

120
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**MODIFICACION DE LOS PROCESOS DE UNA
MICROINDUSTRIA QUE RECUPERA PLATA
DE LOS DESECHOS FOTOGRAFICOS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
ISABEL OLIVARES BECERRIL



267436



**FACULTAD DE
QUIMICA
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

**EXAMENES PROFESIONALES 998
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Prof. MARTINEZ MONTES JORGE TRINIDAD

VOCAL Prof. MARAMBIO DENNETT EDUARDO

SECRETARIO Prof. PEREZ CAMACHO RICARDO

1er. SUPLENTE Prof. MONTIEL MALDONADO CELESTINO

2do. SUPLENTE Prof. CARRANCO PEREZ ANA ISABEL


SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEFORX, S. DE R.L. M.L

SUSTENTANTE:


ISABEL OLIVARES BECERRIL

ASESOR DEL TEMA:


ING. RICARDO PEREZ CAMACHO

ESTA TESIS LA DEDICO CON TODO MI CARIÑO A:

MIS PADRES

CRUZ OLIVARES JUAREZ Y BLASA BECERRIL JIMENEZ

A QUIENES CON TODO RESPETO Y ADMIRACION LES AGRADEZCO TODOS SUS ESFUERZOS Y SACRIFICIOS QUE REALIZARON PARA LOGRAR SUPERARME PROFESIONALMENTE.

MIS HERMANOS

MA. ELENA, LUIS, ANDRES, VICTOR Y RAUL

POR SUS CONSEJOS, Y EL APOYO INCONDICIONAL QUE ME BRINDARON CUANDO LO HE NECESITADO

MI ESPOSO E HIJO:

**ANTONIO VELAZQUEZ JIMENEZ Y ANTONIO VELAZQUEZ
OLIVARES**

**POR SU COMPRESION Y APOYO DURANTE EL TIEMPO QUE DEDIQUE A ESTE TRABAJO Y DESCUIDE EL HOGAR.
ATI HIJO, TE DEDICO ESTE TRABAJO DE TESIS CON EL FIN DE QUE SEA UNA META EN TU VIDA**

MIS AMIGAS

LILIA TELLEZ GIRON, SILVIA NEYDAR Y TERE ARCE

COMPAÑERAS DE ESTUDIOS QUE JUNTAS HEMOS COMPARTIDO
GRANDES MOMENTOS DE CONVIVENCIA DURANTE NUESTRO
TRAYECTO POR LA SUPERACION

MI ASESOR Y JURADO

POR EL APOYO Y TIEMPO DEDICADO EN LA SUPERVISION Y
REVISION DE ESTE TRABAJO

LA FACULTAD DE QUIMICA Y SUS PROFESORES(AS)

YA QUE GRACIAS A LOS CONOCIMIENTOS ADQUIRIDOS HE
LOGRADO SUPERARME PROFESIONALMENTE

I N D I C E

CAPITULO	1.	Introducción	1
CAPITULO	2.	Antecedentes	4
	2.1	Generalidades sobre la plata	4
		2.1.1 estado natural, propiedades químicas y físicas de la plata	
		2.1.2 producción usos y cotización de la plata	
		2.1.3 efectos de la plata en la salud	
	2.2	Información técnica	8
		2.2.1 proceso fotográfico	
		2.2.2 desechos con plata del proceso fotográfico	
		2.2.3 procesos de recuperación de plata del fijador agotado	
		2.2.4 procesos de recuperación de plata de las placas de rayos X y artes gráficas	
	2.3	Descripción de la empresa en estudio	21
		2.3.1 actividad principal de la empresa	
		2.3.2 características de los desechos tratados	
		2.3.3 características de las materias primas empleadas	
		2.3.4 efluentes generados por la actividad de la empresa	
	2.4	Aspectos de la legislación ambiental vigente	23
CAPITULO	3.	Descripción de procesos	25
	3.1	Recuperación de plata a partir de fijador agotado (método electrolítico)	27
	3.2	Lavado de película de rayos X y artes gráficas	29
	3.3	Refinación de plata	31
	3.4	Características de descarga de aguas residuales	34
CAPITULO	4.	Modificaciones efectuadas	37
	4.1	Recuperación de plata a partir de fijador agotado (método electrolítico)	37
		4.1.1 problemas detectados en la realización del proceso	
		4.1.2 adecuaciones realizadas	
		4.1.3 características del proceso modificado	
	4.2	Lavado de película de rayos X y artes gráficas	42
		4.2.1 problemas detectados en la realización del proceso	
		4.2.2 adecuaciones realizadas	
		4.2.3 características del proceso modificado	

	4.3	Refinación de plata	46
	4.3.1	problemas detectados en la realización del proceso	
	4.3.2	modificaciones realizadas	
	4.4	Características de descarga de aguas residuales después de las modificaciones	54
CAPITULO	5.	Resumen	55
	5.1	Recuperación de plata a partir de fijador agotado (método electrolítico)	55
	5.1.1	comparación del método anterior con el actual	
	5.1.2	justificación de las modificaciones	
	5.2	Lavado de película de rayos X y artes gráficas	57
	5.2.1	comparación del método anterior con el actual	
	5.2.2	justificación de las modificaciones	
	5.3	Refinación de plata	59
	5.3.1	comparación del método anterior con el actual	
	5.3.2	justificación de las modificaciones	
	5.4	Conclusiones	60
CAPITULO	6.	Bibliografía	61

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La técnica de la fotografía a base de capas gelatinosas de bromuro de plata, sensibles a la luz, descubierta por el médico inglés Richard Leach Maddox en 1871, revolucionó a su época tanto como ahora lo ha hecho la industria de la computación. A pesar del éxito de las nuevas tecnologías como la fotografía digital, se continúa utilizando películas fotográficas, y disoluciones fijadoras; especialmente en los países no desarrollados, por ser más baratas y accesibles. Su influencia ha sido y sigue siendo decisiva para áreas tan diferentes como la educación, la publicidad o la ciencia: "una fotografía dice más que mil palabras"- (27).. Las imágenes forman parte vital de la vida cotidiana, como por ejemplo en las áreas de salud, (rayos X), artes gráficas (fotoacabado comercial, tipografía), industria filmica (revelado de película), sistemas de información (microfilmación de documentos), ciencia y tecnología (videos, fotografías aéreas, difracción y fluorescencia de rayos X), y en la propia vida familiar en donde la fotografía permite guardar imágenes de los seres queridos.

Para obtener una fotografía, imagen o documento se requieren realizar varias operaciones (revelado, fijado, lavado y secado), y como cualquier proceso industrial no cerrado genera desechos, básicamente aguas residuales y una pequeña proporción de residuos sólidos.

La película virgen utilizada en los sectores de la industria fotográfica, se fabrica con haluros de plata que mediante aplicación de luz se reducen a plata metálica, permitiendo la formación de imágenes latentes (20). Para lograr que las imágenes latentes sean visibles se utilizan sustancias químicas (revelador, fijador y fijador-blanqueador). que después de usarse se desechan al drenaje sin tratamiento previo, por lo que contaminan el medio. Entre las diferentes sustancias peligrosas, la plata iónica se encuentra en mayor concentración en el fijador. Comparando con otras aguas de desecho industrial, los efluentes descargados por procesos fotográficos son relativamente bajos en volumen y, generalmente, no afectan el

funcionamiento de los sistemas de tratamiento biológico, además de que la concentración de plata iónica que contiene el fijador disminuye al mezclarse con los otros efluentes del proceso y otras fuentes de descarga, pero la dilución de un efluente no es la disolución de la contaminación, por esta razón es importante la recuperación de plata de las disoluciones fijadoras, ya que es un recurso natural no renovable y en solución se considera tóxica, esto puede llevarse a cabo por una variedad de métodos (14).

Las placas de rayos X y artes gráficas forman residuos sólidos que contienen plata metálica formando la imagen. Debido al valor de plata en el mercado se han instrumentado diferentes procesos para su recuperación. El más antiguo es la incineración que se ha dejado de utilizar ya que genera emisiones a la atmósfera. Actualmente se utiliza el proceso biotecnológico que utiliza enzimas para recuperar la plata y los plásticos (PET); además de poder reciclar el agua de lavado.

En los últimos años el uso de haluros de plata para la fabricación de película se ha logrado disminuir, por lo tanto, la concentración de plata iónica en las soluciones fijadoras es mucho menor que antes. Sin embargo, todavía su recuperación es una práctica rentable y que contribuye a disminuir la contaminación ambiental, pues la plata es un elemento tóxico cuya presencia es considerada como peligrosa por la legislación ambiental vigente. Dependiendo del método de recuperación se puede lograr un mejor aprovechamiento de las sustancias químicas que componen el baño fijador, y una reducción de costos (13).

Actualmente, no se puede dejar de considerar que se ha llegado a una situación tal, que la mejor solución ecológica, conforma también la mejor solución económica (21). El mejoramiento de la eficacia y eficiencia de los procesos permite minimizar los desechos, aumentar la productividad, mejorar las relaciones con la comunidad y, sobre todo, cumplir con la legislación ambiental vigente, asegurando la supervivencia en un mercado abierto por el Tratado de Libre Comercio a una fuerte competencia comercial, en la cual los factores de control ambiental son importantes.

Con el objeto de recuperar la plata de estos desechos, se estableció en 1970 una microindustria la cual recuperaba la plata del fijador agotado. En 1977 aumentó su capacidad y empezó a tratar también las películas de desecho procedentes de los gabinetes de rayos X y de la industria de artes gráficas, con lo cual aumentó la cantidad de plata recuperada. Su operación redujo los niveles de plata en las descargas del sector fotográfico pero a su vez generó otros efluentes con contaminantes diferentes, procedentes de sus propios procesos.

La empresa consciente de los altos niveles de contaminación del agua a nivel nacional y de los problemas que los elementos tóxicos generan en el ambiente y en la salud humana, consideró esencial adecuar sus procesos de recuperación de plata para minimizar sus afectaciones sobre el medio. En consecuencia, solicitó un estudio al respecto, el cual conforma el tema de esta tesis, cuyos principales objetivos son:

- **umentar la eficiencia del proceso de recuperación de plata**
- **proponer un manejo adecuado de los efluentes para reducir el impacto sobre el ambiente, tomando en cuenta las tecnologías disponibles, la capacidad de inversión y las características propias de la microindustria.**

para lo cual, se determinó realizar las siguientes metas y actividades:

- **determinar la composición de las descargas generales de la empresa**
- **evaluar las operaciones de cada proceso, determinando la cantidad y calidad de las descargas de aguas residuales**
- **seleccionar las operaciones posibles de mejorar con el objeto de minimizar las descargas de aguas residuales**
- **realizar las modificaciones pertinentes de las operaciones para efficientar cada proceso**
- **evaluar la calidad de las descargas en los procesos modificados**

Una de las principales razones que la empresa consideró de suma importancia para modificar sus procesos es el cumplimiento de la normatividad vigente ya que actualmente esto es lo que hace que una empresa sea competente además de ser necesario para obtener documentos como el registro de aguas residuales, autorizaciones para el reciclaje de residuos peligrosos, etc. , por este motivo se involucrara el tema ecológico en este trabajo de tesis.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 GENERALIDADES SOBRE LA PLATA

2.1.1 estado natural, propiedades químicas y físicas de la plata

La plata se encuentra en la naturaleza combinada con otros elementos en forma de minerales como: argentita, Ag_2S ; pirargirita, Ag_2SbS_2 y cerargirita, AgCl . El primer mineral es el más abundante y de acuerdo al anuario de la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal (8), el más importante desde el punto de vista económico del país.

La plata (metal blanco) tiene una densidad de 10.5 g/cm^3 , punto de fusión de 961°C , es maleable y dúctil. Expuesta al aire puro permanece inalterada, pero se ennegrece en presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) u otros compuestos de azufre, debido a la formación de sulfuro de plata (Ag_2S). El mejor disolvente para la plata es el ácido nítrico. El ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico diluidos no tienen acción sobre el metal, pero el sulfúrico concentrado caliente lo disuelve fácilmente con formación de sulfato y desprendimiento de SO_2 , la acción de éste ácido se utiliza con frecuencia para extraer la plata de sus aleaciones con oro y platino. Los álcalis cáusticos no tienen acción sobre la plata (23).

El óxido más importante de la plata es el Ag_2O ; de color negro pardusco y muy poco soluble en agua. De las sales comunes de plata, el nitrato y el fluoruro, son fácilmente solubles en agua. El acetato, clorato, nitrito y sulfato son moderadamente solubles. Todas las demás son escasamente solubles. Las sales de plata son todas blancas o incoloras, con las excepciones notables de: bromuro (amarillo pálido), ioduro, arsenito y fosfato (amarillo), sulfuro (negro), cromato (rojo), arseniato (pardo rojizo), ferricianuro (naranja).

2.1.2 producción, usos y cotización de la plata

El mineral con plata es extraído de los tiros de las minas en forma de cloruros o sulfuros (fragmentos de piedra o tierra). La plata se encuentra en bajas concentraciones asociada a otros minerales, como el plomo, zinc, cobre, oro, níquel y cobalto; por lo que se extrae como subproducto al igual que otros elementos de baja concentración con valor comercial, como es el oro.

El mineral, una vez quebrado y desintegrado, se concentra mediante tratamientos de flotación y cianuración, para obtener así un polvo negro llamado "concentrado"; que contiene aproximadamente 50% de plata. Este polvo se envía a la refinera para ser tratado químicamente hasta obtener su forma más pura (0.999) que, finalmente, se funde para preparar barras o lingotes (17).

Su maleabilidad y su ductilidad permiten que la plata se pueda martillar en láminas excepcionalmente delgadas (un milésimo de pulgada) y también se puede estirar en alambre tan fino como un cabello humano, además es muy apreciado como un metal precioso. Estas propiedades hacen que se aplique en diversos campos de la ciencia y de la industria, por ejemplo en joyería, orfebrería, la construcción de aparatos científicos, conexiones eléctricas, fotografía, medicina, mecánica, plumas y lapiceros, colores para porcelana y como reactivo químico para diferentes procesos (8).

México es uno de los principales productores de plata a nivel mundial. Los estados productores de plata más importantes son Zacatecas, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Sonora y San Luis Potosí. La producción de este metal no ha variado en los últimos años como se muestra en la tabla 1, mientras que por el gran número de usos de los mismos en diferentes áreas (2-12), la demanda de productos terminados de plata ha aumentado. Este hecho ha causado que por primera vez se hayan importado objetos fabricados con plata.

TABLA 1 PRODUCCIÓN DE PLATA (1983-1997 *).

AÑO	PRODUCCIÓN (kg)
1983	1,910,839.00
1984	1,986,690.00
1985	2,152,959.00
1986	2,303,142.00
1987	2,414,954.00
1988	2,358,907.00
1989	2,306,091.00
1990	2,351,560.00
1991	2,223,647.00
1992	2,317,382.00
1993	2,415,805.00
1994	2,344,181.00
1995	2,495,522.00
1996	2,536,465.00
1997	2,701,329.00

* datos tomados de los anuarios estadísticos de la minería mexicana (1983-1993) y entrevistas personales con personal de la SECOFI MINAS.

En los últimos años la cotización de plata en el mercado internacional ha variado en forma importante. Hasta 1991 su precio había estado decreciendo (18), pero a partir de ese año se ha mentando, aunque en moneda nacional y como consecuencia de la devaluación el valor de este metal a aumentado considerablemente (figura 1).

