de conductividad.**

Las medidas de conductividad de las soluciones se llevaron a cabo con un conductímetro marca tacussel modelo CDRV 62, y con una celda conductimétrica de constante igual a 1.02 cm<sup>-1</sup>. El conductímetro se calibró ajustando la conductividad de una solución de cloruro de potasio 0.005 N a 25°C a un valor de 716  $\mu$ S.

## **3.3 FLOTACION DEL PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE PLATA.**

### **3.3.1 Reactivos utilizados.**

Los reactivos utilizados son todos grado reactivo analítico, y son: nitrato de plata marca merck, pirrolidinditiocarbamato de amonio marca fisher, ácido nítrico e hidróxido de sodio marca mallinckrodt, laurilsulfato de sodio y cloruro de dodecílpiridinio marca aldrich.

### **3.3.2 Modo operatorio.**

#### **3.3.2.1 Flotación en función de $\phi$ .**

Se preparó una serie para flotación de la misma manera que en el punto 3.2.2.1, y después de 24 horas de condicionamiento, las soluciones se sometieron a las pruebas de flotación.

#### **3.3.2.2 Efecto del pH.**

De la misma manera que en el punto anterior (3.3.2.1), se preparó una serie de flotación de 12 soluciones a diferentes valores de  $\phi$ , 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0, conteniendo además 15 ml de solución 0.01M de ácido nítrico (para el medio ácido) y de hidróxido de sodio (para el medio básico). Después de 24 horas de condicionamiento se midió el

potencial electrocinético de las partículas precipitadas y las soluciones se sometieron a las pruebas de flotación.

### **3.3.2.3 Flotación en presencia de surfactantes iónicos.**

Se estudió la flotación del pirrolidinditiocarbamato de plata, a pH natural, en medio ácido (pH 3.0) y en medio básico (pH 10.0) en presencia de laurilsulfato de sodio (surfactante aniónico) y de cloruro de dodecilpiridinio (surfactante catiónico).

Las series de flotación se prepararon de la misma manera que en los puntos 3.3.2.1 (pH nat.) y 3.3.2.2 (pH 3.0 y 10.0), adicionando además 10 ml de solución  $1 \times 10^{-2}$  M de laurilsulfato de sodio o cloruro de dodecilpiridinio, según corresponda.

El equipo de flotación iónica consta de una bomba de aire, un medidor de flujo, un manómetro para controlar la presión del aire, y una celda de flotación. La celda consiste de un tubo de vidrio en cuya parte inferior posee una membrana porosa y una entrada de aire.

La flotación se llevó a cabo durante 2 minutos, con un flujo de aire de 0.28 ml/min. y a una presión de 125 mm Hg. El sólido flotado se recuperó en la superficie de la solución con una espátula. De la solución ya tratada se tomó una alícuota de 20 ml, bajo agitación vigorosa y homogénea, ya que esta solución puede contener partículas no flotadas. La solución se evapora casi a sequedad y se somete a ataque ácido (ya descrito, 3.2.2.1). El residuo se retoma en 50 ml de agua, para la determinación de plata residual por absorción atómica.

### **3.3.2.4 Medidas de potencial electrocinético.**

Se prepararon series para flotación de la misma manera que en los puntos 3.2.2.1 y 3.3.2.1, y después de 24 horas de condicionamiento de las soluciones, se midió el potencial electrocinético de las partículas precipitadas.

Dichas medidas se llevaron a cabo con un equipo marca Zetameter modelo 3.0+, en una celda equipada con electrodos de platino y aplicando una diferencia de potencial de 100 V.

### **3.4 APLICACION A LAS SOLUCIONES DE REVELADO FOTOGRAFICO.**

#### **3.4.1 Reactivos utilizados.**

Los reactivos utilizados son todos grado reactivo analítico y son nitrato de plata marca merck, pirrolidinditiocarbamato de amonio marca fisher, surfactantes iónicos marca aldrich, y solución de revelado kodak agotada.

#### **3.4.2 Modo operativo.**

##### **3.4.2.1 Estudios de precipitación de plata.**

Se preparó una serie de precipitación de 50 ml de solución conteniendo 10 ml de solución de revelado kodak y 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 20.0 ml de solución de pirrolidinditiocarbamato de amonio 0.01 M, correspondientes a valores de  $\phi$  de 0.01, 0.027, 0.041, 0.055, 0.082, 0.11, 0.138, 0.19, 0.27, 0.41, 0.55 y 1.10. Se dejaron condicionar durante 24 horas y se hicieron las observaciones adecuadas. En cada caso, se separó el precipitado por filtración y se tomó una alícuota de 20 ml, se evaporó casi a sequedad y se sometió al ataque ácido. El residuo se relomó en 50 ml y se determinó plata libre por absorción atómica.

##### **3.4.2.2 Estudios de flotación en presencia de surfactantes iónicos.**

Las series de precipitación se prepararon siguiendo el procedimiento anterior conteniendo 10 ml de solución de revelado kodak, 3.75, 7.5, 11.25, 15.0, 18.75, 22.50, 30.00, 37.50, 45.00, 52.50, 60.00 y 75.00 ml de solución de pirrolidinditiocarbamato de amonio 0.01 M, correspondientes a valores de  $\phi$  de 0.20, 0.41, 0.62, 0.83, 1.04, 1.25, 1.68, 2.08, 2.5, 2.91, 3.33 y 4.16; y 10 ml de solución surfactante de concentración  $1 \times 10^{-2}$  M. Se dejan condicionar las soluciones durante una hora y se realiza la flotación. La preparación de las soluciones para análisis de plata se realizó, bajo las condiciones descritas en el punto 3.3.2.3.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

### 4.1 PRUEBAS DE ORIENTACION.

#### 4.1.1 Ensayos cualitativos de precipitación.

Las pruebas de precipitación de plata realizadas con los diferentes reactivos estudiados, para seleccionar un agente de precipitación o un colector de flotación arrojaron los siguientes resultados:

El ion plata no precipita con los surfactantes aniónicos en las condiciones de concentración estudiadas ( $5 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-2}$  M) a pH natural. Se encontró también que, el ácido antranílico, el pírogalol, el cupferrón, el estearato de sodio, la hexametiltrimetilamina, el  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, el pirrolidinditiocarbamato de amonio pueden ser, en principio, utilizados como colectores de flotación iónica, ya que con todos estos reactivos se obtienen precipitados de plata bien floculados, sin embargo, su flotación dependerá de sus características superficiales. Con relación a la cuantitatividad de la reacción de precipitación con estos reactivos, se obtuvieron resultados satisfactorios de floculación, para valores de  $\phi$  comprendidos entre 1 y 4.

#### 4.1.2 Selección del reactivo precipitante.

Para seleccionar uno de los reactivos que formaron con la plata precipitados floculados, se realizaron ensayos de: estabilidad en función del pH, estabilidad a la temperatura, apariencia del precipitado, cantidad de reactivo necesario para alcanzar la precipitación de la plata.

Como resultado de todas estas pruebas se seleccionó el pirrolidinditiocarbamato de amonio, sobretudo por el aspecto que presentan los flóculos.

#### 4.1.3 Estabilidad del pirrolidinditiocarbamato de plata.

Las características del precipitado formado entre la plata y el pirrolidinditiocarbamato, obtenidas de las pruebas anteriores a temperatura ambiente (25°C), son las siguientes:

En cuanto a la influencia del pH, en medio básico no se observan cambios apreciables, mientras que en medio ácido, la solución y el precipitado cambian de color, debido probablemente

a la presencia de un exceso de reactivo, a la descomposición del mismo, o a la formación de especies diferentes.

En cuanto a una posible redisolución del precipitado formado, aparentemente no se produce, por la adición de un exceso de reactivo.

A temperatura inferior a 85°C, no se observa ningún efecto sobre la estabilidad del precipitado formado, sin embargo, arriba de ésta, su solubilidad aumenta y el precipitado se disuelve.

## **4.2 PRECIPITACION DE PLATA CON PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE AMONIO.**

### **4.2.1 Precipitación en función de $\phi$ .**

En las figuras 1 y 2 se muestran los resultados de precipitación de pirrolidinditiocarbamato de plata obtenidos después de 2 y 24 horas de condicionamiento, respectivamente. Los rendimientos obtenidos en ambos casos son idénticos. Para valores de  $\phi$  iguales a 1.0, la precipitación es prácticamente igual a 100%. Dado que los valores obtenidos de %X, K y  $\zeta$  (como se verá posteriormente), no evolucionan en función del tiempo, podemos considerar que el estado de la superficie del precipitado permanece sin cambios, lo cual indicaría que el precipitado posee una buena estabilidad.

### **4.2.2. Efecto del pH.**

Se estudió la precipitación tanto en medio ácido (pH 3.0) como en medio básico (pH 10.0). Los resultados se presentan en las figuras 3 y 4.

A pH 3.0 y para  $\phi=1.0$  la precipitación es del 76%, para  $\phi=1.25$  es del 98%.

Cabe remarcar que para valores de  $\phi$  comprendidos entre 0.5 y 1.5 la solución es de color amarillo, turbia y contiene partículas negras en suspensión, mientras que para valores de  $\phi$  superiores a 1.75 la solución es casi transparente, y aparece una gran cantidad de precipitado blanco muy bien floculado. Debemos también aclarar que la caracterización de estas especies no es el objetivo de este trabajo.

A pH 10.0 y para  $\phi=1.0$  la precipitación alcanza el 92%, para  $\phi=1.5$  ésta es ya del 99%. En este medio y para todos los valores de  $\phi$  las soluciones son transparentes, el precipitado es blanco y bien floculado.

#### 4.2.3 Medidas de conductividad.

Las curvas de conductividad específica obtenidas de la precipitación de plata con pirrolidinditiocarbamato en medio pH natural (en función del tiempo), en medio ácido (pH 3.0), y en medio básico (pH 10.0), se presentan en las figuras 5 y 6, 7 y 8 respectivamente.

