



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

Ingeniería Química

“RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE EFLUENTES DEL
REVELADO RADIOGRÁFICO”

TESIS

Para obtener el título de

Ingeniero Químico

PRESENTA:

Arellano Montes Diego Adrian

JURADO DE EXAMEN

DIRECTOR: M. en IQ. FRANCISCO JAVIER ALMAZÁN RUIZ
ASESOR: DR. FRANCISCO VIDAL CABALLERO DOMINGUEZ
ASESORA: M. en C. IQ. YENIFFER PAOLA ARAÚZ TORRES
SINODAL: M. en C. CESAR SAUL VELAZCO HERNANDEZ
SINODAL: MTRA. PAULETTE TAPIA TORRES



CIUDAD DE MÉXICO

Octubre 2022



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.

Agradecimientos.

El presente trabajo es dedicado principalmente a mi, para no olvidar mi esfuerzo, empeño y dedicación; a través del largo tiempo que me tomo realizarlo, que pese a las pausas, tropiezos, desconocimiento de nuevos temas y desmotivaciones, la perseverancia por el querer que las cosas sucedan me lleva a la culminación de una etapa en mi vida, que me lleno de muchas experiencias buenas y malas, a conocer gente buena y mala dependiendo de la perspectiva con la que se mira, en todo caso lo anterior me ha llevado a ser la persona que soy y que puedo ser.

En segundo lugar, pero sin restar merito a mis padres Gerardo y M^a Elena que desde pequeño inculcaron en mí, el esforzarme y enfocarme en mis estudios, exigiéndome al máximo, buscando que tuviera una superación, brindándome oportunidades que ellos no pudieron tener a través de su esfuerzo y sacrificio. Los he visto trabajar incansablemente, antes de salir el sol, hasta altas horas de la noche, incluso de madrugada, todo para que yo estuviese en este momento, en este lugar, no tengo las palabras, ni el gesto necesario para agradecer su gran esfuerzo, los sueños y metas truncados por traerme a este momento, espero este momento y estas palabras sirvan para compensar un poco de lo mucho que me han ofrecido, desde las lecciones, los consejos, los regaños y hasta las reprimendas, todo lo bueno y lo malo han sido de gran ayuda me han llevado a ser la persona que soy el día de hoy, pese a no ser el mejor y no cubrir todas sus expectativas vivo bajo la bases que ustedes me inculcaron. Si pudiera agradecer por todo lo que me han dado no tendría las paginas necesarias para escribirlo, espero este texto pueda expresar una pequeña parte de ese agradecimiento.

A mi asesor “Paquito” por aceptarme como su asesorado, abrieme las puertas de en sus laboratorios UAM-I, FES Zaragoza y sobre todo brindarme su amistad, conocimiento y experiencia. “Gracias”.

A mis amigos y compañeros que de mencionarlos no terminaría, pero no puedo evitar el mencionar a dos de ellos “toallin” quien me motivo a continuar con mis estudios cuando el camino era confuso y Memo quien me ha dado su amistad y apoyo durante mi estadía en FES Zaragoza, a todos y cada uno de ustedes gracias.

A mi novia “Mimi” quien hasta el momento me ha apoyado y creído en mi levantándome en mis momentos más oscuros, no puedo decir más en este texto que un enorme “Gracias”, espero poder significar un poco de lo mucho que tú para mí.