2.1.3 efectos de la plata en la salud (26)

La plata como metal puro es inofensivo, pero en sus diferentes compuestos solubles se considera tóxico, aunque en los últimos años no ha habido informes sobre muertes relacionadas con la exposición a compuestos de este elemento. La dosis letal media de nitrato de plata es de 2 gramos, aunque ha habido recuperación después de la ingestión de dosis mayores. El nivel máximo permisible de exposición laboral CPT (Concentración Ponderada en el Tiempo), para plata en sus compuestos solubles es de 0.01 mg/m^3 , en un período de 8 horas, publicado en la Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1994, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo.

El nitrato de plata puede causar un efecto corrosivo local como lesiones corrosivas del aparato gastrointestinal y cambios degenerativos en los riñones e hígado. También produce lesiones en los ojos que pueden ser permanentes.

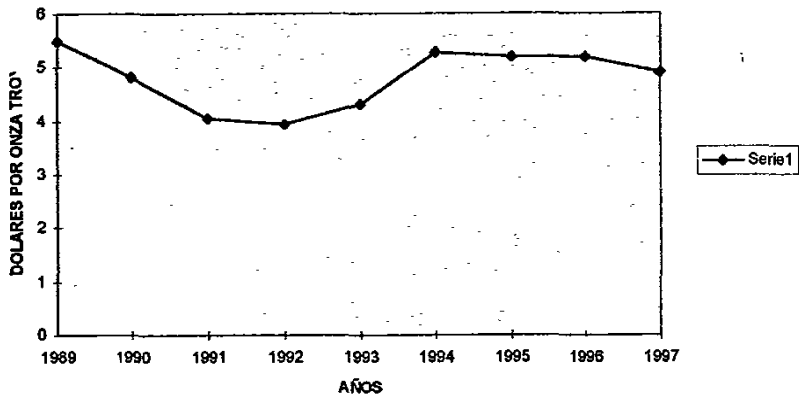
A continuación se describen los signos y síntomas de los diferentes grados de envenenamiento:

a) envenenamiento agudo (por ingestión de nitrato de plata): dolor y quemaduras en la boca, pigmentación negra de la piel y mucosas, faringe y abdomen; salivación, vómito de material negro, diarrea, anuria, colapso, choque, y muerte con estado convulsivo o estado de coma. Sin embargo existen aplicaciones medicas de este tipo de compuestos por ejemplo: el tratamiento con nitrato de plata para la quema de las verrugas.

b) envenenamiento crónico (por absorción de compuestos de plata sobre la piel y las mucosas): la absorción repetida o la ingestión de nitrato de plata causa argiria, una coloración negra azulosa permanente en la piel, conjuntiva y otras mucosas debida a la precipitación del ion plata por las proteínas de las capas epiteliales de la piel y los tejidos elásticos. Las manchas aparecen inicialmente en las áreas más expuestas a la luz, usualmente las conjuntivas. Si no se evita en forma inmediata el contacto de la sustancia tóxica con el sujeto, la coloración se extenderá por todo el cuerpo causando un grave daño ya que la pigmentación producida por la argiria es permanente.

El tratamiento consiste en ingerir en forma continua e inmediatamente después de la ingestión del nitrato de plata u otras sales solubles y por lo tanto tóxicas, una disolución de cloruro de sodio de 10 g/L para precipitar el ion plata. Cuando se logra intervenir a tiempo tratando al paciente en forma expedita, se aumenta la probabilidad de su recuperación.

FIGURA 1. COTIZACION DE PLATA EN EL MERCADO INTERNACIONAL
(1989-1997)



2.2 INFORMACIÓN TÉCNICA

2.2.1 proceso fotográfico

El término fotografía proviene de las raíces griegas *foto* y *grafis*, que significan pintar con luz. Esencialmente, así se forma la imagen, ya que la incidencia de luz produce un cambio químico en los cristales de haluros de plata fotosensitivos; formando una imagen latente (25). El proceso fotográfico incluye, generalmente, las siguientes operaciones (28):

- a) exposición del material sensible a la luz
- b) revelado del material expuesto para formar una imagen latente de plata
- c) fijación por disolución del haluro de plata para prevenir la reducción de la plata
- d) lavado de las películas, para eliminar las sustancias químicas provenientes de las disoluciones utilizadas en las dos operaciones anteriores y secado de las películas

a) exposición

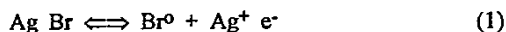
El material sensible a la luz es un haluro de plata (principalmente AgBr, con pequeñas cantidades de AgI y AgCl) en forma de cristales suspendidos en una capa de gelatina. A esta combinación se le conoce con el nombre de emulsión, la cual se soporta en una base de película plástica (PET) o papel (25). Esta película se expone a la luz para que la plata iónica (Ag^+) se transforme en plata metálica y forme una imagen denominada latente ya que por simple observación no es posible distinguirla. Hay una relación directa entre la cantidad de luz que recibe un cristal de haluro de plata y la cantidad de átomos de plata formados en el cristal.

Las reacciones químicas que forman la imagen latente se basan en la formación de átomos de plata por la reducción de los iones de plata. Puesto que el átomo de plata es más grande que el ion, la reducción ocurre preferentemente en la superficie de la emulsión o en imperfecciones internas. Diversos estudios realizados han establecido que los átomos de plata no son estables en los granos fotográficos ya que se oxidan y forman nuevamente iones plata. Las reacciones que ocurren durante la formación de la imagen latente descritas por Mitchell son las siguientes: el haluro de plata se descompone por la acción de los fotones de luz, en iones de plata, los cuales se reducen produciendo un átomo de plata (reacciones 1 y 2); éste se estabiliza por la absorción de otro ion de plata y genera un complejo cargado positivamente, el cual a su vez se reduce para formar una especie de plata más estable (reacción 3); ésta a su vez reacciona con otro ion, creciendo en el número en forma continua (reacción 4). Como las reacciones son reversibles, debe considerarse la

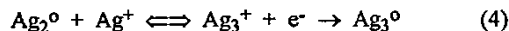
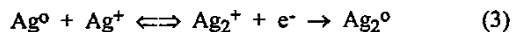
regresión de La imagen latente. Como ya se comentó, la imagen latente se forma mediante las reacciones 2, 3 y 4, mientras que las reacciones 1 y 5 representan los fenómenos opuestos que compiten con las anteriores ya que se forman haluros o las especies estables de plata se descomponen formando iones (19).

En forma simple las reacciones que ocurren son:

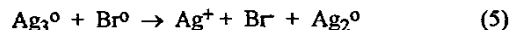
absorción de luz



recombinación



regresión

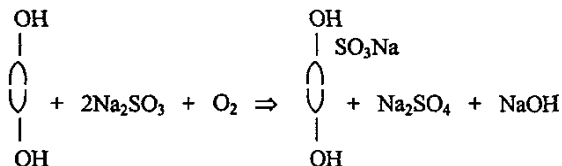


b) revelado

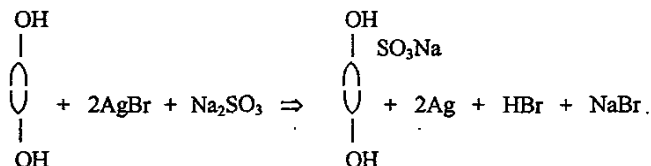
Después de la exposición, las películas se someten a un proceso de revelado que logra hacer visible la imagen latente formada. Esta operación se realiza introduciendo las películas en una disolución conteniendo un agente revelador que debe ser un agente reductor capaz de convertir la plata iónica en metálica. El agente revelador debe reducir a los cristales de haluro de plata expuestos a una velocidad substancialmente más grande que a los no expuestos logrando conformar la imagen virtual. No todos los agentes reductores cumplen con esta función, por ejemplo el estanita de sodio reduce indistintamente a los haluros de plata expuestos y no expuestos.

Uno de los agentes reductores y reveladores más efectivos y que normalmente se emplea es la hidroquinona en medio alcalino. LuValle ha obtenido evidencias de que la hidroquinona además de reducir al haluro de plata, cuando el sulfito está en exceso reacciona con el sulfito en una serie de etapas que terminan con la formación de

monosulfonato de hidroquinona. Este nuevo compuesto es un agente revelador más débil que la hidroquinona. El mecanismo de la formación del monosulfonato y la reducción de plata se representa por las siguientes reacciones (19):



ECUACIÓN GENERAL



c) fijado

Para lograr que la imagen sea permanente se requiere de una disolución fijadora que elimine los cristales de haluro de plata no expuestos a la luz, ya que la disolución reveladora convierte a los cristales de haluro de plata expuestos en plata metálica, pero a los no expuestos no los altera y con el tiempo éstos reaccionarían, haciendo borrosa la imagen.

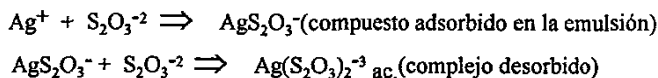
Los haluros de plata se disuelven en la disolución fijadora que contiene tiosulfato de sodio o amonio, un ácido débil y sulfito de sodio. El tiosulfato coordina a la plata disolviéndola, el ácido que generalmente es acético, neutraliza el exceso de disolución reveladora que ha sido arrastrada en la superficie de la película y el sulfito de sodio previene la descomposición del tiosulfato en medio ácido a sulfito ya que desplaza el equilibrio. En promedio durante la operación de fijado, la disolución de los haluros de plata genera una disolución agotada que, aproximadamente, contiene dos terceras partes del total de este elemento presente en películas blanco y negro (rayos X y artes gráficas).

La disolución del haluro de plata con el tiosulfato del fijador, da como resultado la formación del compuesto de coordinación argento-tiosulfato. Se ha establecido que este compuesto se encuentra, principalmente, en tres formas (16):

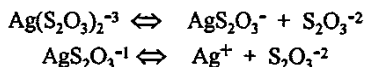
- AgS_2O_3^- ,
- $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$,
- $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$

En una primera etapa denominada de fijación, la sal de plata y el tiosulfato forman el compuesto $\text{Na}(\text{AgS}_2\text{O}_3)$. La reacción ocurre en la superficie del cristal haluro de plata presente en la emulsión sólida que cubre la placa fotográfica en la cual el tiosulfato es inmediatamente adsorbido.

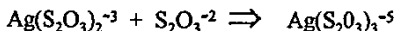
El compuesto formado es insoluble, sin embargo inmediatamente reacciona con otra molécula de tiosulfato formando un compuesto muy soluble y estable $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Esta especie es desorbida de la superficie sólida (emulsión) y pasa a la solución. A continuación se muestran las reacciones de fijación:



Una vez en solución, el $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$ ac. se disocia parcialmente de acuerdo a la constante de equilibrio en $\text{AgS}_2\text{O}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ y el complejo de plata a su vez en iones plata y tiosulfato. Este paso se conoce como disociación y las reacciones que ocurren son:



De acuerdo a las concentraciones de los reactivos puede llevarse a cabo otra reacción entre este último compuesto y otro ion tiosulfato para formar el $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ que es un compuesto aún más estable y soluble. Esta última reacción se conoce como de posfijación. Este último compuesto es



Mediante la adición constante de fijador nuevo (refuerzo) y la recuperación electrolítica de la plata se puede aumentar considerablemente la vida útil del fijador, pues se logra mantener las concentraciones de plata y de los componentes del fijador dentro de los límites requeridos por el proceso.

d) lavado y secado

El lavado se realiza con el objeto de eliminar los residuos de la película que pueden manchar e interferir en la claridad de la imagen; y como última operación se seca la placa utilizando una corriente de aire caliente.

2.2.2 desechos con plata del proceso fotográfico

Los procesos antes descritos generan desechos líquidos y sólidos, cuyas tres fuentes principales se describen a continuación (1):

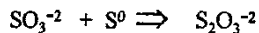
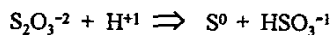
- El rebosadero de la disolución fijadora o fijador-blanqueador contiene del 60% al 90% de la plata transferida de los productos fotográficos a la disolución.
- La emulsión de las películas fotográficas que retiene del 20% al 25% de la plata que forma parte de la imagen fotográfica (únicamente en las películas blanco y negro).
- EL agua del proceso de lavado que sigue a la operación de fijación. Contiene de 10% a 40% de la plata transferida a la disolución fijadora, la cual se pasa a través de las películas, cuando son acarreadas del tanque de fijación al de lavado.

Las disoluciones fijadoras, que contienen la mayor cantidad de plata, básicamente están formados por los siguientes componentes (28):

a) agente fijador.- Este componente disuelve al haluro de plata no expuesto a la luz, usualmente se utilizan El tiosulfato de sodio y el de amonio.

b) endurecedor.- Sustancia para endurecer la emulsión, la cual durante el proceso de revelado se suavizó. Los compuestos utilizados más comunmente son el alumbre de potasio $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ y el sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$.

c) preservativo.- Compuesto que previene la descomposición del tiosulfato en medio ácido. Se utiliza el sulfito de sodio Na_2SO_3 actúa de la siguiente manera:



d) **ácido.**- Se usa el ácido acético para detener la operación del revelado, ya que se llevo a cabo en medio alcalino.

e) **regulador.**- El ácido bórico y sus sales se utilizan para regular el pH del fijador.

f) **disolvente.**- Se utiliza agua como disolvente.

2.2.3 procesos de recuperación de plata del fijador agotado

a) *método químico*

a.1) precipitación: es una de las técnicas más fáciles para la recuperación de plata, pero se utilizan reactivos peligrosos y sus subproductos también representan riesgos por lo que su uso es limitado. Los compuestos más comúnmente usados para la precipitación de plata son borhidruro de sodio, sulfito de sodio y cloruro de zinc, los cuales son altamente tóxicos, inestables y inflamables (25).

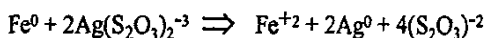
Ventajas del método:

- puede reducir la plata a 1 mg/L
- requiere de poco monitoreo
- bajo costo

Desventajas:

- los compuestos que se utilizan son tóxicos. Por lo que es más difícil el tratamiento de estas aguas
- los reactivos utilizados son altamente inestables. Su almacenamiento resulta peligroso
- la mayoría de estas técnicas son sucias debido a que generan precipitados y lodos cuando reaccionan con los reactivos

a.2) reemplazo metálico: es una de las técnicas más antiguas que han sido utilizado para la recuperación de plata, la cual se lleva a cabo haciendo reaccionar la plata disuelta con hierro.



Sin embargo, ocurren reacciones laterales del hierro que impiden que la reacción anterior sea eficiente (25).

Hay tres tipos básicos de *cartuchos* que recuperan la plata por el principio de reemplazo metálico:

Tipo A) Lana de hierro: el medio de intercambio es lana de hierro.

Ventajas:

- trabaja con fijador y fijador blanqueador
- es barato

Desventajas:

- reemplazo más frecuente del cartucho
- se forman canalizaciones que reducen su eficiencia
- las taponaduras son frecuentes

Tipo B) Partículas de hierro suspendidas en fibra de vidrio: la superficie de las partículas de hierro en contacto con las soluciones con plata es mayor, debido al tamaño de partícula.

Ventajas:

- el cambio del cartucho es menos frecuente
- trabaja con fijador y fijador blanqueador
- no tiene problemas de taponaduras
- la eficiencia del cartucho siempre es constante
- no se forman canalizaciones
- puede reducir la plata a menos de 1 mg/L

Desventajas:

- su costo con respecto al de lana de hierro es mayor

Tipo c) Red de alambres hierro/cobre: los dos metales tienen un potencial eléctrico diferente por lo que se recupera la plata por una combinación de electrólisis y reemplazo metálico.