En medio natural la conductividad específica de las soluciones permanece invariable en función del tiempo, figuras 5 y 6. Al inicio de la precipitación, la conductividad permanece casi constante al ir adicionando el pirrolidinditiocarbamato hasta valores de  $\phi$  de 1.25, a partir de este punto, la conductividad aumenta linealmente con los valores de  $\phi$ , es decir, al ir adicionando cantidades mayores de pirrolidinditiocarbamato de amonio.

En medio ácido la conductividad específica de las soluciones aumenta en todo el dominio de  $\phi$  estudiado, para valores de  $\phi$  menores o iguales a 1.5, la conductividad aumenta lentamente de manera lineal, a partir de este valor la pendiente es mayor.

En medio básico la conductividad se mantiene constante hasta  $\phi=1.5$ , después disminuye.

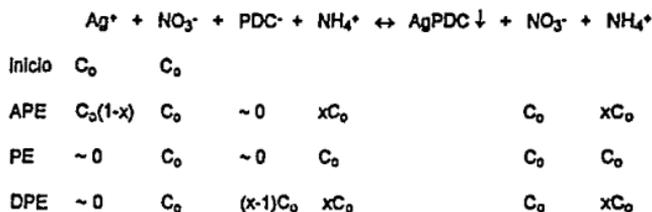
Se puede apreciar de las curvas, que la determinación de la estequiometría es más conveniente realizarla en medio de pH natural, ya que tanto en el medio ácido como en el medio básico, la contribución de los protones o de los iones hidroxilo, según sea el caso, será muy importante con respecto a la conductividad de las otras especies.

De la curva de conductividad para pH natural se observa que la estequiometría de la reacción de precipitación es 1:1. De acuerdo a este valor, se puede plantear el siguiente equilibrio.



Esta estequiometría está en concordancia con las cargas de los iones que intervienen en la formación del precipitado.

La variación observada se puede explicar de la siguiente manera. Si consideramos la valoración conductimétrica de  $Ag^+$  con  $PDC^-$ , tendremos:



Considerando las conductividades iónicas equivalentes a dilución infinita iguales para todos los iones que intervienen en la reacción, se tiene que para antes del punto de equivalencia, cada ion  $Ag^+$  precipitado (y eliminado de la solución), será sustituido por un ion  $NH_4^+$ , con lo cual la conductividad de la solución debe permanecer constante.

Para después del punto de equivalencia, la adición del reactivo precipitante ya no provoca la eliminación de la plata y éste quedará en exceso en la solución, con lo cual la conductividad de esta misma aumentará de manera lineal.

### 4.3 FLOTACION DEL PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE PLATA.

#### 4.3.1 Flotación en función de $\phi$ , en medio ácido (pH 3.0) y en medio básico (pH 10.0).

Si bien los precipitados de pirrolidinditio carbamato de plata, obtenidos en los diferentes medios presentan una buena floculación, los rendimientos de flotación en todos los casos son nulos.

Recordando que un precipitado para que pueda flotar, debe tener características hidrofóbicas, podemos pensar que la no flotación del precipitado obtenido a pesar de su buena floculación, se debe a una no hidrofobicidad de su superficie. De ser cierto esto, para poder flotar este precipitado, sería necesario agregar un surfactante, sin embargo es necesario conocer la carga superficial del precipitado, para lo cual se le determinó su potencial electrocinético en función de  $\phi$ .

#### 4.3.2 Potencial electrocinético del pirrolidinditiocarbamato de plata.

Las curvas de potencial electrocinético del pirrolidinditiocarbamato de plata a pH natural, a pH 3.0 y a pH 10.0 se presentan en las figuras 6, 7 y 8.

En todos los casos, se obtienen valores de potencial electrocinético relativamente pequeños. Los valores obtenidos van desde aproximadamente +10 mV hasta -10 mV.

A pH natural y a pH 3.0, las curvas son semejantes al inicio, el potencial electrocinético es positivo, mientras que para valores de  $\phi$  mayores a 1.5, el potencial electrocinético es negativo.

Durante la precipitación (valores de  $\phi$  pequeños), el  $Ag^+$  en exceso puede adsorberse sobre el precipitado formado, confiriéndole carga positiva. Una vez terminada la precipitación (valores de  $\phi$  mayores), el pirrolidinditiocarbamato de plata en exceso puede adsorberse sobre el precipitado, confiriéndole carga negativa. A pH 3.0, los valores de potencial electrocinético son ligeramente más pequeños, lo cual se explica por la presencia del  $H^+$ , susceptible también de adsorberse.

En medio básico (pH 10.0), el valor del potencial electrocinético es positivo para todos los valores de  $\phi$ , lo cual puede deberse a una posible adsorción de  $Na^+$ , utilizado para fijar el pH de la solución (NaOH).

La conclusión importante obtenida de estos resultados es que, dado que las cargas superficiales de los precipitados obtenidos en los diferentes medios son pequeñas, debe ser posible flotar este sólido adicionando surfactante de tipo iónico (catiónicos o aniónicos), para proporcionar a la superficie del sólido un carácter hidrófobo.

#### 4.3.3 Flotación en presencia de surfactantes iónicos.

##### 4.3.3.1 Flotación en presencia de laurilsulfato de sodio (surfactante aniónico).

Las curvas de flotación del pirrolidinditiocarbamato de plata en presencia de laurilsulfato de sodio en medio pH natural, pH 3.0 y pH 10.0, se presentan en las figuras 9, 10 y 11.

En los tres medios se observa el mismo comportamiento. La flotación del precipitado es prácticamente total a partir de valores de  $\phi = 1.0$ .

Para cada medio se trazaron las curvas de conductividad y de potencial electrocinético figuras 12, 13 y 14. Debemos remarcar que el potencial electrocinético en todos los casos disminuyó, debido a la adición del surfactante aniónico, lo cual indica que este surfactante se adsorbió sobre la superficie de los sólidos formados.

#### 4.3.3.2 Flotación en presencia de cloruro de dodeciltridinio (surfactante catiónico).

Las curvas de flotación de pirrolidinditiocarbamato de plata en presencia de cloruro de dodeciltridinio en medio pH natural, pH 3.0 y pH 10.0 se presenta en las figuras 15, 16 y 17.

En los tres medios se observa el mismo comportamiento. La flotación del precipitado es prácticamente total a partir de valores de  $\phi = 1.0$ .

Al igual que en el caso anterior, para cada medio se trazaron las curvas de conductividad y de potencial electrocinético, figuras 18, 19 y 20. Debemos remarcar que el potencial electrocinético en todos los casos aumentó, debido a la adición del surfactante catiónico, lo cual indica que este surfactante se adsorbió sobre la superficie de los sólidos formados.

#### 4.4 EXPLICACION DEL FENOMENO DE PRECIPITACION. CONSTANTES CONDICIONALES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

La similitud encontrada en los comportamientos de precipitación puede explicarse a partir de los diagramas de solubilidad y de las constantes condicionales.

De manera general, los rendimientos de precipitación obtenidos para los tres valores de pH estudiados son muy semejantes. Para explicar esto se puede calcular el producto de solubilidad condicional teniendo en consideración la protonación del pirrolidinditiocarbamato y los complejos que forma la plata con los iones hidroxilo.

A continuación se desarrolla el cálculo del producto de solubilidad aparente ( $K_s$ ).

$$K_s = [Ag^+][PDC^-]$$

$$K_s' = [Ag^+][PDC^-]$$

en donde  $[Ag^*]$  y  $[PDC^-]$  representan la concentración de plata y de pirrolidinditiocarbamato en todas sus formas solubles en la solución.

Se conocen tres complejos solubles de plata con  $OH^-$  con las siguientes constantes:

$$\beta_1 = \frac{[AgOH]}{[Ag^*][OH^-]} = 10^{2.3}$$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(OH)_2^-]}{[Ag^*][OH^-]^2} = 10^{3.6}$$

$$\beta_3 = \frac{[Ag(OH)_3^{2-}]}{[Ag^*][OH^-]^3} = 10^{4.8}$$

También se conoce el pKa para el HPDC

$$Ka = \frac{[H^+][PDC^-]}{[HPDC]} = 10^{-3.2}$$

Para la plata se tiene:

$$[Ag^*]_r = [Ag^*]_L + [AgOH] + [Ag(OH)_2^-] + [Ag(OH)_3^{2-}]$$

despejando de cada constante y poniendo todas las expresiones en función de  $[Ag^*]_L$  tenemos

$$[Ag^*]_r = [Ag^*]_L + \beta_1 [Ag^*][OH^-] + \beta_2 [Ag^*][OH^-]^2 + \beta_3 [Ag^*][OH^-]^3$$

factorizando  $[Ag^*]_L$

$$[Ag^*]_r = [Ag^*]_L (1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3)$$

Se definen los valores de  $\alpha$  (coeficientes de reacciones parásitas) como:

$$\alpha_{M^{n+}(OH^-)} = \frac{[M^{n+}]_r}{[M^{n+}]_L}$$

entonces para la plata, tenemos:

$$\alpha_{Ag^+(OH^-)} = \frac{[Ag^+]_r}{[Ag^+]_L}$$

$$\alpha_{Ag^+(OH^-)} = \frac{[Ag^+]_r}{[Ag^+]_L} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3$$

Para el pirrolidinditiocarbamato se tiene:

$$[PDC^-]_r = [PDC^-]_L + [HPDC]$$

Sustituyendo a partir del valor de  $K_a$  se tiene

$$[PDC^-]_r = [PDC^-]_L + \frac{[H^+][PDC^-]_L}{K_a}$$

y factorizando se obtiene

$$[PDC^-]_r = [PDC^-]_L \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

Por tanto

$$\alpha_{PDC^-(H^+)} = \frac{[PDC^-]_r}{[PDC^-]_L}$$

$$\alpha_{PDC^-(H^+)} = \frac{[PDC^-]_r}{[PDC^-]_L} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a}$$