Ventajas:

- larga vida de la celda, especialmente cuando los volúmenes son bajos
- bajo costo de refinación

Desventajas:

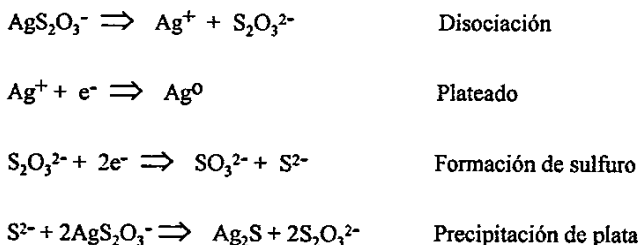
- tiene una eficiencia mínima, fácilmente se pasan 25 mg/L de plata
- debe usarse un cartucho del tipo b, ya descrito para cumplir con las Normas NOM-052-ECOL-1993 y NOM-002-ECOL-1996
- sólo trabaja con fijador

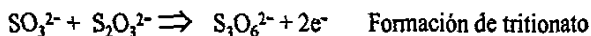
b) método electrolítico

El método se basa en el paso de corriente directa entre los electrodos, uno de grafito y el otro de acero inoxidable, entre los cuales hay una disolución acuosa que contiene las sales de plata. Con respecto a las otras técnicas de recuperación de plata, este método presenta las ventajas de permitir que el fijador vuelva a utilizarse y de obtener plata con un alto grado de pureza (95% a 99%). El éxito del método depende de las condiciones de operación, como son: material del ánodo y cátodo, tiempo de electrólisis, agitación y, de acuerdo con la concentración de plata, la cantidad de corriente necesaria.

El paso de una corriente eléctrica por un conductor metálico, como un alambre de cobre, no produce una reacción química. Sin embargo, el paso de la corriente por una disolución de un electrólito produce reacciones de oxido-reducción. Las cantidades de iones que se reducen u oxidan dependen de la cantidad de electricidad que pasa por el circuito. El hecho de que el valor del cambio químico producido es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del electrólito, fue descubierto por Michael Faraday. Este principio conforma la ley de Faraday (29).

Cuando se pasa corriente directa a través de los electrodos sumergidos en la disolución, el electrodo positivo (ánodo) atrae a los iones negativos (aniones) que se neutralizan al transferir su carga eléctrica al ánodo. El electrodo negativo (cátodo) atrae a los iones positivos (cationes) y los reduce cediéndoles electrones, convirtiéndose el catión en metal. En el caso de las disoluciones fotofijadoras con plata, se depositarán 107.88 g de plata al pasar 96,500 coulombs; o sea 0.001118 g de Ag/Coulomb, ó 4.025 g de plata al paso de una corriente de un ampere durante una hora. Llevándose a cabo las siguientes reacciones (22):

CÁTODO:

ÁNODO:

En el cátodo, el tiosulfato disociado permite recuperar la plata, pero también puede ocurrir una reacción secundaria en donde se descompone el tiosulfato a sulfuro y parte de él forma inmediatamente un precipitado negro con los iones de plata. Esta reacción implica que la plata puede perderse en el proceso de recuperación electrolítica por la formación de sulfuro de plata.

Los factores más importantes que influyen en la recuperación electrolítica son (22):

agitación: ayuda a que la concentración del tiosulfato de plata sea uniforme en el cátodo. Insuficiente agitación causa un depósito blanco de sulfuro.

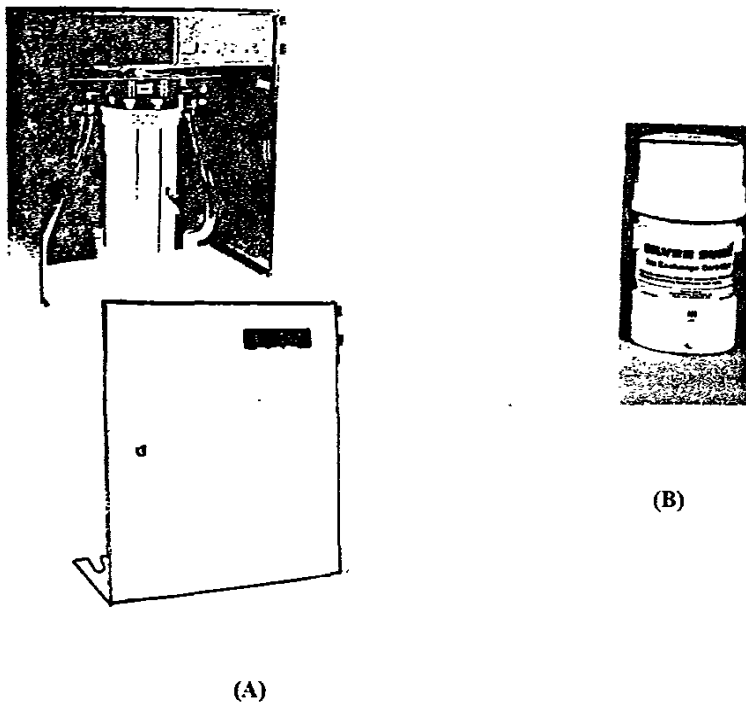
pH de la disolución: la recuperación de la plata puede también ser afectada por el nivel de pH, en una disolución ácida (4.5 a 6.5) el plateado tiende a ser blanco.

filtración de la disolución: la disolución fijadora debe filtrarse para obtener un depósito liso. Si una partícula electrolíticamente neutra llega a ser atrapada en el depósito de plata, ésta se depositará sobre la partícula.

electrodos: el material empleado en la construcción de los electrodos es importante. El carbón es generalmente usado como el ánodo por ser resistente a la corrosión y altamente conductor de la electricidad; el material más común como cátodo es el acero inoxidable.

c) avances tecnológicos

Las nuevas tecnologías de recuperación de plata realmente son versiones perfeccionadas de los métodos tradicionales de electrólisis y reemplazo metálico, los cuales se comentaron en el punto anterior. Actualmente, en Estados Unidos de Norteamérica se recupera la plata en el mismo lugar donde se generan las disoluciones fijadoras de desecho, por medio de un equipo de reemplazo metálico o por un equipo electrolítico de recirculación de fijador (ver figura 2).



**FIGURA 2. A) EQUIPO ELECTROLITICO DE RECIRCULACION DE FIJADOR
B) CARTUCHO DE REEMPLAZO METALICO**

El equipo de reemplazo metálico se puede conectar directamente a la procesadora o bien puede operarse por separado, existe en varios modelos dependiendo de la cantidad de disolución de desecho a tratar.

El equipo electrolítico de recirculación de fijador y recuperación de plata necesita cierta intensidad de corriente, determinada por la concentración de plata, para recuperar la plata del fijador en forma de escama, además de tener un valor prefijado de corriente y voltaje para no dañar la disolución fijadora y pueda recircularse. El equipo electrolítico se instala directamente al tanque de la procesadora como se muestra en la figura 3.

Ventajas del equipo electrolítico de recuperación de plata y recirculación de fijador:

- mantiene la tina del fijador de la procesadora con una concentración de plata entre las 200 y 300 ppm en lugar de 3 a 4 g/L. De esta manera se pierde mucho menos plata por acarreo de película de la tina del fijador a la de agua de la procesadora.
- permite que el fijador pueda recircularse, después de recuperar la plata, logrando alargar la vida útil del fijador, además de un ahorro económico

En algunos casos cuando se instala un equipo electrolítico, para cumplir con las Normas Oficiales Mexicanas, es necesario instalar un cartucho de reemplazo metálico al rebosadero del fijador de la procesadora como se muestra en la figura 4.

Con la existencia de estos equipos es importante considerarlos como una alternativa viable para recuperar la plata de las disoluciones fijadoras en el lugar donde se generan, ya que el transportarlos a la empresa donde les recuperan la plata tiene, además de un alto costo, mayores complicaciones como son los requisitos para el manejo de fijadores agotados, mencionados en el punto 2.4.

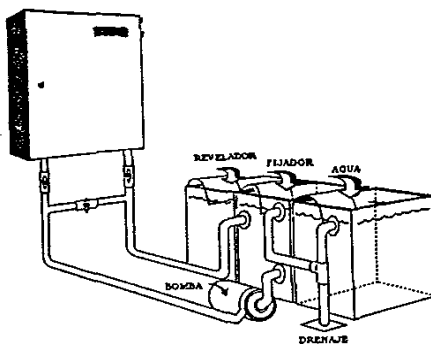


FIGURA 3. INSTALACION DEL EQUIPO DIRECTAMENTE A LA PROCESADORA.

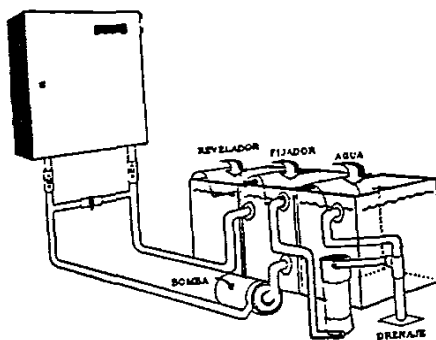


FIGURA 4. INSTALACION DEL EQUIPO ELECTROLITICO Y DE UN CARTUCHO DE REEMPLAZO METALICO PARA UNA MAYOR EFICIENCIA DE RECUPERACION DE PLATA.

2.2.4 procesos de recuperación de plata de las placas de rayos X y artes gráficas

a) *incineración*: el mayor problema en la incineración de películas fotográficas de desecho es controlar la cantidad de calor liberado. Cuando se incinera película virgen y papel fotográfico que contienen haluros de plata, se puede perder material por arrastre de partículas debido a que la temperatura de fusión es menor y la liberación de calor es alta obteniéndose temperaturas elevadas que logran volatilizar estos compuestos, además de que se requiere un equipo que contenga posquemador y lavado de gases por los gases densos y negros obtenidos por la fundición del plástico.

b) *tratamiento químico*: la ventaja de este proceso es que la base de la película queda intacta, por este método pueden ser procesadas las películas expuestas y las no expuestas en un proceso "batch" o continuo y en pequeña o gran escala. Dependiendo del proceso, la película puede ser tratada en hojas o en pedacera para un contacto más efectivo. Existen varias técnicas como las siguientes:

1) adición química y precipitación: varios compuestos químicos pueden ser usados para remover la emulsión de la película que tiene la plata, un compuesto utilizado para este fin es el hidróxido de sodio. En este proceso de adición química y precipitación, la emulsión y la plata caen al fondo del tanque de proceso y son recuperados en forma de lodos. Para ayudar a la precipitación, por lo general es necesario adicionar un floculante, tal como hidróxido férrico, además de sulfato o cloruro para ayudar a minimizar la solubilización de la plata.

Para este proceso también es necesario alta temperatura, debido a que se tiene que eliminar el agua de los lodos, secarlos y posiblemente quemarlos antes de refinarlos. Para eliminar el agua puede requerirse de filtración o centrifugación.

2) solubilización y electrólisis: diferentes compuestos químicos pueden ser usados para disolver la plata de la emulsión y, en muchos casos, dejar la emulsión unida a la base de la película. El uso de cada uno depende un poco del estado de la plata en la emulsión.

Si la película es virgen, puede ser usado el fijador como solubilizante (normalmente el tiosulfato de amonio de 27° a 32°C). La disolución de tiosulfato rica en plata resultante puede ser "desplateada" electrolíticamente y recircularse como fijador después de un ajuste químico.

Si el material es película procesada, tal como rayos X, entonces son necesarias dos etapas de tratamiento, la primera es un baño de blanqueador para convertir toda la plata (metálica) de la emulsión a plata iónica, la siguiente etapa es un baño que contiene el fijador para disolver la plata iónica de la emulsión. Todo el proceso se realiza a una temperatura aproximada de 32°C.

Otros compuestos químicos pueden dar el mismo resultado en solo una etapa, el más eficiente es el cianuro de sodio con hidróxido de sodio. Puede usarse directamente la recuperación electrolítica con estas disoluciones después de ajustar el pH.

Todos estos tratamientos de solubilización química requieren un enjuague final adecuado de la base de película y la recuperación subsecuente de plata de esta agua.

3) adición de enzima y precipitación: una disolución de lavado con enzimas puede ser usada para degradar la emulsión a péptidos y aminoácidos solubles, y liberar así la plata, posteriormente es necesaria la adición de un agente floculante para ayudar a precipitar las partículas finas de plata suspendidas en el agua de lavado. El proceso tiene mejores resultados bajo las siguientes condiciones, pH entre 8.0 y 10.0, siendo parámetro crítico para el uso de la enzima, y temperatura de 50^o a 70^oC, temperatura en exceso degrada a la enzima, temperatura menor incrementa el tiempo de reacción.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA EN ESTUDIO

2.3.1 actividad principal de la empresa

La actividad de la empresa en estudio es la recuperación de plata de los desechos fotográficos como son las disoluciones fijadoras y la película de rayos X y artes gráficas de hospitales, litografías, periódicos, etc. los cuales utilizan reactivos para el revelado de dichas películas.

Esta empresa representa una opción para que los gabinetes de rayos X y de artes gráficas, cumplan con el límite máximo permisible de descarga a sistemas de drenaje marcado en la norma oficial mexicana NOM-002-ECOL-1996, ya que con respecto a la NOM-052-ECOL-1993, las disoluciones fijadoras son un residuo tóxico peligroso, además ofrece el servicio de recolección de sus placas de desecho para procesarlas y recuperar la plata, para minimizar los desechos contaminantes de la industria del sector radiográfico y de artes gráficas.

2.3.2 características de los desechos tratados

fijador agotado: sustancia formada con los compuestos de coordinación de la plata. El más estable es el tiosulfato de plata $(AgS_2O_3)_2^{3-}$ el cual es poco tóxico y no perjudica a las plantas de tratamiento de agua. Los principales contaminantes de la solución fijadora son el tiosulfato y sulfito, agentes fuertemente reductores los cuales reaccionan rápidamente con el cloro y así incrementan la cantidad de cloro necesaria en el tratamiento de aguas, además de reaccionar también con el oxígeno reduciendo la cantidad de oxígeno

libre en el agua (15). Otro componente es el endurecedor, sulfato de aluminio, que es poco tóxico, y en cantidades pequeñas se utiliza para purificar el agua.

película de rayos X y artes gráficas: el manejo y disposición de estos residuos constituye un problema para las empresas e instituciones del ramo. Considerando este hecho, recuperar la plata presente en ellas y reciclar estas placas disminuye este problema ya que reduce estos desechos. Actualmente esto se logra mediante un proceso de lavado de película, evitando así la antigua recuperación de plata de las placas radiográficas y de artes gráficas mediante su incineración, lo que aumentaba el problema de contaminación atmosférica.

2.3.3 características de las materias primas empleadas

borax: actúa como fundente y retiene las impurezas, ya que éstas se oxidan y se disuelven en el borax, formando un sobrenadante en la plata fundida.

carbonato de sodio: facilita la fundición de la plata reduciendo sus sales a plata metálica, en este caso reduce el sulfuro de plata a plata metálica.

ácido nítrico: componente principal de la disolución de refinación de la plata, proceso que se lleva a cabo en la Celda Thum la cual se describe en el punto 3.3.

ácido sulfúrico: actúa como floculante en el agua de lavado de película.

sosa cáustica: componente principal del agua de lavado de película, actúa sobre la emulsión que contiene la película liberando la plata.

2.3.4 efluentes generados por la actividad de la empresa

fijador tratado: tiene los mismos componentes que el fijador agotado excepto la plata en disolución debido a que ya se recuperó, el pH del fijador tratado es ácido.

agua de lavado de película: se forma de sosa cáustica y ácido sulfúrico, además de la emulsión de las películas de rayos X y artes gráficas. Como la concentración de sustancias ácidas es mayor a la de las básicas al final del proceso tienen un pH ácido.

agua de refinado de la plata: contiene ácido nítrico y cloruro de sodio en disolución.

2.4 ASPECTOS DE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE

Durante la etapa de planeación de las normas, participan representantes de industrias, gobierno, grupos ecológicos y la Secretaría del Medio Ambiente aportando diferentes puntos de vista. Se busca lograr normas claras y lo suficientemente generales para que se puedan aplicar a todos los sectores que en ella se especifiquen.

Por Norma Oficial Mexicana se entiende "el conjunto de reglas científicas o tecnológicas emitidas por la Secretaría del Medio Ambiente, que establezcan los requisitos, especificaciones, condiciones, procedimientos, parámetros y límites permisibles que deberán observarse en el desarrollo de actividades o uso y destino de bienes, que puedan causar desequilibrio ecológico o daño al ambiente, y además que uniformen principios, criterios, políticas y estrategias en la materia" (21).

Las Normas que principalmente se involucran en la actividad de la empresa, a causa de las disoluciones fotofijadoras que se procesan provenientes de Hospitales, Litografías, Periódicos, etc. son las siguientes:

Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece los criterios para la determinación de residuos peligrosos y listado de los mismos. Esta norma es aplicable a la empresa en estudio debido a que las soluciones fotofijadoras, que son su materia prima, se consideran tóxicas ya que rebasan la concentración máxima permitida en cuanto a plata especificada en la norma.

Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996 establece los límites máximos permisibles de los contaminantes, para las descargas de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal proveniente de la industria o de los servicios de reparación y mantenimiento automotriz, gasolineras, tintorerías, revelado de fotografía y tratamiento de aguas residuales. Siendo la actividad de la empresa recuperar la plata de estas disoluciones fotofijadoras, se espera cumplir con esta norma.

Como ya se menciona el fijador de desecho es considerado un residuo peligroso, por lo que el manejo tradicional, que consiste en venderlo a otra empresa, actualmente se dificulta más, ya que la empresa generadora, la transportadora y la que recicla o procesa este material debe cumplir con los siguientes requisitos:

EMPRESA GENERADORA

La empresa generadora debe cumplir con los siguientes requisitos:

- a) Manifiesto como empresa generadora de residuos peligrosos
- b) Reporte semestral
- c) Manifiesto de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos
- d) Bitácora mensual sobre la generación de residuos peligrosos

EMPRESA TRANSPORTADORA

Tiene que cumplir con los siguientes requisitos:

- a) Transporte autorizado para manejar residuos peligrosos
- b) Manifiesto de transporte y disposición por cada embarque, de empresa autorizada por PROFEPA
- c) Equipo especial para el cumplimiento de las normas de seguridad en el manejo de residuos peligroso

EMPRESA RECICLADORA

Tiene que cumplir con los siguientes requisitos además de los correspondientes a una industria:

- a) Licencia de funcionamiento
- b) Autorización para el manejo de residuos peligrosos por parte de Sedesol
- c) Registro de aguas residuales

CAPÍTULO 3

DESCRIPCIÓN DE PROCESOS

En los capítulos anteriores se dio una panorámica de la actividad de la microindustria en estudio así como las diferentes formas de recuperación de plata de desechos fotográficos como un antecedente para entrar en el tema principal de este trabajo de tesis.

En el capítulo 3 se describirán los procesos que la microindustria realiza tal y como lo hacía cuando se inició este tema de tesis, así como el análisis de aguas residuales de la descarga al drenaje con el que se determinó la necesidad de modificar sus procesos y buscar cumplir con la normatividad vigente.

En planta se efectuaban los siguientes procesos:

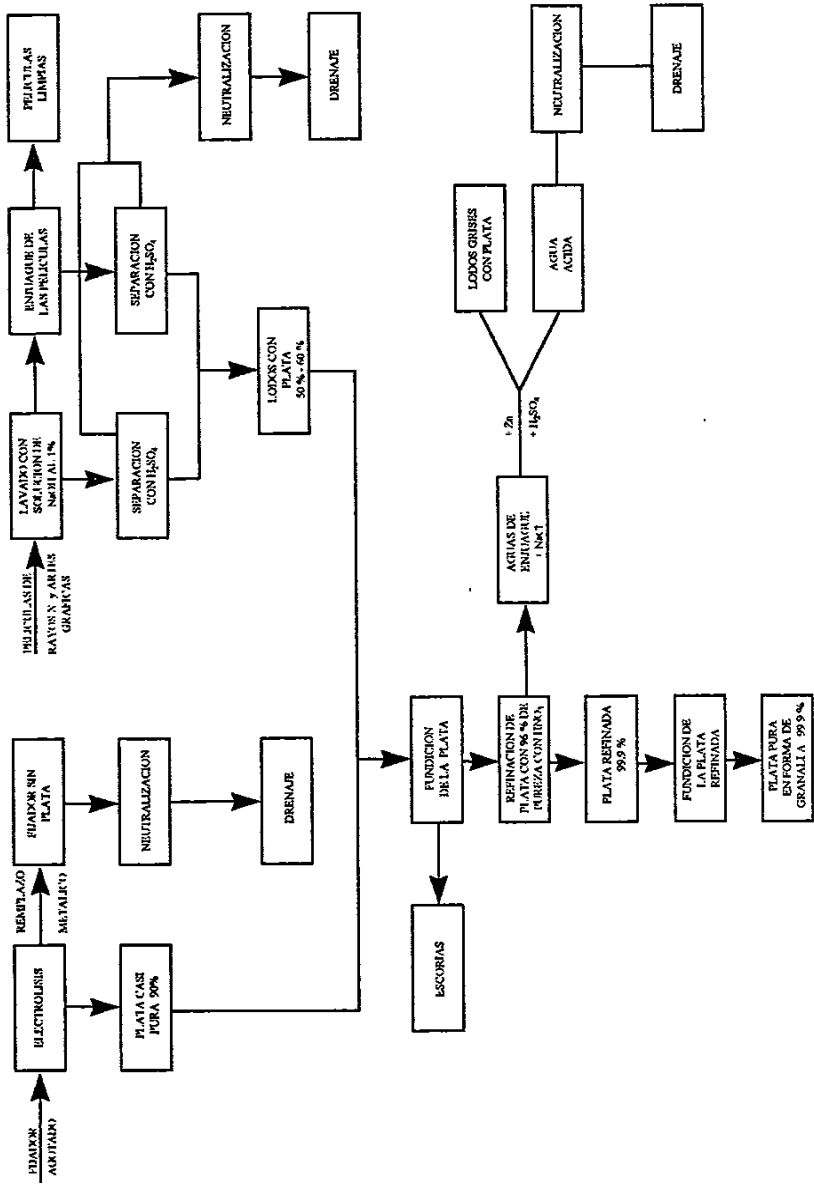
- recuperación de plata a partir de fijador agotado (método electrolítico)
- lavado de película de rayos X y artes gráficas
- refinación de plata

En la figura 5 aparecen en forma integral todos los procesos que se efectuaban con sus respectivas operaciones.

En el capítulo 4 se analizarán los problemas detectados, las adecuaciones realizadas para solucionar estos problemas y las ventajas obtenidas de estas modificaciones. Cada uno de los procesos fue modificado en maquinaria o equipo y en materia prima, logrando mejorar la calidad del agua descargada al drenaje como lo muestra el análisis de aguas residuales realizado después de las modificaciones.

El proceso de refinación de plata es en el que se obtuvieron mayores beneficios ya que además de eliminar la descarga al drenaje se disminuyó el tiempo de refinación del metal a plata pura, en este proceso se realizaron dos modificaciones obteniéndose los resultados satisfactorios que en el capítulo siguiente se especifican.

FIGURA 5. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO



3.1 RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE FIJADOR AGOTADO (MÉTODO ELECTROLÍTICO)

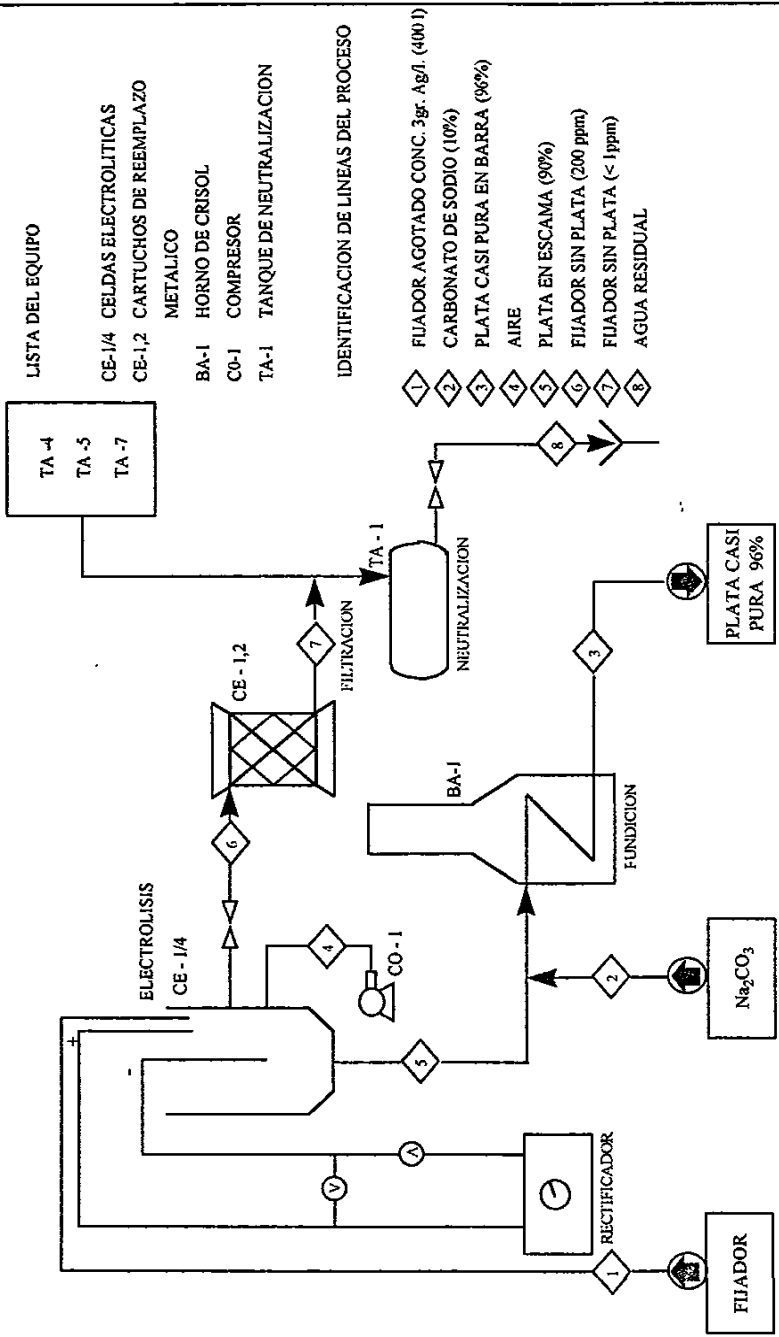
El proceso consta de cuatro operaciones: electrólisis, filtración, neutralización y fundición.

La primera operación se lleva a cabo en cuatro celdas electrolíticas (clave CE-1/4, figura 6), con cátodos de acero inoxidable y ánodos de carbón. La capacidad permite procesar hasta 400 litros de fijador simultáneamente durante un ciclo que dura aproximadamente 48 horas. Se cuenta con un rectificador de corriente para los cuatro equipos, así como una compresora (clave CO-1, figura 6) que inyecta aire como medio de agitación. Para evaluar la concentración de plata (g/L) en el fijador se utiliza un papel indicador, lo que permite determinar los tiempos de paro y arranque de la electrólisis. El control de la operación evita reacciones secundarias que forman sales indeseables, como sulfuros que contaminan el fijador y precipitan la plata en forma de sulfuro de plata (Ag_2S).

Las celdas electrolíticas operan en paralelo, usando de manera rutinaria dos de ellas, en las cuales se vierten los desechos a procesar (fijador agotado) y se suministra corriente directa para la recuperación de la plata en el cátodo de acero inoxidable. Después de la electrólisis se hace pasar el fijador por dos cartuchos de reemplazo metálico conectados en serie (clave CA-1,2 figura 6). El primero de ellos permite recuperar la totalidad de la plata residual en condiciones normales de funcionamiento. A medida que decrece la vida útil del primer cartucho o en casos especiales se utiliza el segundo de ellos con el propósito de recuperar la plata no fijada en el cátodo y evitar pérdidas significativas de este material. En el último paso se ajusta la acidez de la solución mezclándola en el tanque (clave TA-1, figura 6) con lo que se eleva el pH de 4.5 a un intervalo de 6 a 7 y cumplir con la norma oficial que controla el valor de este parámetro en los desagües.

La plata casi pura que proviene de los cátodos se envía a un horno de fundición (clave BA-1, figura 6) donde se inicia su fundición. Cuando la plata está semilíquida se le adiciona carbonato de sodio como fundente, que favorece el proceso de fusión y la separación de impurezas. La plata fundida se vacía en una lingotera en la que se separan las escorias formadas.

FIGURA 6. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL FIJADOR.



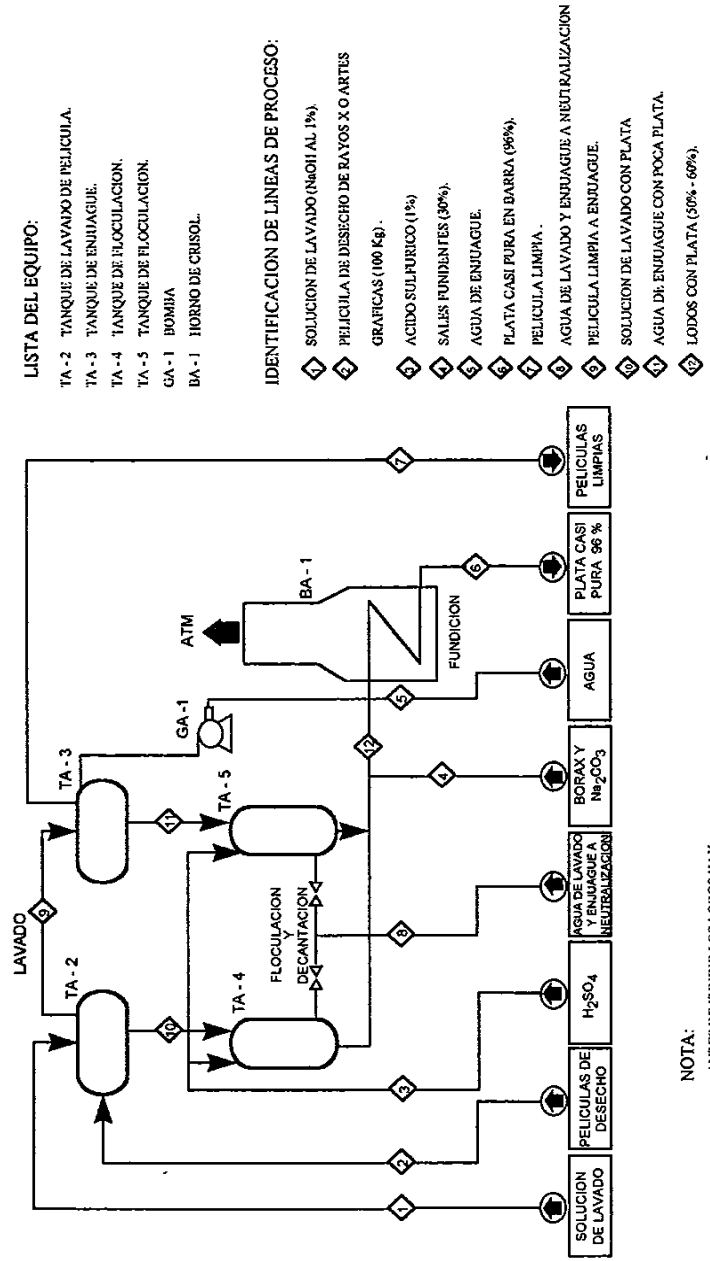
3.2 LAVADO DE PELÍCULA DE RAYOS X Y ARTES GRÁFICAS

El proceso consta de las siguientes operaciones: lavado, floculación, decantación, secado, neutralización y fundición.