Sabiendo que

$$K_s' = [Ag^+][PDC^-]$$

sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad aparente tenemos

$$K_s' = [Ag^+]_L \alpha_{Ag^+(OH^-)} [PDC^-]_L \alpha_{PDC^-(H^+)}$$

$$K_s' = [Ag^+]_L [PDC^-]_L \alpha_{Ag^+(OH^-)} \alpha_{PDC^-(H^+)}$$

con lo cual se tiene que

$$K_s' = K_s \alpha_{Ag^+(OH^-)} \alpha_{PDC^-(H^+)}$$

Tomando logaritmos negativos se obtiene finalmente

$$pKs' = pKs - \log \alpha_{Ag^+(OH^-)} - \log \alpha_{PDC^-(H^+)}$$

Los valores calculados se resumen en la siguiente tabla:

pH	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
$\log \alpha_{Ag^+(OH^-)}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\log \alpha_{PDC^-(H^+)}$	3.2	2.2	1.2	0.3	0.08	0	0	0
pKs'	pKs-3.2	pKs-2.2	pKs-1.2	pKs-0.3	pKs-0.08	pKs-0	pKs-0	pKs-0
pH	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	
$\log \alpha_{Ag^+(OH^-)}$	0	0	0	0.1	0.5	2.3	5.1	
$\log \alpha_{PDC^-(H^+)}$	0	0	0	0	0	0	0	
pKs'	pKs-0	pKs-0	pKs-0	pKs-0.1	pKs-0.5	pKs-2.3	pKs-5.1	

De los valores obtenidos se puede observar que en todo el intervalo de pH estudiado (pH 3.0 a pH 10.0), el producto de solubilidad del compuesto formado prácticamente es el mismo, por lo cual se deben de obtener casi los mismos resultados a cualquier valor de pH comprendido en este intervalo. De igual manera, se observa que para  $pH < 3.0$ , si hay un aumento en la solubilidad del precipitado debido a la protonación del  $PDC^-$ , mientras que, para  $pH > 10.0$  el aumento en la solubilidad del compuesto se debe a la formación de los complejos de la plata con los iones hidroxilo.

#### 4.5 APLICACION A LAS SOLUCIONES DE REVELADO FOTOGRAFICO.

La concentración de plata, determinada por absorción atómica de las soluciones de revelado fotográfico es de 1965 ppm (0.0181 M). El pH natural de estas soluciones es de 7.0.

Las pruebas de precipitación y de flotación de esta solución se llevaron a cabo después de diluirla en una relación 1:5 y 1:15 respectivamente. De tal manera que la concentración de plata en las soluciones diluidas es de  $3.6 \times 10^{-3}$  M y  $1.20 \times 10^{-3}$  M respectivamente.

Las curvas de precipitación, conductividad y flotación se presentan en las figuras 21, 22 y 23. El potencial electrocinético en estas soluciones no fué determinado debido a su compleja constitución, y por tanto, elevada conductividad del medio.

En la curva de precipitación se observa que ésta es del orden del 90 %, para un valor de  $\phi = 0.01$ , mientras que es prácticamente total a partir de  $\phi = 0.19$ .

En cuanto a la conductividad de las soluciones, ésta se mantiene constante hasta  $\phi = 0.19$ , a un valor de 13.8 mS, después aumenta ligeramente y a partir de  $\phi = 0.27$  vuelve a mantenerse constante.

La interpretación de estas variaciones puede ser complicada, ya que no se conoce la composición exacta de todos los componentes de la solución.

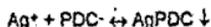
La flotación se realizó con el surfactante aniónico (laurilsulfato de sodio), ya que de acuerdo con los estudios presentados precedentemente, cualquiera de los surfactantes da buenos resultados en flotación dadas las características superficiales del sólido.

Los rendimientos obtenidos con este surfactante, son prácticamente del 100% para todos los valores de  $\phi$  estudiados (de 0.2 hasta 4.1).

## 5. CONCLUSIONES

Dado que la carga superficial del pirrolidinditiocarbamato de plata es baja, es posible flotar, tanto con surfactantes aniónicos, como catiónicos. En ambos casos se obtienen prácticamente los mismos rendimientos.

La estequiometría del compuesto formado entre la plata y el pirrolidinditiocarbamato es 1:1, ésta en acuerdo con las cargas de cada uno de estos iones. La reacción es la siguiente:



Los cálculos de pKs' y los resultados experimentales obtenidos en todo el intervalo de pH estudiado muestran que es posible realizar la recuperación de la plata con el APDC en un amplio intervalo de pH, es decir, entre pH 3.0 y pH 10.0, lo cual presenta un gran interés ya que bajo estas condiciones el control del pH no es un factor determinante.

Trabajar en exceso de reactivo precipitante, no presenta ningún interés, ya que en las soluciones sintéticas prácticamente a partir de la concentración estequiométrica, las recuperaciones son totales. En las soluciones de revelado diluidas éstas se alcanzan con concentraciones de APDC menores a la estequiometría.

Los cambios de coloración observados para la solución y para el precipitado formado, en el caso de las pruebas en medio ácido, podría deberse posiblemente a la formación de diferentes especies, o a la formación de la misma especie, pero que precipita con diferente estructura. Siendo el objetivo del presente trabajo, la recuperación de la plata, no se caracterizaron los precipitados formados, sin embargo sería conveniente hacerlo, tal vez con técnicas de rayos X o por espectroscopía electrónica.

Los valores de potencial electrocinético, si bien no nos indican la hidrofobicidad de un sólido, si nos dan la carga superficial y por tanto permiten seleccionar el tipo de surfactante adecuado para interactuar con el sólido, y de esta manera flotarlo.

La técnica de flotación iónica parece adecuada para recuperar la plata de soluciones de revelado fotográfico, dado que no se necesita un exceso de reactivo, sin embargo, habría que verificar si las soluciones de revelado tratadas de esta manera, se pueden reutilizar.

Sería conveniente realizar la recuperación de plata de las soluciones de revelado fotográfico con valores de  $\phi$  más pequeños.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SEBBA, F. ION FLOTATION. ELSEVIER (1962).
- [2] SEBBA, F. NATURE CONCENTRATION BY ION FLOTATION, 184, 1062 (1959)
- [3] BERNASCONI, P. ET. AL. BARIUM ION FLOTATION WITH SODIUM LAURYL SULFATE. I. MECHANISMES CONTROLLING THE EXTRACTION PROCESS, INT. J. MINER. PROCESS. 21, 25-44 (1987).
- [4] WILSON AND CLARKE, A.N., AND D.J. FOAM FLOTATION THEORY AND APPLICATIONS CHEMICAL INDUSTRIES, 11, CAP. 1 Y 2. MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK (1983).
- [5] LEMLICH, R. ADSORTIVE BULDDLE SEPARATION METHODS. FOAM FRACTIONATION AND ALLIED TECHNIQUES. IND. ENG. CHEM. 60 (10).16-29 (1968).
- [6] CARDOZA R.L. AND DE JOUNGHE, P. NATURE. 199, 687 (1963)
- [7] DAVIS B.M., AND SEBBA F. J. APPL. CHEM. 7,40 (1966)
- [8] DAVIS B.M., AND SEBBA F. J. APPL. CHEM. 17, 41 (1967)
- [9] QUIMICA INORGANICA AVANZADA. COTTON A. F. AND WILKINSON G, F.R.S. Ed. LIMUSA, PAGES. 1074-1082. MEXICO (1980).
- [10] TRATADO DE QUIMICA INORGANICA. HOLLEMAN, A. F. Ed. PROVENZA, PAGES. 349-356. BARCELONA (1924).
- [10a] RANGLES, J. E. B. J. CHEM. SOC., 602 (1941).
- [10b] HELMHOLZ, L. Y LEVINE, R. J. AM. CHEM. SOC., 64, 354 (1942).
- [10c] DONOHUE, J. Y HELMHOLZ, L. J. AM. CHEM. SOC., 66, 295 (1944).
- [10d] BODLÄNDER, G. Y STORBECK, O. Z. ANOR. CHEM., 31 [1] 458 (1902).
- [10e] BAILAR, J. C. Jr. J. CHEM. EDUCATION, 21, 523 (1944).
- [11] JAMES, T.H.; HIGGIN, G.C. FUNDAMENTALS OF PHOTOGRAPHIC THEORY. MORGON AND MORGON, N.Y. PAG. 42-82, 84-184 (1960).
- [12] MESS, C.E.; JAMES T.H. THE TEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS. THE McMILLAN COMPANY, N.Y. 3a. Ed. PAGES.7-9, 399-404 (1966).

- [13] HIRSCH, H. ; BRUMPTON, E.R.; MEWMAN, G.A. THE SOLUBILITY OF THE SILVER HALIDES IN AMMONIUM THIOSULFATE. 14, 103 (1966).
- [14] PROCESSING CHEMICALS AND FORMULAS FOR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHIC. EASTMAN KODAK Co. PUBLICACION No.J-1. 1966.
- [15] JEAN, A. *KEM. IND.* 14, 321-4 (1965).
- [17] POOL, S. A. PAT. N° 2,307,175. ESTADOS UNIDOS (1950).
- [18] FARBER, E. PAT. N° 2,503,104. ESTADOS UNIDOS (1950).
- [18a] WILLBANKS, O. L. RECLAIMING SILVER FROM AgCl RESIDUES. *J. CHEM. ED.* 30, 347 (1953).
- [19] EXPERIMENTACION PRACTICA EN EL GRUPO DE DESARROLLO DE LA DIVISION. FILM. TESTING. EASTMAN KODAK Co. CONFIDENCIAL.
- [20] BRAUN, D. F. PAT. N° 215,832. AUSTRALIA (1958).
- [21] ITTRICH, G. PAT. N° 1,006,715. ALEMANIA (1957).
- [23] HAMPEL, C. A. THE ENCYCLOPEIA OF ELECTROCHEMISTRY. REINHOLD PUB. CO. 414-431 (1964).