En este proceso se vierte aproximadamente, 1 Kg de película en un tanque (clave TA-2, figura 7) de capacidad de 179 L, que contiene una disolución de sosa cáustica al 1% a una temperatura de 70° a 80°C. La película se sumerge por un lapso de 10 minutos, tiempo suficiente para lograr la separación de la plata y de la emulsión contenidas en la película. Posteriormente, se pasa la película al tanque de enjuague (clave TA-3, figura 7) en donde se lavan los residuos de sosa cáustica, plata y emulsión todavía retenidos.

El proceso es tipo *batch*, el agua de lavado se empieza a procesar después de haber lavado un lote de 100 Kg, la disolución de lavado (sosa cáustica) y agua de enjuague del lote se transvasan en forma independiente a tanques de aproximadamente 200 litros (clave TA-4 y TA-5, figura 7), en donde se les adiciona ácido sulfúrico al 1% para disminuir ligeramente el pH y lograr la floculación (separación) de la plata metálica y otras impurezas, las aguas residuales se pasan al tanque (clave TA-1, figura 7) para su neutralización y se envían al desagüe municipal. Los sólidos recuperados, -que se conocen como lodos-, se separan por decantación, y se mezclan y enjuagan en repetidas ocasiones hasta que el agua de lavado se encuentra a un pH cercano al neutro. El agua de estos enjuagues finales se junta con las de decantación. Los lodos son secados con el propósito de eliminar la humedad restante antes de ser enviados a su fundición. Los lodos se mezclan con borax y carbonato de sodio antes de ser introducidos a un horno de gas (clave BA-1, figura 7), donde se lleva a cabo la fusión de la plata y la combustión de algunas impurezas. Finalmente, la plata líquida se vacía en una lingotera donde se separan las escorias, logrando obtener un producto de aproximadamente 96% de pureza.

FIGURA 7. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE LAVADO DE PELICULA.



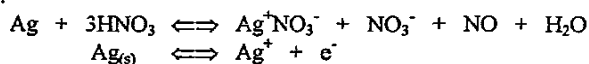
NOTA:
 ANTES DE FUNDIR LOS LODOOS HAY
 UNA PREVIA NEUTRALIZACION Y
 SECADO DE LOS MISMOS.

3.3 REFINACIÓN DE PLATA

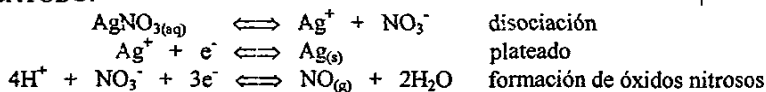
El proceso consta de las siguientes operaciones: electrólisis, precipitación, decantación, secado, neutralización y fundición.

En la refinación de los lingotes de plata se utiliza una celda tipo Thum (clave CE-5, figura 8), en la que el ánodo lo conforman los lingotes de plata y el cátodo que es de acero inoxidable. El ánodo y el cátodo se colocan en forma horizontal, quedando el primero sobre el segundo separados por una distancia máxima de 8 a 15 cm. La solución de la celda esta compuesta por nitrato de plata que contiene de 40 a 100 g/L de plata. El intervalo de pH óptimo es de 2 a 4 y el nivel del electrólito debe mantenerse 2.5 cm sobre los ánodos (figura 9), en este proceso se efectúan las siguientes reacciones:

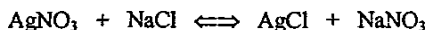
ÁNODO:



CÁTODO:



En este proceso se obtiene plata granulada similar al azúcar en polvo, la cual se enjuaga en una tina (clave TA-6, figura 8). El agua de enjuague se envía a otra tina (clave TA-7, figura 8) donde se adiciona cloruro de sodio para producir un precipitado blanco de cloruro de plata, logrando recuperar los vestigios que quedan en disolución, como se muestra en la siguiente ecuación:



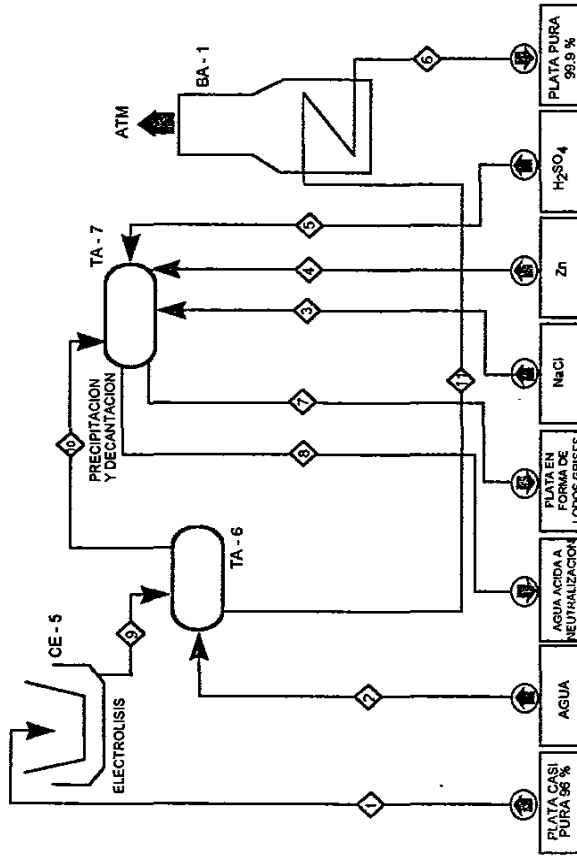
La plata se reduce en la misma tina adicionando zinc en láminas y ácido sulfúrico. En esta operación se forman lodos grises que contienen plata casi pura, realizándose la siguiente reacción:



Posteriormente el agua residual de los lodos grises se decanta y se envía al tanque de neutralización (clave TA-1, figura 8) y los lodos grises después de secarlos se envían a fundir y refinar en el horno (clave BA-1, figura 8). Debido a las bajas cantidades de precipitado de cloruro de plata que se obtiene, esta operación se realiza con una frecuencia mensual, por lo que es necesario almacenar las aguas de enjuague que se van generando durante ese periodo.

La plata refinada, -que se obtuvo de la celda Thum-, se funde en el horno (clave BA-1, figura 8) y ya líquida se vierte sobre agua con el fin de obtener granalla, que es la forma como se comercializa.

FIGURA 8. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE REFINACION DE LA PLATA.



LISTA DEL EQUIPO

- BA-1 HORNO DE CRISOL.
- CE-5 CELDA TIPO DE REFINACION.
- TA-6 TINA DE ENJUAGUE DE LA PLATA REFINADA.
- TA-7 TINA DE PRECIPITACION.

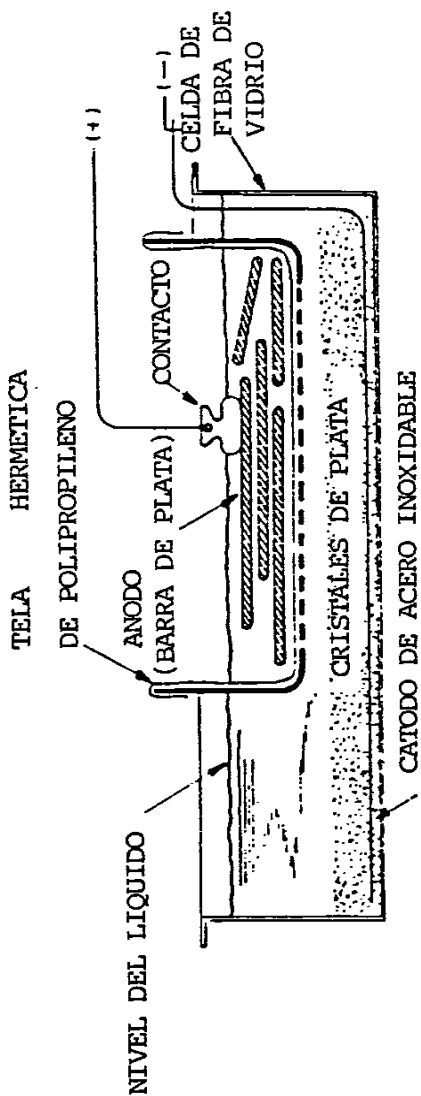
IDENTIFICACION DE LINEAS DEL PROCESO

- 1 PLATA CASI PURA EN BARRAS PROVENIENTE DEL PROCESO DE ELECTROLISIS Y LAVADO DE PELICULA (98%).
- 2 AGUA DE ENJUAGUE.
- 3 CLORURO DE SODIO.
- 4 ZINC.
- 5 ACIDO SULFURICO.
- 6 PLATA PURA EN FORMA DE GRANILLA (99.9 %).
- 7 PLATA EN FORMA DE LODOS GRISES.
- 8 AGUA ACIDA A NEUTRALIZACION.
- 9 PLATA REFINADA EN FORMA DE AZUCAR.
- 10 AGUA DE ENJUAGUE DE LA PLATA REFINADA.
- 11 PLATA REFINADA.

NOTAS:

ANTES DE FUNDIR LA PLATA REFINADA SE SECA.

FIGURA 9. CELDA THUM PARA ELECTROREFINACION DE LA PLATA.



BALANCE DE MATERIA (CELDA THUM)

El balance de materia de la celda Thum se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%Ag_{\text{lingotes}} = \%Ag_{\text{lodos anódicos}} + \%Ag_{\text{agua de enjuague}} + \%Ag_{\text{pura}}$$

Los lingotes de plata que se introducen a la celda, generalmente, presentan una pureza del 96%. Sin embargo, en el proceso electrolítico únicamente se recupera alrededor del 82% de la plata, ya que una parte queda en el agua de enjuague y otra en los lodos anódicos. La cantidad que se pierde en el agua de enjuague es la más importante (aproximadamente el 14%), por lo que se realiza mensualmente una operación especial para recuperarla, como se describió anteriormente. Los lodos anódicos por su baja concentración de plata se almacenan y ocasionalmente, se funden para recuperar la plata.

3.4 CARACTERÍSTICAS DE DESCARGA DE AGUAS RESIDUALES

El agua de descarga del registro final de acuerdo a los análisis realizados (tabla 2) cumple con los límites señalados en la norma NOM-PA-CCA-031/93, respecto a:

- pH
- temperatura
- grasas y aceites
- sustancias activas al azul de metileno (SAAM)
- plata total
- zinc total
- arsénico total
- cromo total

pero excede los valores máximos para los siguientes parámetros:

- conductividad eléctrica
- sólidos suspendidos
- sólidos sedimentables
- sólidos disueltos
- DBO
- DQO
- % de sulfatos

El registro final conduce el agua de los tres procesos, que principalmente se componen de las siguientes operaciones:

- neutralización del fijador agotado tratado electróliticamente
- decantación y neutralización de las soluciones de enjuague y lavado de película
- decantación y neutralización del agua residual del proceso de reducción del cloruro de plata a plata metálica

La alta conductividad se debe, principalmente, al aporte del agua procedente de la celda Thum, por la alta cantidad de reactivos solubles que en ella se utilizan. Los sólidos suspendidos y los sulfatos provienen en su mayor parte de la operación de separación que se lleva a cabo en el proceso de floculado en el lavado de película. Los valores altos de DBO y DQO se relacionan con la composición del fijador y la emulsión disuelta en el agua de desecho del lavado de película, que contienen material orgánico oxidable, y sustancias inorgánicas solubles y en formas reducidas, como sulfuros.

TABLA 2. ANÁLISIS DEL AGUA RESIDUAL DE DEFORX.

PARAMETRO	UNIDADES	HUESTRA	LIMITE	
		CLAVEL	PR. DIARIO	INSTANT.
		# 23		
- POTENCIAL DE HIDROGENO (pH) (EN LABORATORIO)	unidades	8.62	6-9	6-9
- TEMPERATURA	°C	20	--	40
- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	umhos/cm	63800	10000	15000
- DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO TOTAL)	mg/L	10600	c.p.	c.p.
- DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO (DBO ₅ TOTAL)	mg/L	3900	c.p.	c.p.
- COLOR	Pt-Co	500	c.p.	c.p.
- GRASAS Y ACLITES	mg/L	68.14	70.00	140.00
- SOLIDOS SEDIMENTABLES T.	ml/L	200	5.00	10.00
- SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES	mg/L	1925	c.p.	c.p.
- SOLIDOS DISUELTOS TOTALES	mg/L	49600	c.p.	c.p.
- SOLIDOS TOTALES	mg/L	51500	c.p.	c.p.
- SULFUROS	mg/L	167.2	c.p.	c.p.
- SULFATOS	mg/L	14900	c.p.	c.p.
- SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO (SAAM)	mg/L	5.26	30.00	60.00
- DUREZA TOTAL	mg/L CaCO ₃	315.2	c.p.	c.p.
- ALCALINIDAD TOTAL	mg/L CaCO ₃	2618.2	c.p.	c.p.
- ACIDEZ TOTAL	mg/L CaCO ₃	N.D.	c.p.	c.p.
- PLATA TOTAL	mg/L	0.061	1.00	2.00
- FIERRO TOTAL	mg/L	4.47	c.p.	c.p.
- ZINC TOTAL	mg/L	4.93	6.00	12.00
- ARSENICO TOTAL	mg/L	0.001	2.00	4.00
- CROMO TOTAL	mg/L	0.342	2.50	5.00
- BORO TOTAL	mg/L	120.59	c.p.	c.p.
- COLIFORMES TOTALES	NMP/ 100 mL	430	c.p.	c.p.
- COLIFORMES FECALES	NMP/ 100 mL	N.D.	c.p.	c.p.

NOTAS: c.p.= CONDICION PARTICULAR,

N.D.= NO DETECTADO



ANALISTA



RESPONSABLE

CAPÍTULO 4

MODIFICACIONES EFECTUADAS

Debido a las necesidades de la microindustria de aumentar producción, eficientar sus procesos y obtener su registro de aguas residuales se realizaron modificaciones en todos sus procesos, que se describirán ampliamente en este capítulo. Como consecuencia de este crecimiento la microindustria cambió su lugar de residencia con el fin de tener el espacio necesario para los nuevos procesos.