## **APENDICE: FIGURAS**

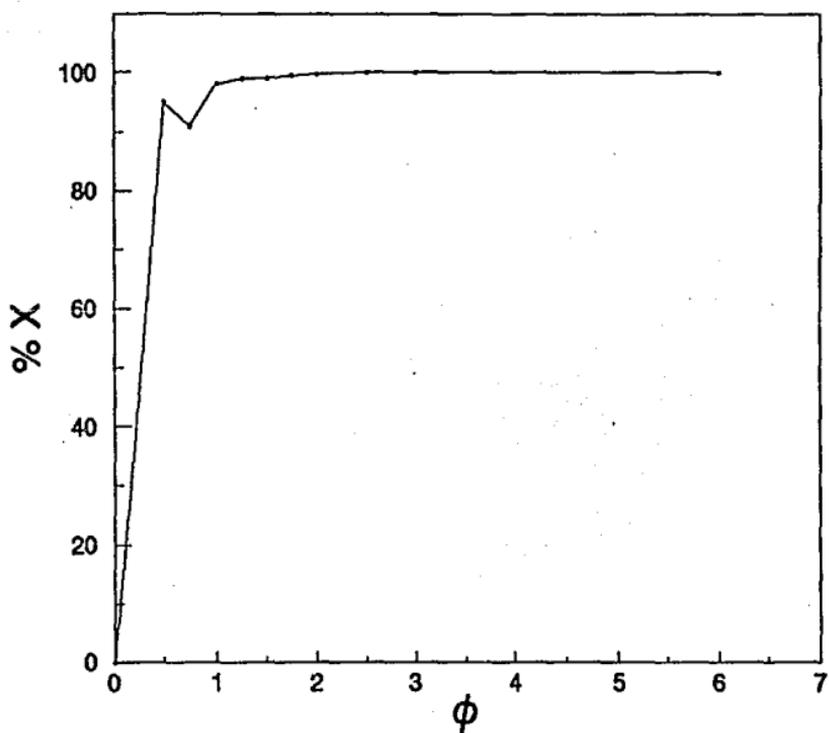


FIGURA 1. RENDIMIENTOS DE PRECIPITACION DE PLATA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$  M, pH NATURAL,  $T = 25^\circ$  C, 2 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

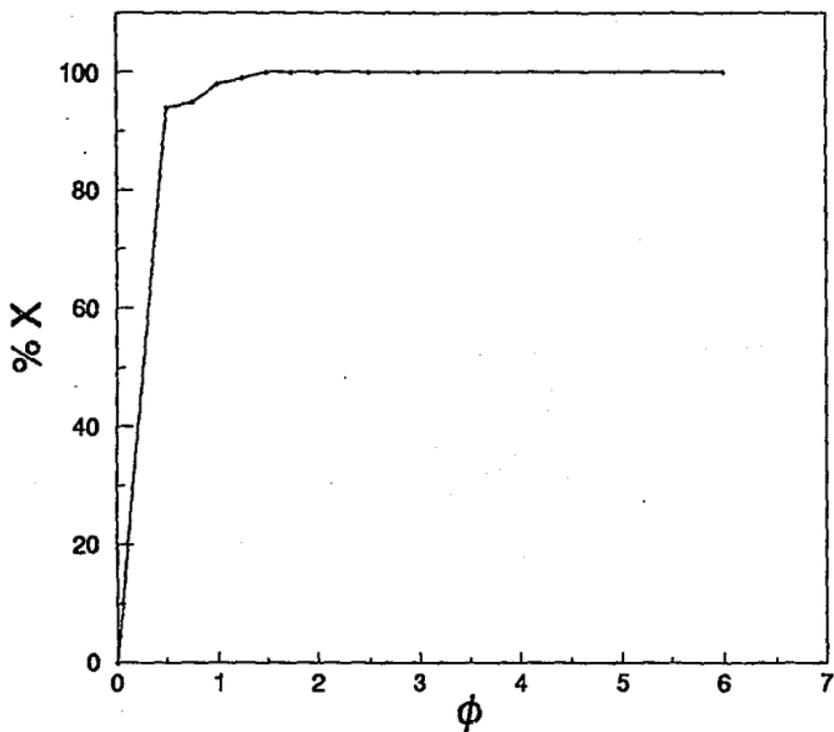


FIGURA 2. RENDIMIENTOS DE PRECIPITACION DE PLATA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH NATURAL,  $T = 25^\circ C$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

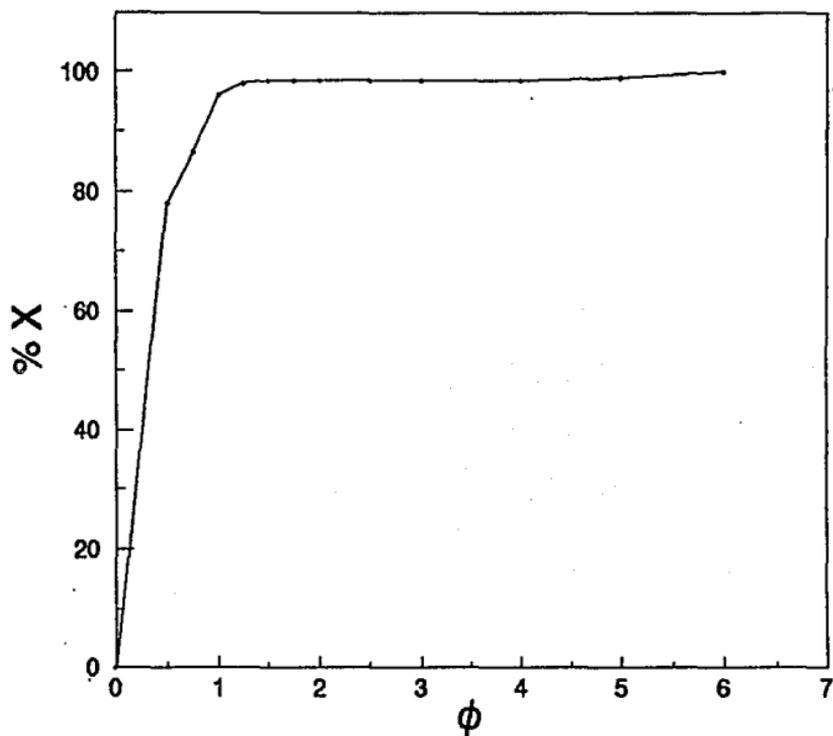


FIGURA 3. RENDIMIENTOS DE PRECIPITACION DE PLATA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH 3.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

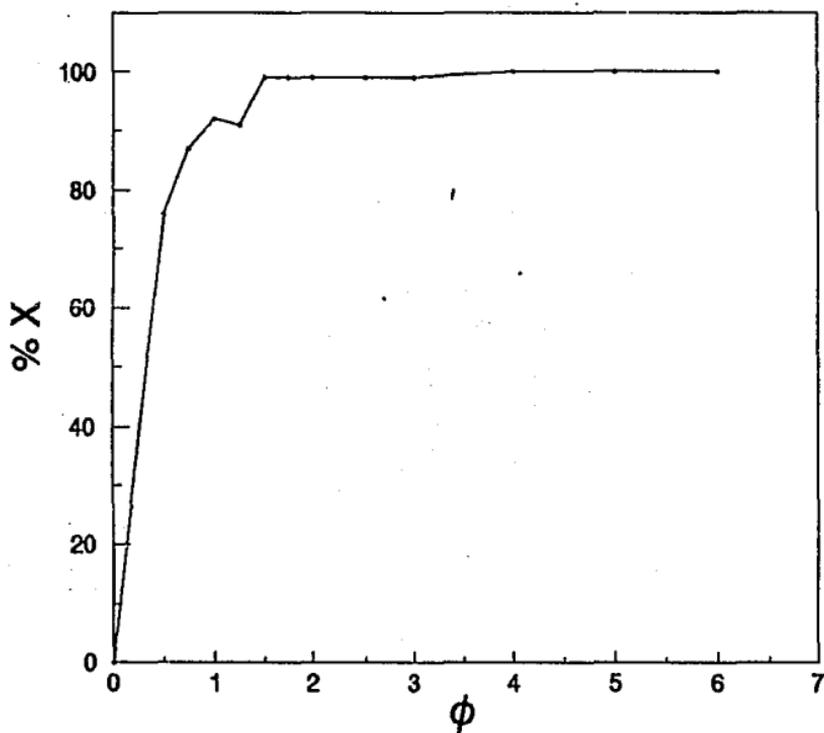


FIGURA 4. RENDIMIENTOS DE PRECIPITACION DE PLATA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH 10.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

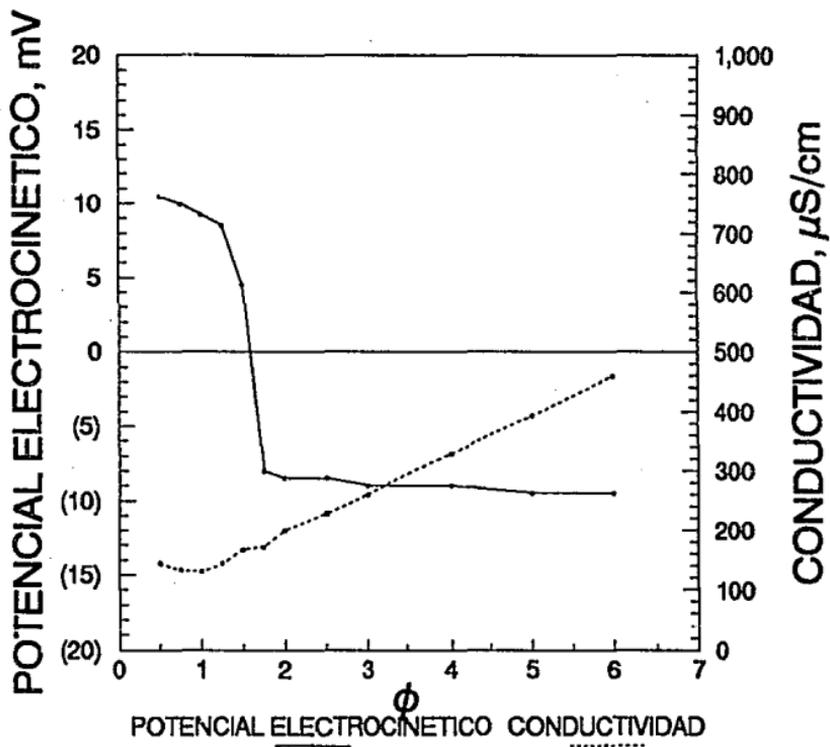


FIGURA 5. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROKINETICO DEL SISTEMA AgPDC.

$[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ , pH NATURAL,  $T = 25^\circ \text{C}$ , 2 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

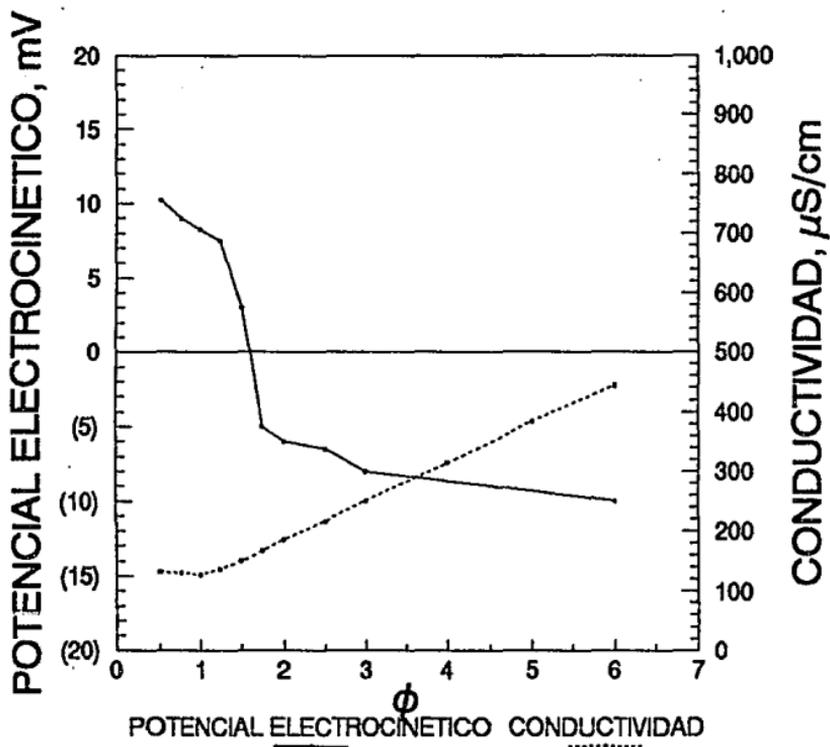


FIGURA 6. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROCINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ , pH NATURAL,  $T = 25^\circ \text{C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

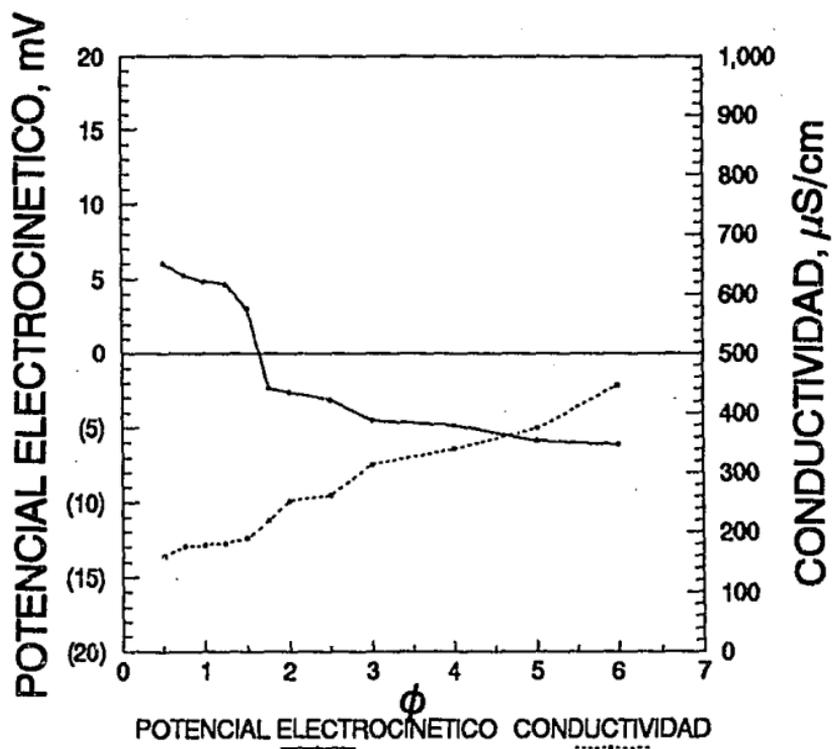


FIGURA 7. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROKINETICO DEL SISTEMA Ag/PDC EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ , pH 3.0,  $T = 25^\circ \text{C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

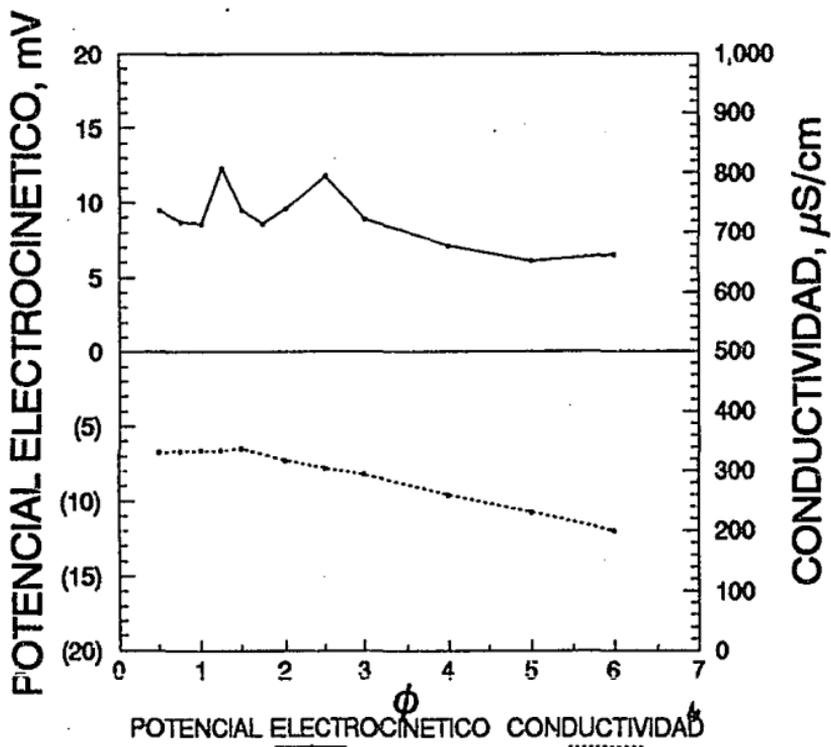


FIGURA 8. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROKINETICO DEL SISTEMA  $\text{AgPDC}$  EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ , pH 10.0,  $T = 25^\circ \text{C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

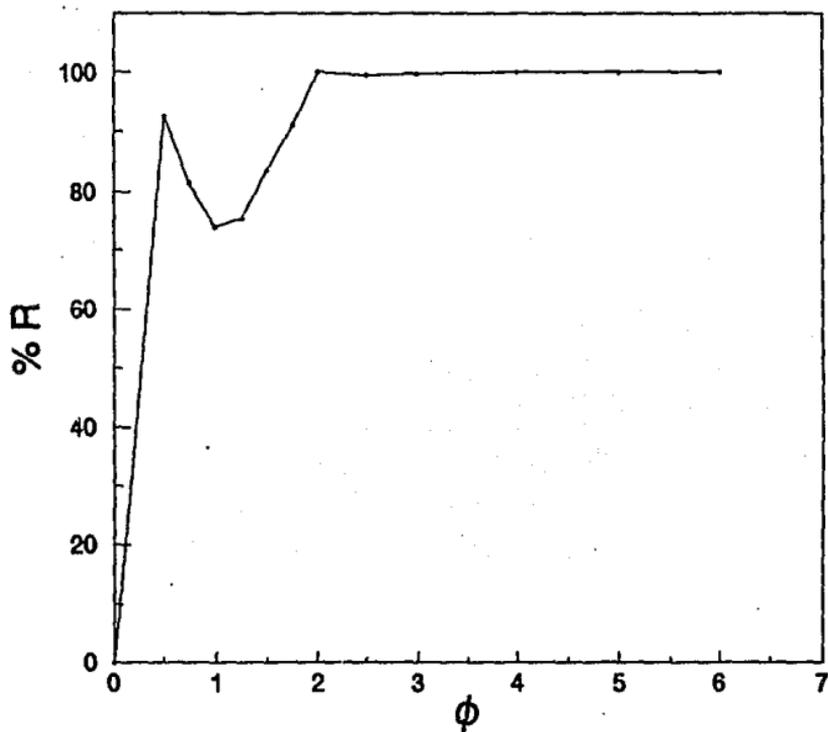


FIGURA 9. RENDIMIENTOS DE FLOTACION DEL AgPDC EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$  M,  $[LS^-] = 6.6 \times 10^{-4}$  M, pH NATURAL, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