4.1 RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE FIJADOR AGOTADO (MÉTODO ELECTROLÍTICO)

4.1.1 problemas detectados en la realización del proceso

Lo primero que se realizó fue una investigación de los métodos de recuperación de plata de este tipo de disoluciones, mencionados en la sección 2.2.3, y posteriormente, se analizó el proceso detectándose varios aspectos que afectan en forma importante la eficiencia del proceso:

- el ánodo utilizado era demasiado grande, frágil, cada ánodo se formaba de 15 carbones colocados alrededor de cada cátodo, y era complicada la sustitución de cada carbón en caso de romperse (figura 10)
- el cátodo utilizado se formaba de 5 discos de acero inoxidable, colocados uno sobre otro en una varilla del mismo material y separados por un pedazo de tubo de $\frac{3}{4}$ ", quedaban suspendidos en el centro de la celda y para limpiar el cátodo se tenía que desarmar y limpiar disco por disco, además la plata también se queda adherida en las partes que conforman el cátodo y que sirven para separar cada disco haciendo más difícil esta operación en ocasiones no se lograba desprender totalmente toda la plata recuperada (figura 10)

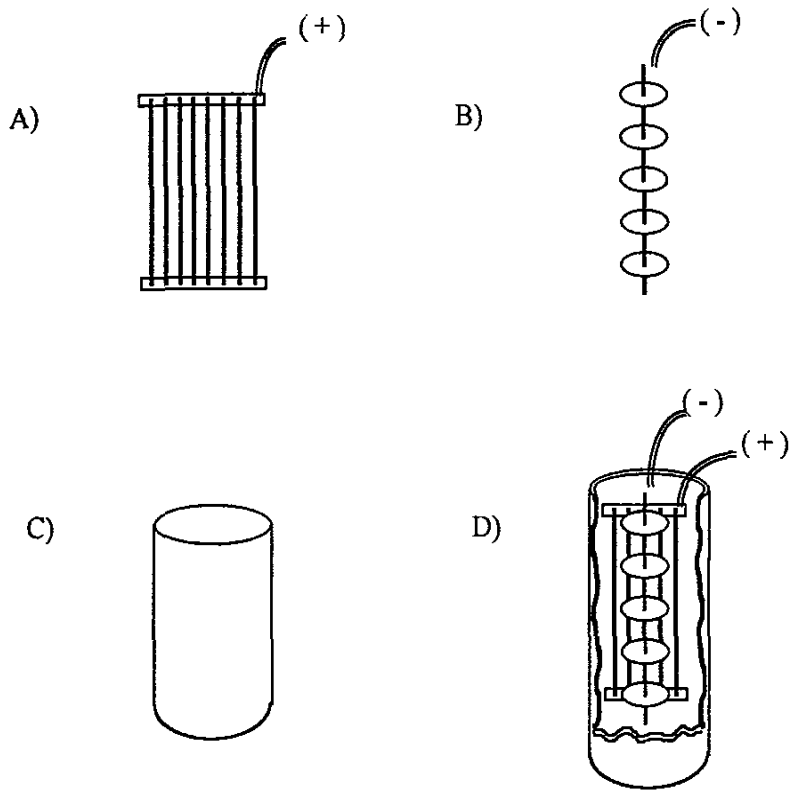


FIGURA 10. CELDA DE ELECTROLISIS ANTERIOR

- A) ANODO
- B) CATODO
- C) CUERPO O CONTENEDOR DE LA CELDA (BOTE DE 100L)
- D) CORTE DE LA CELDA

- las celdas eran demasiado grandes, estaban abiertas y para lograr la agitación que el proceso de electrólisis requería se utilizaba una compresora que inyectaba aire esto provocaba que parte de la plata disuelta en el fijador agotado se precipitara en forma de sulfuro de plata, ya que el aire provoca la descomposición del tiosulfato del fijador a iones sulfito y sulfuro
- la plata contenida en el fijador agotado se recuperaba con una pureza del 90% debido al sulfuro de plata que se formaba

4.1.2 adecuaciones realizadas

Para resolver los problemas detectados en este proceso y eficientarlo se efectuaron las siguientes acciones:

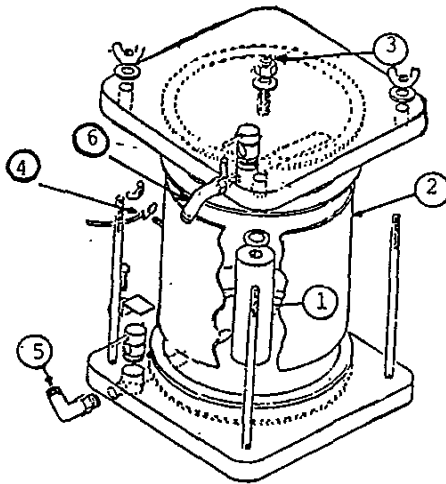
- se adquirió otro tipo de celda más pequeña y completamente cerrada (figura 11)
- solo cuenta con un cátodo para recuperar la plata
- solo se necesita un carbón como ánodo
- se sustituyó la compresora, la agitación se logra recirculando el fijador con una bomba a través de la celda

4.1.3 características del proceso modificado

El proceso modificado se presenta en la figura 12.

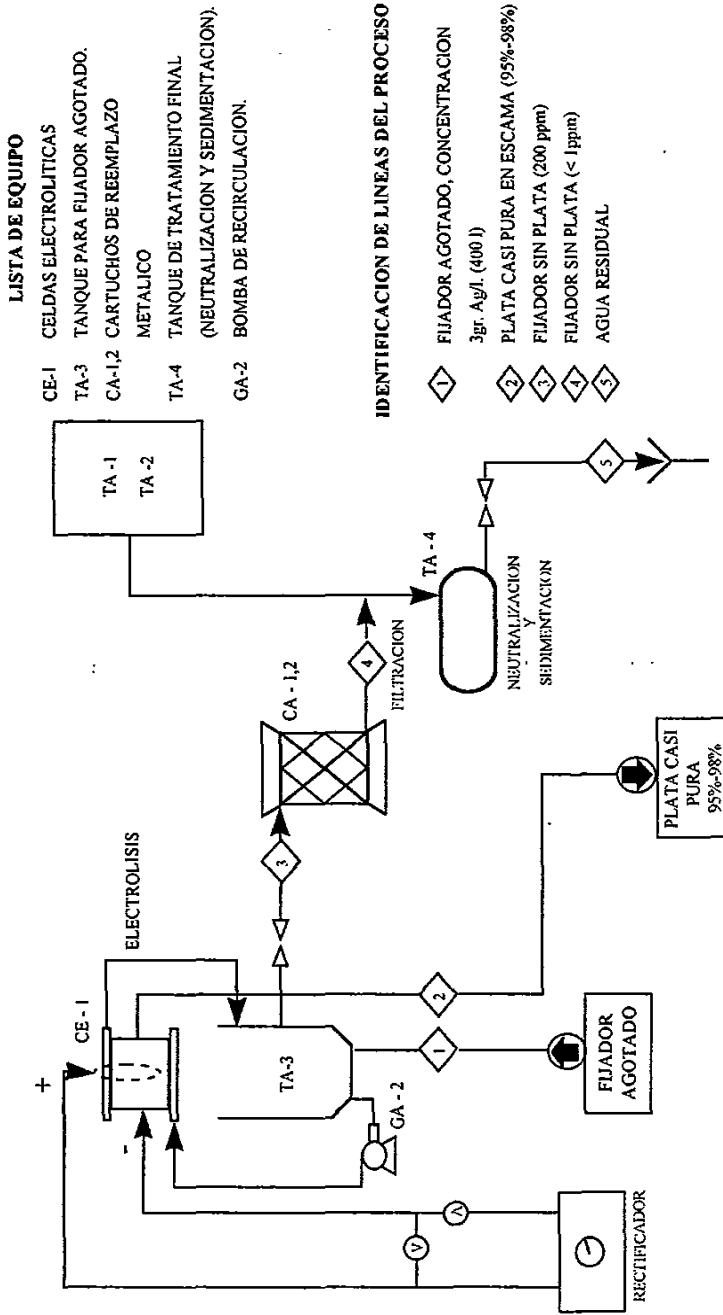
- actualmente con una celda (clave CE-1, figura 12) se procesan 400 L de fijador agotado
- el tiempo del proceso se disminuyó a 24 horas
- se disminuyó el número de equipos que se operaban para procesar 400 L de fijador agotado
- se eliminaron los precipitados de sulfuro de plata
- toda la plata recuperada queda adherida únicamente al cátodo
- el desprendimiento de la plata es más fácil y rápido ya que solo es un cátodo
- el ánodo se puede cambiar con facilidad
- la plata recuperada es del 95% al 98% de pureza

FIGURA 11. CELDA DE ELECTROLISIS ACTUAL.



- 1) ANODO
- 2) CATODO
- 3) TERMINAL DEL ANODO
- 4) TERMINAL DEL CATODO
- 5) ENTRADA DE FIJADOR AGOTADO
- 6) SALIDA DEL FIJADOR DESPLATEADO

FIGURA 12. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO MODIFICADO DEL FIJADOR AGOTADO.



4.2 LAVADO DE PELÍCULA DE RAYOS X Y ARTES GRAFICAS

4.2.1 problemas detectados en la realización del proceso

Se realizó una investigación de los métodos de recuperación de plata de este tipo de materiales, mencionados en la sección 2.2.4, y posteriormente, se analizó el proceso con respecto a las expectativas de la empresa de aumentar su producción y obtener su registro de aguas residuales, detectándose varios aspectos que afectan los objetivos de la microindustria:

- el lavado y enjuague de la película se llevaba a cabo en forma manual utilizando cajas de acero inoxidable tipo escurridor (con placas sucesivas) conocidas como *archiveros* con capacidad de 1 kg de película por cada 10 minutos
- el agua de lavado y de enjuague se transvasaba en forma manual a los depósitos donde se floculaba para separar los lodos con plata del agua
- el secado de los lodos se realizaba con un quemador
- la microindustria necesita la producción del lavado de película que era de 100 kg por lote, mismo que se realizaba en dos días para obtener de 800g a 1000g de plata
- el agua residual del proceso de lavado de película contenía gran cantidad de iones, entre ellos sodio y sulfatos, y presenta altos valores de conductividad eléctrica rebasando la NOM-002-ECOL-1996
- el mayor aporte de iones se originaba en las operaciones de lavado y floculación del agua de lavado de película por la utilización de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico
- se tiene que neutralizar el agua de este proceso, después de decantar los lodos, con hidróxido de sodio aumentando, con esto, iones en solución
- se requiere que la solución de lavado este a temperatura de ebullición para que el lavado se realice rápidamente

4.2.2 adecuaciones realizadas

Con el fin de mejorar la eficiencia de la operación, la calidad del agua residual y aumentar la producción, se cambiaron los equipos y métodos de lavado de película como se describe:

- actualmente el proceso de lavado de película se realiza utilizando un reactor con agitación similar a una mezcladora de cemento que tiene la solución de lavado
- el enjuague se realiza en el mismo reactor
- el agua de lavado y enjuague se envía por medio de una bomba a los tanques de floculación
- se adquirió un horno para el secado de los lodos
- se sustituyó el hidróxido de sodio del lavado de película por una enzima biodegradable que a través de reacciones de hidrólisis rompe la emulsión, degradándola a péptidos solubles y aminoácidos, liberando la plata sin afectar la base de la película
- se sustituyó el ácido sulfúrico por un floculante más eficiente utilizando concentraciones bajas (4 ppm)
- se adquirió un horno para la fundición de los lodos a plata casi pura

4.2.3 características del proceso modificado

Las modificaciones realizadas se presentan en la figura 13.

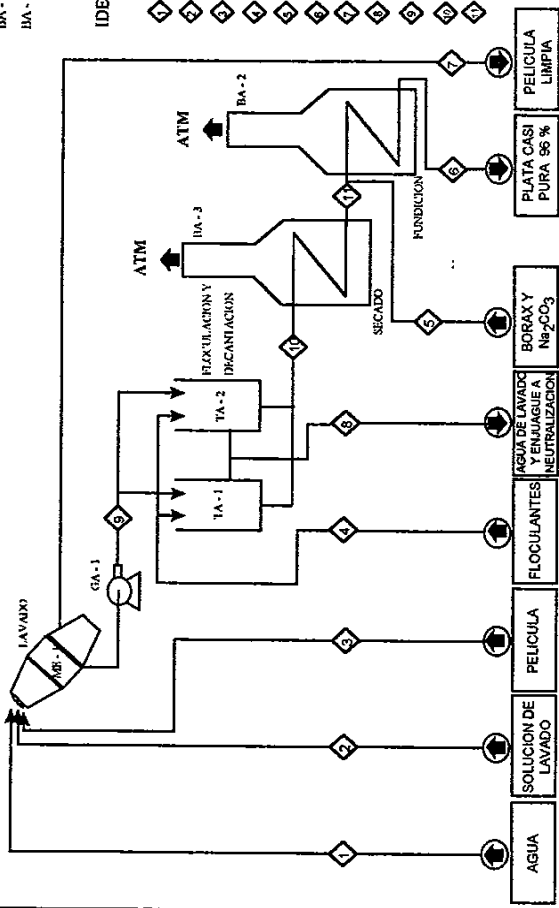
- el reactor (clave ME-1, figura 13) instalado actualmente tiene una capacidad para procesar 1 tonelada de película en aproximadamente 8 horas
- la película se introduce directamente al reactor
- el enjuague se realiza en el mismo reactor, descargando primero el agua de lavado por el fondo del reactor a un contenedor donde se envía por medio de una bomba (clave GA-1, figura 13), a los tanques de floculación (clave TA-2 y TA-3, figura 13), al finalizar los enjuagues se descargan de la misma forma que el agua de lavado
- ahorro energético del 100% ya que no es necesario calentar la disolución de lavado
- los lodos se secan en un horno (clave BA-3, figura 13) ya que se aumentó la producción y por consecuencia aumentó la cantidad de lodos, los cuales se funden a lingote en un horno de flama directa (clave BA-2, figura 13) de mayor capacidad que el anterior de crisol
- se obtienen de 8 a 10 kg de plata por tonelada de película lavada
- con el cambio de materias primas se logra tener un agua residual con bajo nivel de iones inorgánicos, y con una composición básicamente de tipo orgánico, por lo que puede ser tratada mediante procesos biológicos
- el agua residual no requiere ninguna neutralización ya que el proceso se realiza en un medio ligeramente alcalino (pH entre 8 y 9)

FIGURA 13. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO MODIFICADO DE LAVADO DE PELICULA.

- LISTA DEL EQUIPO:
- ME-1 MEZCLADORA (REACTOR DE LAVADO).
 - GA-1 BOMBA
 - TA-1 TANQUE DE FLOCULACION.
 - TA-2 TANQUE DE FLOCULACION.
 - BA-2 HORNO BASCULANTE DE FUNDICION.
 - BA-3 HORNO DE SECADO.

IDENTIFICACION DE LINEAS DE PROCESO:

- 1 AGUA
- 2 SOLUCION DE LAVADO (ENZIMA BIODEGRADABLE).
- 3 PELICULA (1 TONELADA).
- 4 FLOCULANTES (4 PPM).
- 5 FUNDENTES
- 6 PLATA CASI PURA EN BARRA (99%).
- 7 PELICULA LIMPIA.
- 8 AGUA DE LAVADO Y ENJUAGUE A NEUTRALIZACION.
- 9 AGUA DE LAVADO Y ENJUAGUE A FLOCULAR.
- 10 LODOS CON PLATA HUMEDOS.
- 11 LODOS CON PLATA SECOS A FUNDICION (DEL 50% - 60% DE PLATA).