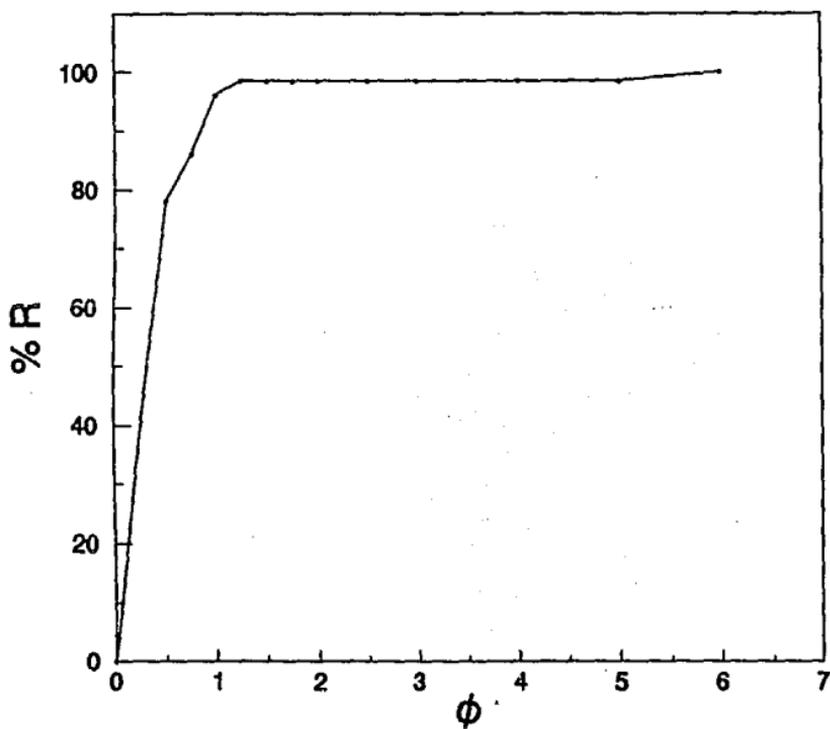


FIGURA 10. RENDIMIENTOS DE FLOTACION DEL AgPDC EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$  M,  $[LS^-] = 6.6 \times 10^{-4}$  M, pH 3.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

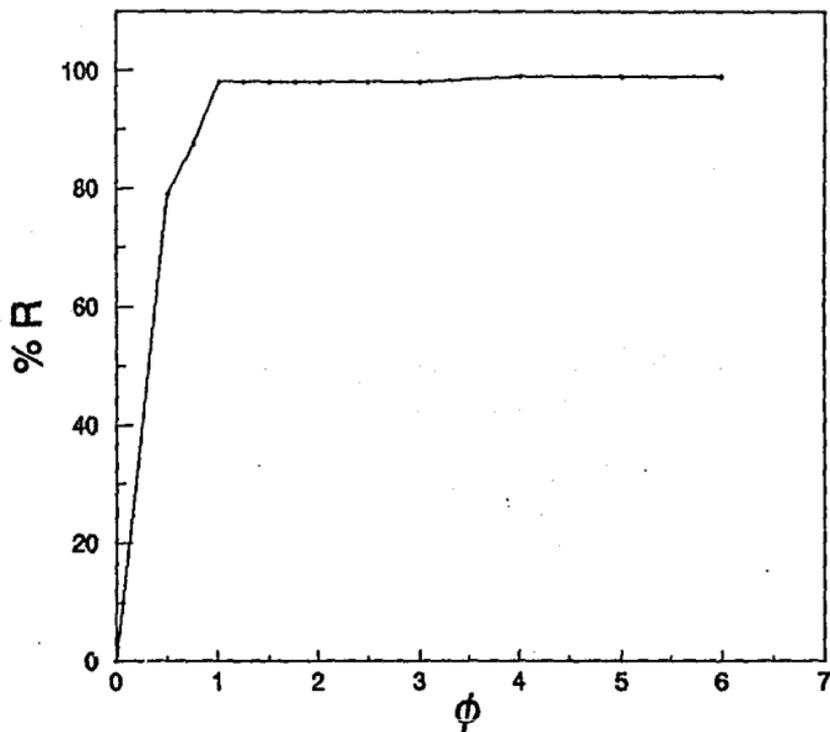


FIGURA 11. RENDIMIENTOS DE FLOTACION DEL AgPDC EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$  M,  $[LS] = 6.6 \times 10^{-4}$  M, pH 10.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

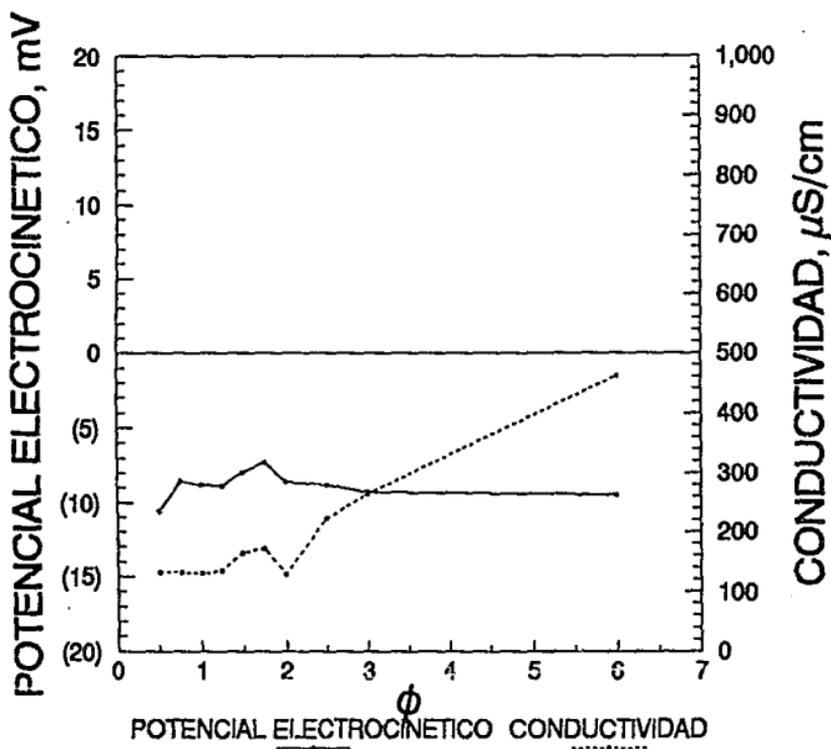


FIGURA 12. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROKINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{LS}^-] = 6.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH NATURAL,  $T = 25^\circ \text{ C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

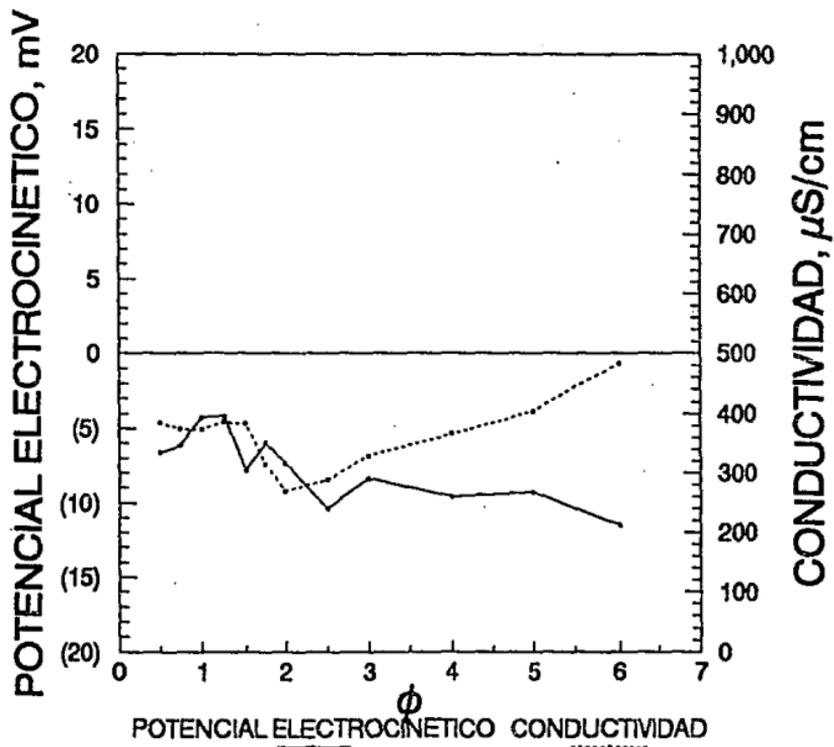


FIGURA 13. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROCINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{LS}] = 8.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 3.0,  $T = 250 \text{ C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

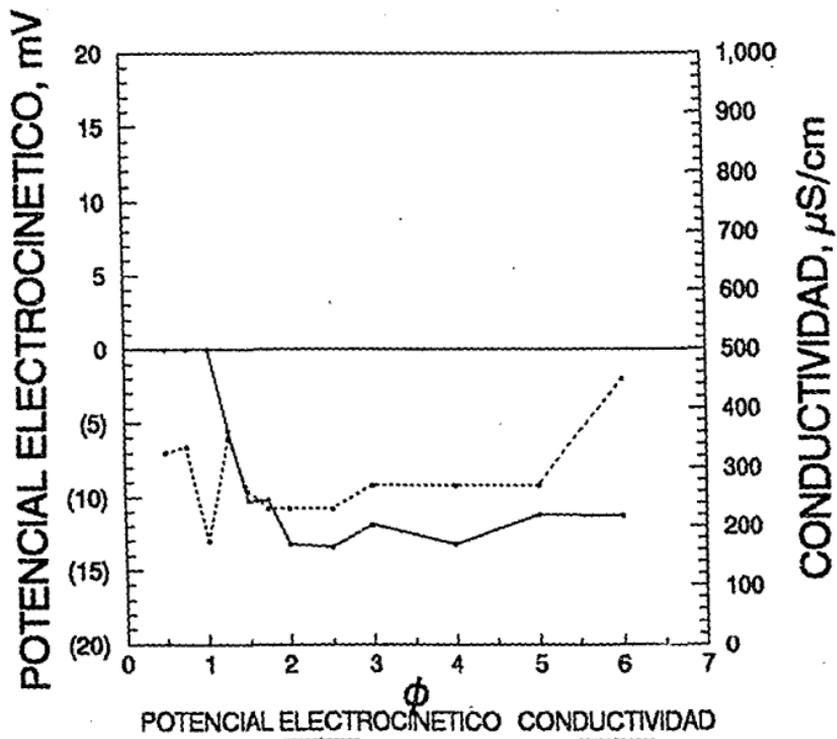


FIGURA 14. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROKINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{LS}] = 8.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 10.0,  $T = 25^\circ \text{ C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

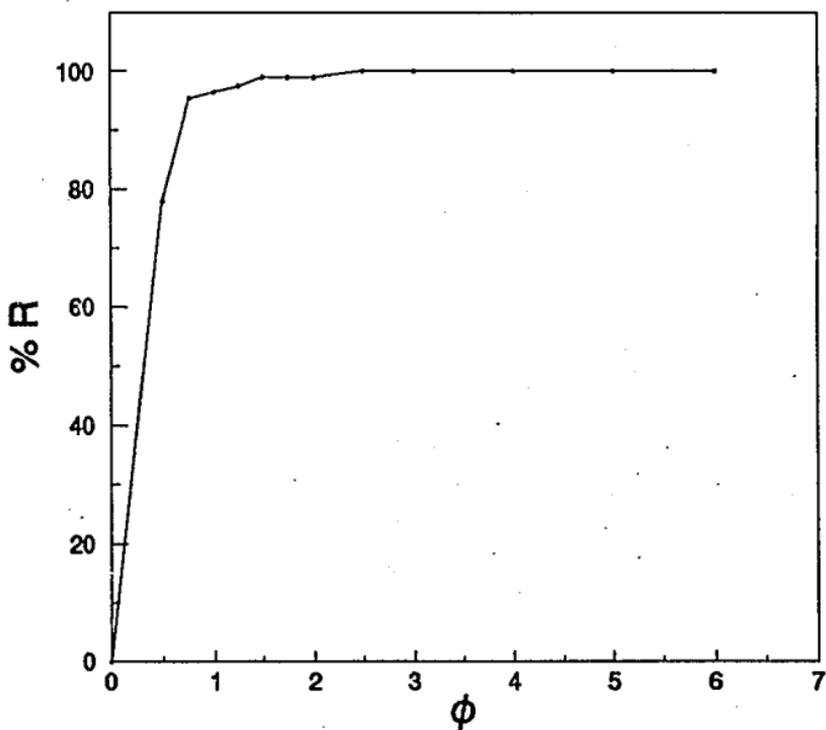


FIGURA 16. RENDIMIENTO DE FLOTACION DEL SISTEMA  $AgPDC$  EN PRESENCIA DE CLORURO DE DODECILPIRIDINIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[DP^+] = 6.6 \times 10^{-4} M$ , pH NATURAL,  $T = 25^\circ C$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

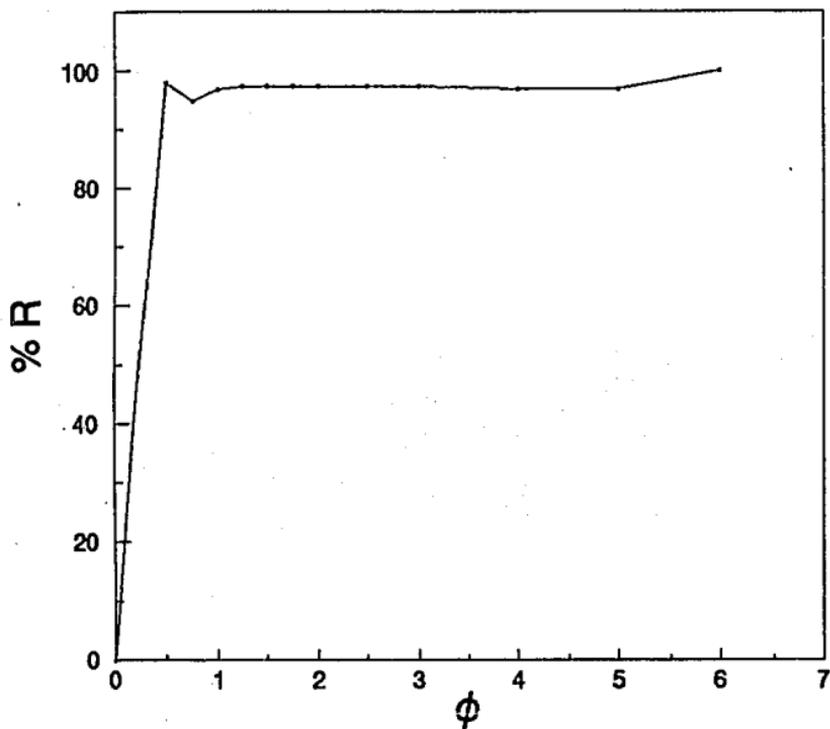


FIGURA 16. RENDIMIENTO DE FLOTACION DEL SISTEMA  $AgPDC$  EN PRESENCIA DE CLORURO DE DODECILPIRIDINIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$  M,  $[DP^+] = 6.6 \times 10^{-4}$  M, pH 3.0,  $T = 25^\circ$  C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

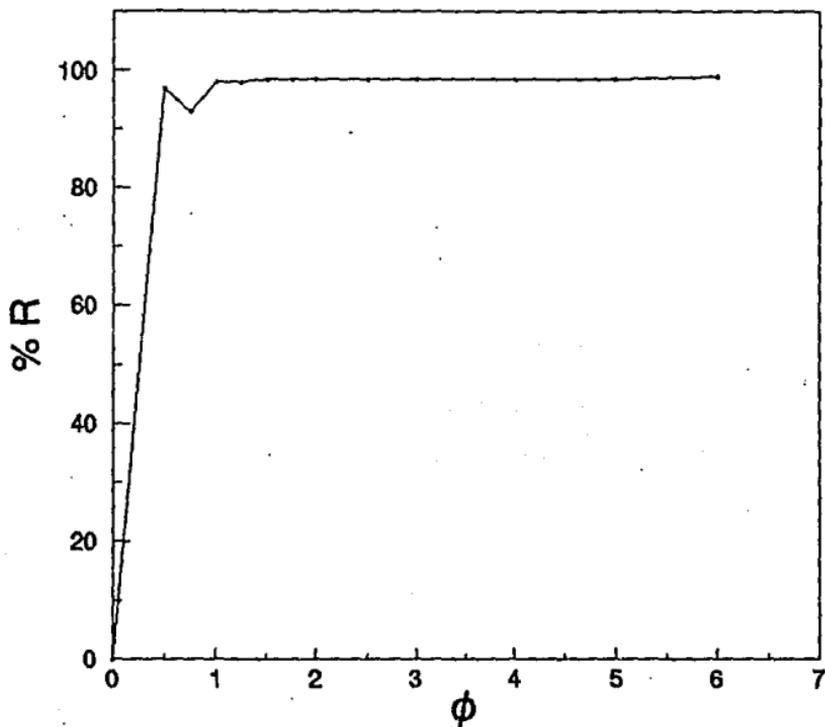


FIGURA 17. RENDIMIENTO DE FLOTACION DEL SISTEMA  $AgPDC$  EN PRESENCIA DE CLORURO DE DODECILPIRIDINIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[DP^+] = 8.8 \times 10^{-4} M$ , pH 10.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

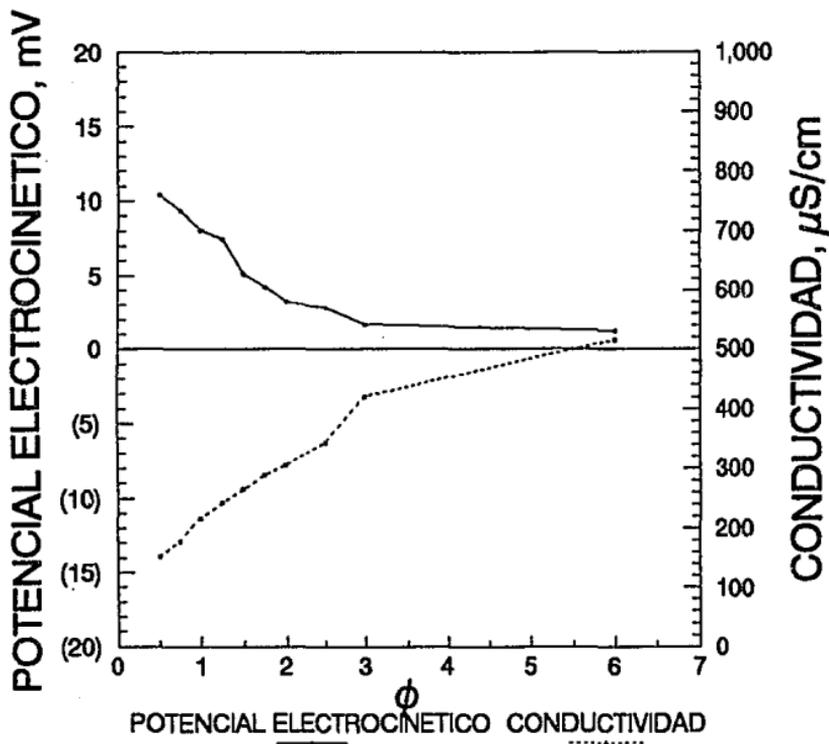


FIGURA 18. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROKINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN PRESENCIA DE CLORURO DE DODECILPIRIDINIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{DP}^+] = 6.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH NATURAL,  $T = 25^\circ \text{ C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

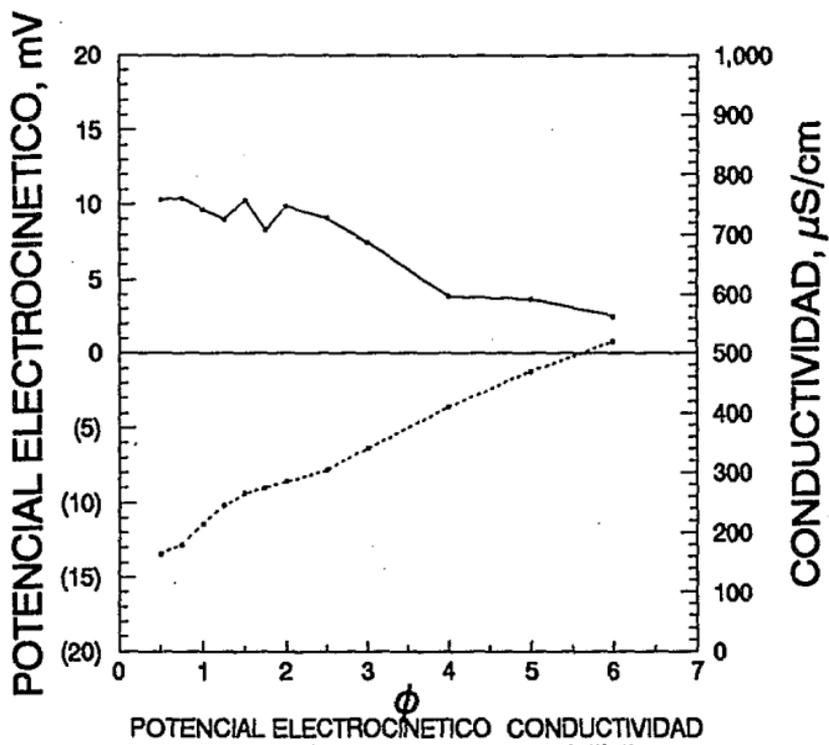


FIGURA 19. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROCINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN PRESENCIA DE CLORURO DE DODECILPIRIDINIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{DP}^+] = 6.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 3.0,  $T = 25^\circ \text{ C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