4.3 REFINACION DE PLATA

4.3.1 problemas detectados en la realización del proceso

En este proceso se hizo un análisis de la operación y rendimiento que la celda Thum presentaba, además de buscar en la literatura la descripción de este tipo de celda para detectar posibles anomalías en su operación, logrando encontrar:

- la eficiencia del proceso era del 82%
- la disolución de la celda Thum arrastrada con la plata refinada, y el agua de enjuague de la misma plata se almacenaban para procesarse por otro método y obtener lodos grises de los que se recuperaba posteriormente la plata, operación que se realizaba mensualmente
- el agua residual del proceso de precipitación de plata (para obtener los lodos grises) contenía electrólitos como cloruro de sodio, ácido nítrico, además de ácido sulfúrico y zinc en solución

4.3.2 modificaciones realizadas

Para lograr una mayor eficiencia del proceso se realizaron las siguientes modificaciones:

A) primera modificación:

- se comenzó a regresar el agua de enjuague de la plata refinada a la celda Thum ya que lo único que contiene es nitrato de plata y ácido nítrico en disolución, y no hay posibilidad de contaminación (24), con esta modificación se eliminó el proceso de precipitación de cloruro de plata

A.1) resultados de la primera modificación:

- la eficiencia de la celda Thum aumento a 96% (figura 14), esto indica que la celda aumentó su eficiencia en un 15% logrando refinar el total de plata que entra a la celda, sin tener otro proceso adicional innecesario, como lo era el recuperar la plata del agua de enjuague de la plata refinada (figura 15)
- con esta modificación el balance de materia de la celda quedó de la siguiente forma:

$$\% \text{ Ag lingotes} = \% \text{ Ag lodos anódicos} + \% \text{ Ag pura}$$

FIGURA 14. RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MODIFICACION DE LA CELDA THUM
SERIE 1. ANTES DE MODIFICAR LA CELDA
SERIE 2. DESPUES DE MODIFICAR LA CELDA

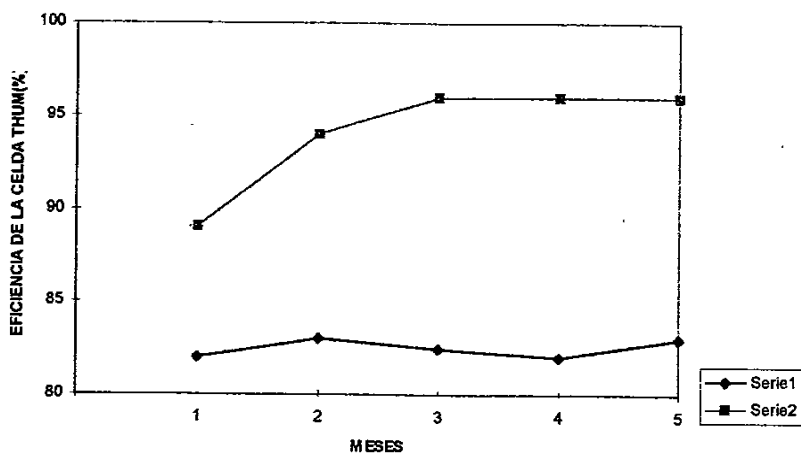
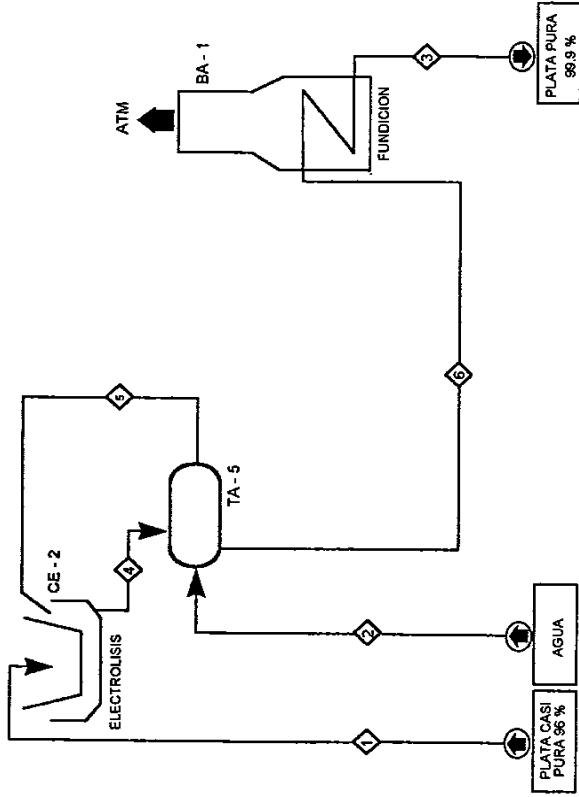


FIGURA 15. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PRIMERA MODIFICACION DEL PROCESO DE REFINACION DE LA PLATA.



LISTA DEL EQUIPO:

- BA - 1 HORNO DE CRISOL.
- CE - 2 CELDA TIUM DE REFINACION
- TA - 5 TINA DE ENJUAGUE DE LA PLATA REFINADA.

IDENTIFICACION DE LINEAS DEL PROCESO

- 1 PLATA CASI PURA, PROVENIENTE DE ELECTROLISIS Y DEL LAVADO DE PELICULA EN BARRAS 96% O ESCAMA (95% - 98%).
- 2 AGUAS DE ENJUAGUE
- 3 PLATA PURA EN FORMA DE GRANILLA (99,9 %).
- 4 PLATA REFINADA EN FORMA DE AZUCAR SIN ENJUAGAR.
- 5 AGUA DE ENJUAGUE DE LA PLATA REFINADA.
- 6 PLATA REFINADA ENJUAGADA Y SECA.

NOTAS :
 ANTES DE FUNDIR LA PLATA REFINADA SE SECA.

A.2) problemas detectados después de la primera modificación:

- el tiempo de refinación de plata era demasiado lento y la microindustria necesitaba disponer en el menor tiempo posible de este metal precioso para su venta y lograr la liquidez de la planta
- este era el “cuello de botella” de los procesos ya que era el que requería mayor tiempo para efectuarlo, además de ser el proceso más peligroso debido al ácido nítrico utilizado

B) segunda modificación:

- se reemplazó la celda Thum por un horno de crisol con capacidad de 21 Kg de material donde actualmente se refina la plata casi pura proveniente del proceso de electrólisis del fijador agotado y del lavado de película, ya que anteriormente se tenía un horno de crisol con capacidad de 15 Kg de material para todos los procesos

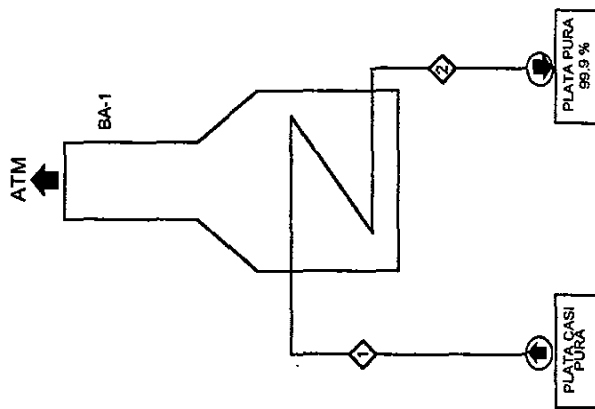
B.1) características del proceso modificado:

El proceso modificado se representa en la figura 16.

- actualmente en el proceso de refinación se obtiene una plata del 99.9% de pureza soportado por el análisis realizado a granalla proveniente de ambos procesos (documento 1 y2)
- este proceso se realiza en aproximadamente 3 horas
- se eliminaron procesos adicionales innecesarios
- no se tiene ningún tipo de descarga que pueda afectar la calidad del agua

Es importante señalar que con la modificación de los procesos de electrólisis del fijador agotado, del lavado de película y de la refinación de plata, se hicieron más eficientes las operaciones, se disminuyó el tiempo de proceso y se simplificaron considerablemente las actividades de la empresa en estudio como se observa en la figura 17 y 18 en donde se presentan el diagrama de bloques de los procesos y el plano de distribución de los equipos adquiridos como consecuencia de las modificaciones.

FIGURA 16. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SEGUNDA MODIFICACION DEL PROCESO DE REFINACION DE PLATA.



LISTA DE EQUIPO

BA - 1 HORNO DE CRISOL.

IDENTIFICACION DE LINEAS DE PROCESO

1 PLATA CASI PURA, PROVENIENTE DE ELECTROLISIS Y DEL LAVADO DE PELICULA (EN ESCAMA DEL 95 AL 98% O EN BARRA AL 96%)

2 PLATA PURA AL 99.9%

DOCUMENTOS 1 Y 2 ANALISIS REALIZADOS A LA GRANALLA PROVENIENTE DE LOS DOS DE LAVADO DE PELICULA Y DE ESCAMA.

LABORATORIO DE PRUEBAS CERTIFICACION DE CALIDAD DE PLATA Y ORO
SINALP
 C 601 635
Atlestio Lobato Meza



Banco Atlas 14 37
 Tel. (7 62) 231-189
 Tuxtla, Gu.
 México

AUTORIZADO SECDEFIC/CI
 Nº 312-44-95/13071661
 R.F.C. LOANM-459220V2

INFORME DE RESULTADOS

Nombre e Puesto del Solicitante: _____
 Lugar de Procedencia: _____
 Lugar de Emisión: _____
 Nombre del Cliente: **NAUTILA S de CV. S. JUAN XALAPA**
 Lugar de Emisión: **OSASO, MEXICO D. F. 56123293**
 Descripción e Identificación de la Muestra: **MUESTRA IDENTIFICADA COMO: RESANILLA (1/250.000.000.000.000)**
 Fecha: _____
 Recepción: **05/05/95** Evaluación de la prueba: **CS/05/95**
 Descripción: El presente informe se refiere exclusivamente a las piezas procedidas
MUESTRO
 Piezas seleccionadas: _____ Muestra tomada: **0-100000**
 Ensayos realizados: _____ Residuos devueltos: **0-667000**
 Descripción: **LA MUESTRA SE TOMO EN LA INDUSTRIA**
METODO DE PRUEBA
DETERMINACION DE LA LEY EN PLATA - METODO SILVER-SPAN-BLANCH-638-6572-89-4
 Descripción: Adición exclusión o información
 Ley de la aleación entre el peso del metal puro y el peso total de la aleación expresada en milésimas
RESULTADOS
 Muestra 1: **53333** No. 2 **17777** No. 3 **17777** No. 4 **17777** No. 5 **17777**
NIVEL DE PRECISION
3 MILESIMAS 457100 de 195
 Tuxtla, Gu., a _____ de 195
 S. JUAN XALAPA, GUERRERO, MÉXICO

FOLIO N.º **714**
 Los Laboratorios de Plata y Oro SINALP, al emitir este informe, se comprometen a proporcionar a los clientes la información más completa y precisa posible, de acuerdo con los procedimientos establecidos en el Reglamento de Pruebas de Plata y Oro emitido por el SECEFI. Este informe es válido únicamente para el uso que se indica en él. No se responsabiliza por el uso que se haga de él fuera de los límites establecidos en el presente documento.

LABORATORIO DE PRUEBAS CERTIFICACION DE CALIDAD DE PLATA Y ORO
SINALP
 C 601 635
Atlestio Lobato Meza



Banco Atlas 14 37
 Tel. (7 62) 231-189
 Tuxtla, Gu.
 México

AUTORIZADO SECDEFIC/CI
 Nº 312-44-95/13071661
 R.F.C. LOANM-459220V2

INFORME DE RESULTADOS

Nombre e Puesto del Solicitante: _____
 Lugar de Procedencia: _____
 Lugar de Emisión: _____
 Nombre del Cliente: **NAUTILA S de CV. S. JUAN XALAPA**
 Lugar de Emisión: **OSASO, MEXICO D. F. 56123293**
 Descripción e Identificación de la Muestra: **MUESTRA IDENTIFICADA COMO: UNA GRANALLA DE RESANA**
 Fecha: _____
 Recepción: **18/05/95** Evaluación de la prueba: **18/05/95**
 Descripción: El presente informe se refiere exclusivamente a las piezas procedidas
MUESTRO
 Piezas seleccionadas: _____ Muestra tomada: **0-00000**
 Ensayos realizados: _____ Residuos devueltos: **0-00000**
 Descripción: **UNA GRANALLA DE RESANA**
METODO DE PRUEBA
DESVIACION: ADICION EXCLUSION O INFORMACION
 Ley de la aleación entre el peso del metal puro y el peso total de la aleación expresada en milésimas
RESULTADOS
 Muestra 1: **2000** No. 2 **2000** No. 3 **17777** No. 4 **17777** No. 5 **17777**
NIVEL DE PRECISION
3 MILESIMAS 457100 de 195
 Tuxtla, Gu., a _____ de 195
 S. JUAN XALAPA, GUERRERO, MÉXICO

FOLIO N.º **7011**
 Los Laboratorios de Plata y Oro SINALP, al emitir este informe, se comprometen a proporcionar a los clientes la información más completa y precisa posible, de acuerdo con los procedimientos establecidos en el Reglamento de Pruebas de Plata y Oro emitido por el SECEFI. Este informe es válido únicamente para el uso que se indica en él. No se responsabiliza por el uso que se haga de él fuera de los límites establecidos en el presente documento.

87

FIGURA 17. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO ACTUAL

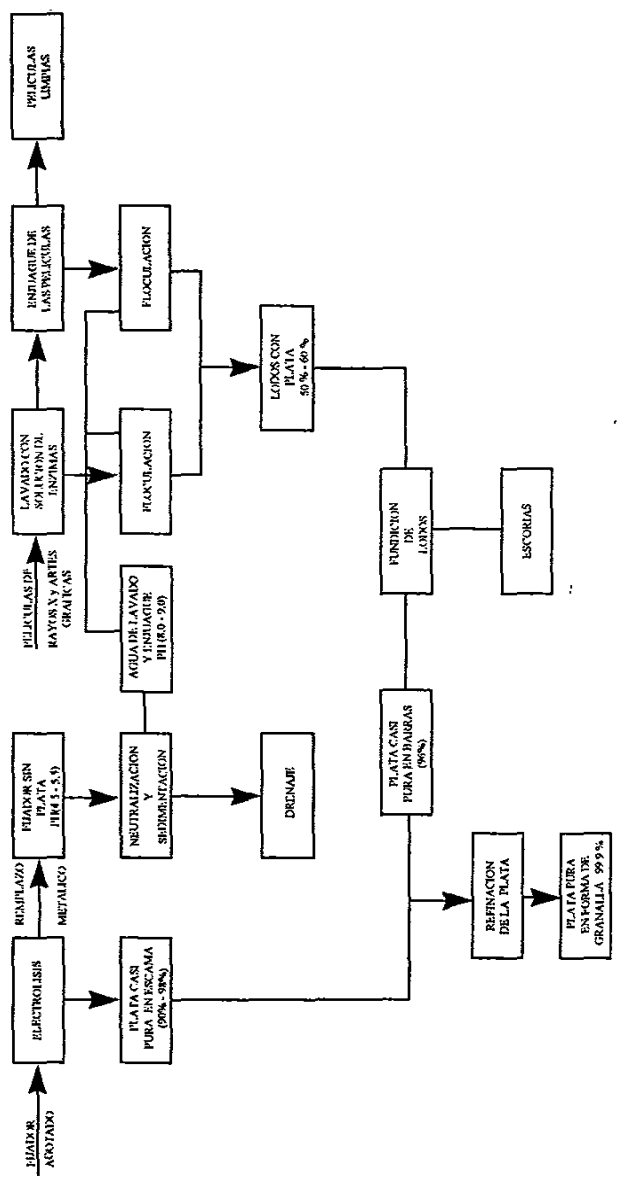
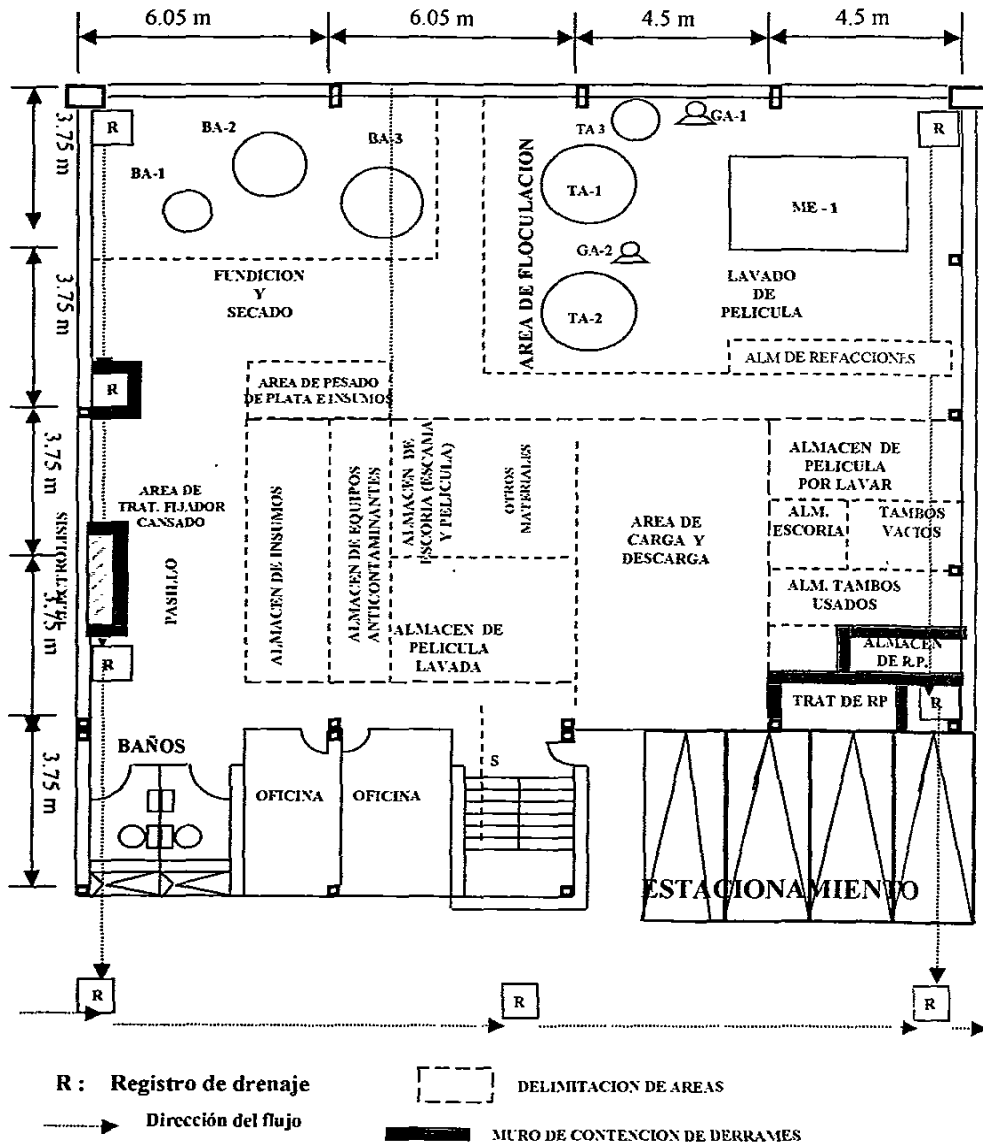