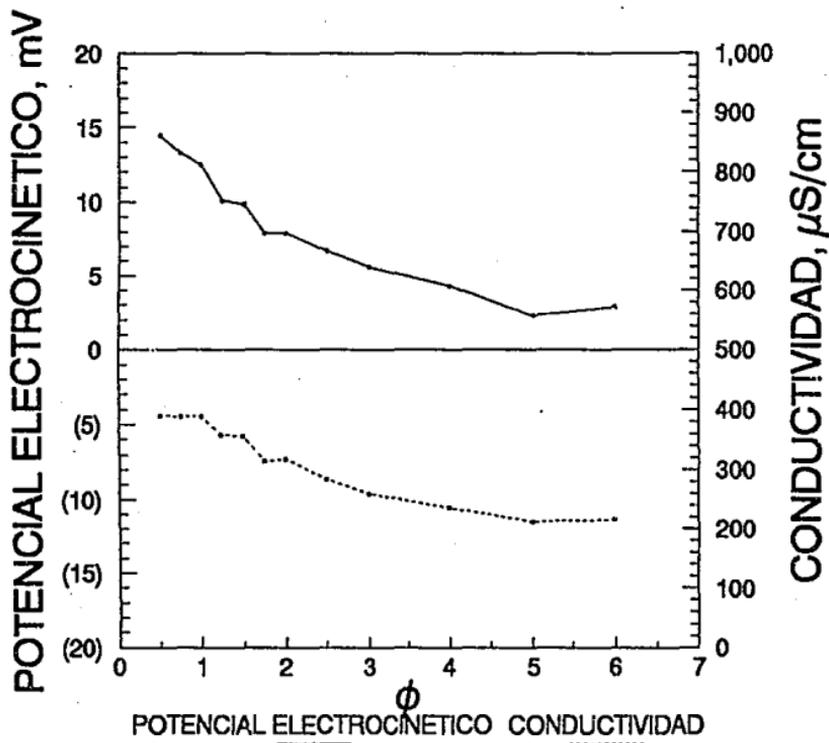


FIGURA 20. CONDUCTIVIDAD Y POTENCIAL ELECTROCINETICO DEL SISTEMA AgPDC EN PRESENCIA DE CLORURO DE DODECILPIRIDINIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{DP}^+] = 8.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 10.0,  $T = 25^\circ \text{ C}$ , 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

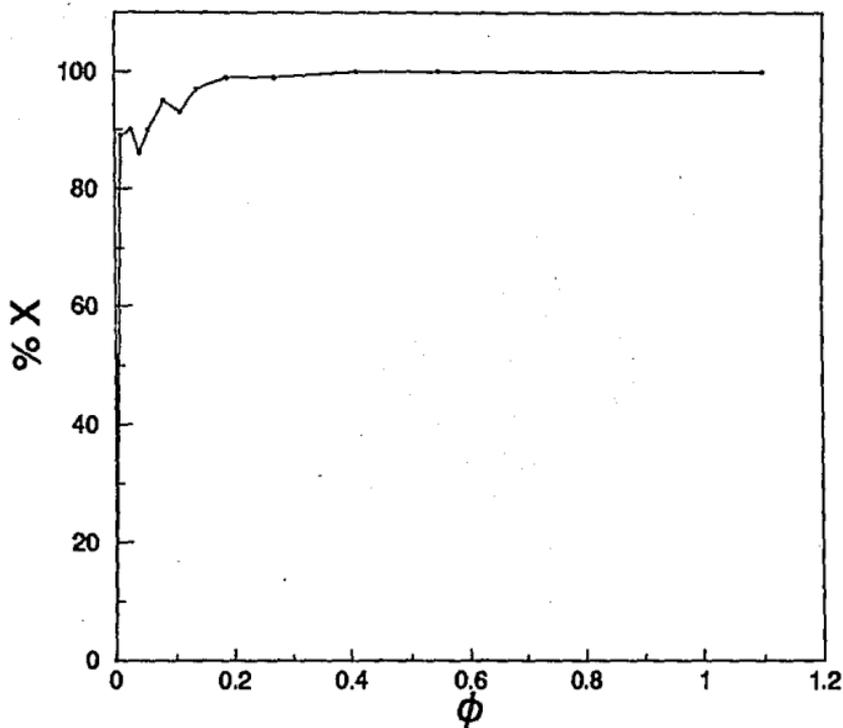


FIGURA 21. RENDIMIENTOS DE PRECIPITACION DE PLATA EN SOLUCION DE REVELADO AGOTADA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 3.8 \times 10^{-3} M$  (DILUCION 1:5), pH 7.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

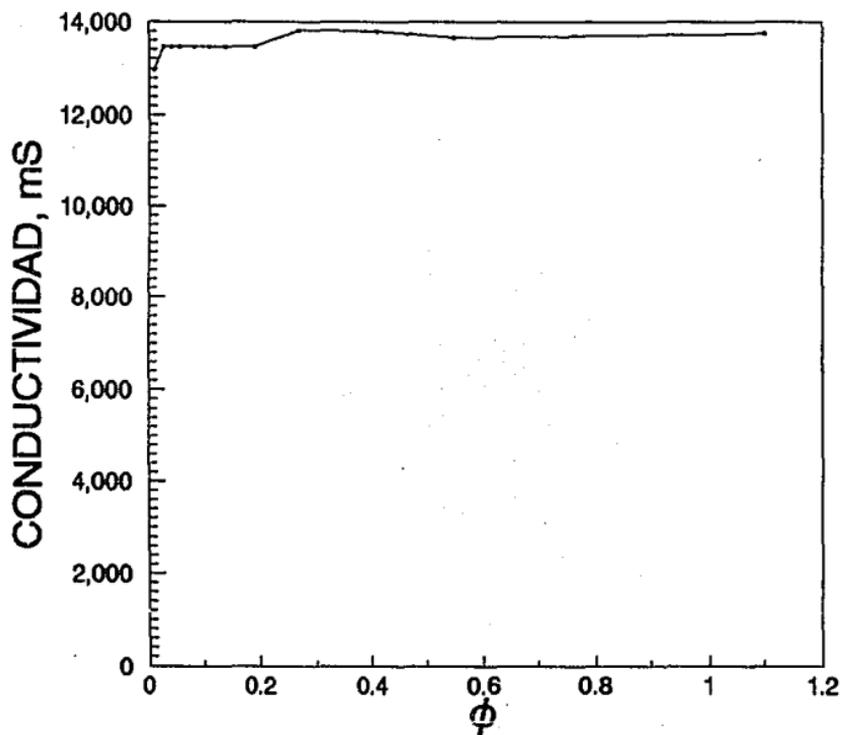


FIGURA 22. CONDUCTIVIDAD DEL SISTEMA AgPDC EN SOLUCION DE REVELADO AGOTADA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 3.6 \times 10^{-3}$  M (DILUCION 1:5), pH 7.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.

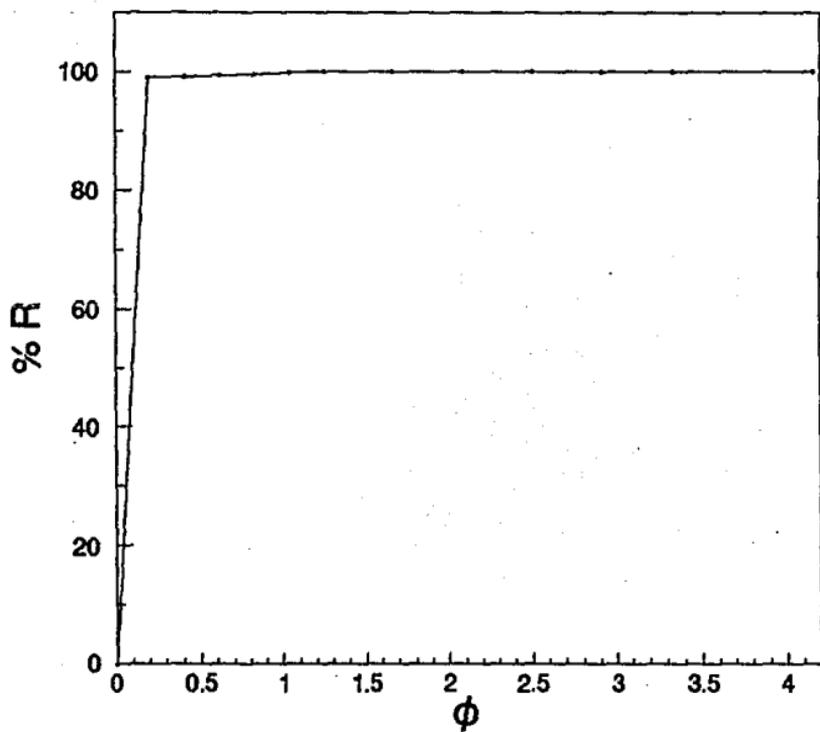


FIGURA 23. RENDIMIENTO DE FLOTACION EN SOLUCION DE REVELADO AGOTADA EN PRESENCIA DE LAURILSULFATO DE SODIO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE APDC.  $[Ag^+]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$  M (DILUCION 1:15),  $[LS^-] = 6.6 \times 10^{-4}$  M, pH 7.0, T = 25° C, 24 HORAS DE CONDICIONAMIENTO.