FIGURA 18
PLANO DE DISTRIBUCION DE LA PLANTA



4.4 CARACTERÍSTICAS DE DESCARGA DE AGUA RESIDUAL DESPUÉS DE LAS MODIFICACIONES

Después de las modificaciones practicadas se realizaron los análisis correspondientes obteniéndose los resultados presentados en la tabla 3.

Los resultados obtenidos comparados con los análisis practicados antes de modificar los procesos (tabla 2), son satisfactorios ya que todos los parámetros que anteriormente estaban excedidos disminuyeron notablemente logrando entrar en norma, además de minimizar pérdidas de material con plata en forma de sólidos sedimentables, sólidos suspendidos y sólidos disueltos en el proceso de lavado de película. Otro dato importante es que para neutralizar el agua residual del proceso de electrólisis del fijador agotado y del lavado de película solo se requiere mezclar ambos efluentes ya que la descarga de lavado de película tiene un pH entre 8 y 9, y la de electrólisis tiene un pH entre 4.5 y 6, con lo que la mezcla homogénea nos dio un pH de 6.89 reportado en el análisis.

TABLA 3. ANALISIS DEL AGUA RESIDUAL DE DEFORX, DESPUES DE LAS MODIFICACIONES

Parámetro (Unidades)	Método	Resultado
pH PROMEDIO (UNIDADES Ph)	NMX-AA-08	6.89
TEMPERATURA PROMEDIO (°C)	NMX-AA-07	23.700
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA PROMEDIO (umhos)	NMX-AA-93	2546.23
SOLIDOS SEDIMENTABLES (ml/l/h)	EPA 16015	1.000
ALUMINIO TOTAL (mg/l)	EPA 392	8.967
ARSENICO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.0050
CADMIO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.068
CIANUROS (mg/l)	NMX-AA-58	0.611
COBRE TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.054
CROMO HEXAVALENTE (mg/l)	NMX-AA-41	0.005
CROMO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.133
FLUORUROS (mg/l)	NMX-AA-77	0.25
MERCURIO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.0081
NIQUEL TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.044
PLATA TOTAL (mg/l)	EPA 272.1	0.025
PLOMO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.100
ZINC TOTAL (mg/l)	NMX-AA-51	0.319
FENOLES (mg/l)	NHX-AA-50	0.368
SAAM (mg/l)	NMX-AA-39	7.320
GRASAS Y ACEITES (mg/l)	NMX-AA-05	9.00
DBO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-28	2730.00
DQO TOTAL (mg/l)	NMX-AA-30	5438.60
SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (mg/l)	NMX-AA-34	150.00
SOLIDOS TOTALES (mg/l)	NMX-AA-34	5864.00
SOLIDOS DISUELTOS TOTALES (mg/l)	NMX-AA-34	5814.00

CAPÍTULO 5

RESUMEN

5.1 RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE FIJADOR AGOTADO (MÉTODO ELECTROLÍTICO)

En seguida se presentará una comparación del método actual y el anterior con el fin de identificar las modificaciones realizadas y se comprenda con mayor facilidad las ventajas y beneficios de estas, además de que en otro punto se explica las justificaciones de estas modificaciones que fueron realizadas en el equipo empleado para la recuperación de plata.

5.1.1 comparación del método anterior con el actual

MODIFICACION	PROCESO ANTERIOR	PROCESO ACTUAL
número de celdas	4	1
número de ánodos por celda	15	1
número de cátodos por celda	5	1
capacidad de fijador agotado	400 L	400L
medio de agitación	compresora (aire)	bomba (recirculación)
pureza de la escama obtenida	90 %	96%
tiempo de proceso	48 horas	24 horas

5.1.2 justificación de las modificaciones

MODIFICACIÓN	JUSTIFICACIÓN
número de celdas	<ul style="list-style-type: none">• la celda actual tiene la misma capacidad de proceso, el tiempo de proceso es menor, es más pequeña y más practica para desensamblarla, además de que ocupa poco espacio• la celda anterior es obsoleta e insegura ya que la celda esta abierta y esta al alcance de cualquier persona
número de ánodos por celda	<ul style="list-style-type: none">• es importante que se tenga un equipo con el que no se tengan tantos problemas de mantenimiento así que la celda actual representa una buena opción ya que fácilmente se le cambia el ánodo en caso de necesitarlo• la celda anterior tenía el inconveniente de que al desarmar la celda el ánodo debía tratarse con mucho cuidado ya que se formaba de 15 carbones era bastante grande y si se rompía uno era muy difícil de sustituirlo
número de cátodos por celda	<ul style="list-style-type: none">• la ventaja más importante de esta modificación es que ya no se tienen que limpiar 5 cátodos sino sólo uno y su limpieza es más sencilla y más rápida• el tamaño y forma de la celda también son importantes siendo el cátodo actual más fácil manipular
medio de agitación	<ul style="list-style-type: none">• esta modificación nos evita la formación de precipitados de sulfuro de plata que se forman cuando el fijador reacciona con el oxígeno del aire• la agitación por recirculación del fijador en la misma celda nos ayuda a tener un sistema cerrado y con esto disminuir al máximo la formación del precipitado mejorando la calidad de la escama así como los rendimientos de recuperación de plata

5.2 LAVADO DE PELÍCULA DE RAYOS X Y ARTES GRÁFICAS

En seguida se dará una comparación de el método actual y el anterior con el fin de identificar las modificaciones realizadas y se comprenda con mayor facilidad las ventajas y beneficios de estas, además de que en otro punto se explica las justificaciones de estas modificaciones que en este proceso fueron de maquinaria y materias primas.

5.2.1 comparación del método anterior con el actual

MODIFICACION	PROCESO ANTERIOR	PROCESO ACTUAL
equipo de lavado	un tanque y archiveros	reactor con agitación
operación	manual	sistema hidraulico
equipo de enjuague	tanque	en el mismo reactor
equipo de secado de lodos	quemador	horno
equipo de fundición de lodos	horno de crisol capacidad de 15 kg	homo de flama directa
solución de lavado	sosa	enzima biodegradable
capacidad de película lavada	100 kg por lote	1 tonelada por lote
floculante	ácido sulfúrico (conc. 1%)	polímero (conc. 4ppm)
tiempo de proceso	20 horas	8 horas

5.2.2 justificación de las modificaciones

MODIFICACIÓN	JUSTIFICACIÓN
equipo de lavado	<ul style="list-style-type: none"> el equipo actual es más eficiente, tiene agitación propia generada por su motor hidraulico, el tiempo de proceso es menor y tiene una capacidad mayor de proceso, además de que el enjuague de la película se realiza en el mismo reactor el equipo anterior es obsoleto y rudimentario requiere de mano de obra constante para el lavado de la película ya que continuamente se sumergen en la

solución de lavado pequeñas cantidades de película realizándose el lavado y enjuague manualmente

MODIFICACIÓN

JUSTIFICACIÓN

equipo de secado de lodos

- con el equipo de lavado adquirido era indispensable realizar el secado de estos lodos más rápido y con un equipo apropiado para la cantidad de lodos provenientes de una tonelada de película, por esta razón se adquirió un horno de secado, provisto de un posquemador para asegurar la mejor combustión de los humos y partículas desprendidas emitidas a la atmósfera
- al secar los lodos con un quemador se tiene el inconveniente de que además de que es lento el proceso por las enormes pérdidas de calor, no es una forma segura de hacerlo por las emisiones de gases que se generan

solución de lavado

- la solución actual como ya se explico anteriormente es biodegradable y por tal motivo es más fácil de procesar el agua de desecho en una planta de aguas residuales además de que con este cambio de materia prima se tiene un ahorro energético del 100% ya que no es necesario calentar el agua de lavado para que actúe eficientemente en la película y desprenda la emulsión que contiene plata
- la sosa es un reactivo alcalino y peligroso, para que funcione en el lavado de película debe calentarse la solución de lavado a temperatura de ebullición haciéndola más peligrosa además de que el agua de desecho tendrá un alto contenido de iones y por lo tanto aumentará la conductividad eléctrica y el DQO

floculante

- el floculante actual es un polímero con una acción de separación mayor que el floculante anterior logrando disminuir la cantidad de sólidos suspendidos como lo muestra el análisis de aguas residuales
- el anterior floculante era el ácido sulfúrico bastante corrosivo

5.3 REFINACION DE PLATA

En seguida se dará una comparación del método actual y el anterior con el fin de identificar las modificaciones realizadas y se comprenda con mayor facilidad las ventajas y beneficios de estas, además de que en otro punto se explica las justificaciones de estas modificaciones que se realizaron en el equipo empleado y en el proceso.

5.3.1 comparación del método anterior con el actual

MODIFICACION	PROCESO ANTERIOR	PROCESO ACTUAL
equipo de refinación	celda Thum	horno de crisol capacidad 21 kg
método de refinación	electrólisis	fundición
tiempo de proceso	24 horas	3 horas

5.3.2 justificación de las modificaciones

MODIFICACIÓN	JUSTIFICACIÓN
equipo de refinación	<ul style="list-style-type: none"> • el equipo de refinación actual es más fácil de manejar y se requiere de menor tiempo de procesamiento • el equipo anterior era más lento y el manejo era complicado y riesgoso ya que la celda Thum se formaba de una solución de ácido nítrico que al contacto con la piel de inmediato provocaba quemaduras

5.4 CONCLUSIONES

Los cambios que ha sufrido la microindustria en su maquinaria y en sus materias primas para la realización de sus procesos, han contribuido de manera positiva minimizando el impacto ambiental, haciendo más eficientes los procesos y aumentando la capacidad de producción, de la siguiente manera:

- se disminuyó en un 50% el tiempo del proceso de fijador agotado
- se aumentó un 6% la pureza de la plata metálica en forma de escama del proceso de electrólisis
- se disminuyó en un 60% el tiempo de proceso del lavado de película
- se aumentó 10 veces la capacidad de producción por lote de lavado de película
- se logró un ahorro energético del 100% en el lavado de película
- se disminuyó en un 87.5% el tiempo de proceso de refinación de plata
- con el cambio de materias primas se logró disminuir: conductividad eléctrica un 96%, sólidos suspendidos un 92%, sólidos sedimentables un 99.5%, sólidos disueltos un 88%, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) un 30% y Demanda Química de Oxígeno (DQO) un 48.7%.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Aliotta, J. (Junio 7-11, 1982). Silver recovery and refining from photographic solutions, 6th international precious metals institute conf., pp. 597-601
- 2.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1983). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 3.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1984). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 4.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1985). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 5.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1986). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 6.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1987). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 7.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1988). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 8.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1989). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 9.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1990). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 10.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1991). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:

- 11.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1992). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 12.- Consejo de Recursos Minerales Ed. (1993). *Anuario estadístico de la minería Mexicana*, Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). México, D:F:
- 13.- Eastman Kodak Company (1972). Recovery silver from photographic materials, pp. 25
- 14.- Eastman Kodak Company (1989). "Disposal and treatment of photographic effluent in support of clean water", Environment information from Kodak, pp. 37
- 15.- General Services Administration (August, 1976). Guide for the recovery of silver from used fixing solution and scrap film, pp. 10
- 16.- H. Baines (1958). The science of photography, Fountain Press, pp. 319
- 17.- Héctor Aguilar Ricketson (1968). Artesanía de la plata, unión tipográfica editorial hispano americana, pp. 232
- 18.- I.N.E.G.I. (1992). La Minería en México, edición 1992, pp.127
- 19.- Kirk Othmer (1963). Encyclopedia of chemical technology, second edition, vol. 15, petroleum (refinery processes) to poisons. Editorial Board, pp. 923
- 20.- Kodak Publication No. Z-23ED (1972). Data books on photographic chemistry, parte 1, pp. 32
- 21.- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, 1988. pp. 138
- 22.- Lorenzo G.A. (Junio 2-5, 1981). "Silver recovery from waste film and hipo solutions", int'l. precious metals inst. conf., pag. 383-390
- 23.- Luis J. Curtman (1978). Análisis químico cualitativo basado en las leyes de equilibrio de la ionización, Manuel Marín y Cía, Editores, pp. 572.
- 24.- Morano, S.J. (Junio 2-5, 1981). "Silver recovery from waste film by burning", int'l. precious metals inst. conf., pag. 369-377
- 25.- Paul Wavrock (Junio, 1990). Waste management for the photo processing industry, pp. 82

- 26.- Robert H. Dreisbach, William O. Robertson (1988). Manual de toxicología clínica prevención, diagnóstico y tratamiento, 6a. edición, editorial el manual moderno, S.A. de C.V. pp. 556
- 27.- The National Association of Photographic Manufacturers (NAPM) "Pollution prevention for silver imagin systems seminar", Lake Buena Vista, Florida, May 11-14, 1994
- 28.- Villalobos de Alba Sergio Antonio (1970). Recuperación de plata en la industria fotográfica, Tesis. U.N.A.M.,pp. 129
- 29.- Wood, Keenan, Bull (1982). Química general, editorial harla, pp. 381