Contenido

CAPTULO I.....	1
ANTECEDENTES	1
Historia e importancia de la Plata en el mundo.....	1
Usos industriales y demanda de la Plata.	2
Uso de la plata en la industria fotográfica y rayos X.	4
Proceso de revelado radiográfico.....	4
Revelado.....	5
Fijado	6
Lavado.....	6
Secado	6
Desechos provocados por el revelado de rayos X.	6
Análisis tóxico de los componentes de una película radiográfica.....	8
Plata contenida en las placas radiográficas.....	9
Alternativas tecnológicas para el tratamiento de efluentes ricos en plata y recuperación del metal.....	9
Cementación.....	10
Resinas de intercambio iónico.....	11
Precipitación química.....	12
Recuperación electrolítica.	13
Ventajas y Desventajas de los procesos electroquímicos.....	14
Reactores electroquímicos.	15
Tipos de Reactores Electroquímicos.	16
Reactores electroquímicos tipo cilindro rotatorio.	16
Reactores electroquímicos de tipo Filtro Prensa (FM01).	18
Fenómenos de transporte en los procesos electrolíticos	19
Mecanismo de electrodeposición.	20
Criterios de diseño de un proceso electrolítico.....	22
Justificación.	25

Objetivos.....	26
Capitulo II.....	27
Estrategia experimental.....	27
Caracterización fisicoquímica.....	27
Caracterización termodinámica.....	28
Caracterización electroquímica.....	28
Reactor de cilindro rotatorio (RCE-LC).....	31
Capitulo III.....	32
Análisis y discusión de resultados.....	32
Caracterización fisicoquímica del efluente.....	32
Caracterización termodinámica diagrama tipo Pourbaix.....	33
Caracterización electroquímica.....	35
Potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés).....	35
Voltamperometría cíclica VC.....	37
Cronoamperometría. C.A.....	40
Curvas de corriente muestreada.....	42
Macroelectrólisis.....	44
Análisis de microscopia de barrido electrónico.....	47
Capitulo IV.....	49
Conclusiones.....	49
Perspectivas futuras del proyecto.....	50
Bibliografía:.....	51

Índice de Figuras.

Figura 1 Demanda y aplicaciones de Plata a nivel mundial.....	3
Figura 2 Diagrama de bloques del proceso de revelado radiográfico, a través de sus distintas etapas y los principales procesos químicos que ocurren en cada una de ellas.	5
Figura 3 Reactor de electrodo de cilindro rotatorio. a) Electrodo de sulfatos Saturados, (Hg/HgSO ₄ /K ₂ SO ₄), b) Alimentador de corriente, c) Caframo™, d) Cátodo de acero Inoxidable S316), e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en ingles) de RuO ₂ /IrO ₂ .	17
Figura 4 (a) FM01-LC escala laboratorio, (b) promotor de turbulencia tipo D y (c) electrodos de malla estructurados, así como (d) canal de distribución.	19
Figura 5 Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.....	21
Figura 6 Esquema de los factores a considerar en el diseño de procesos electroquímicos, modelos matemáticos, hidráulicos, transporte de masa, energía y momentum, dimensionamientos físicos, caracterización fisicoquímica y de cinética....	22
Figura 7 Dispositivo experimental, celda de tres electrodos, (RE) electrodo de referencia, (DR) electrodo de trabajo y (CE) contra electrodo.....	29
Figura 8 Potenciostato-Galvanostato Biologic Science Instrument™ modelo VMP3 (A), acoplando una fuente de poder (Booster VMP3B) de 20 A a 20 V (B).	30
Figura 9 Reactor de electrodo de cilindro rotatorio. a) Electrodo de sulfatos Saturados, (Hg/HgSO ₄ /K ₂ SO ₄), b) Alimentador de corriente, c) Caframo™, d) Cátodo de acero Inoxidable S316), e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en ingles) de RuO ₂ /IrO ₂ .	31
Figura 10 Diagrama tipo Pourbaix para el efluente del revelado radiográfico 24 μM Ag con un pH de 5.8 y una conductividad de 69mV.....	34
Figura 11 (a) Celda de tres electrodos y (b) Estudio de las iteraciones electrodo/electrolito a partir del OCP en la celda. La celda está compuesta por: (1) Un electrodo de trabajo de acero inoxidable S316L, como contraelectrodo se utilizó (b) un electrodo de titanio y como electrodo de referencia un electrodo saturado de sulfatos (SSE por sus siglas en inglés).	35
Figura 12 Voltamperometría cíclica a diferentes potenciales, explorando los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo.....	37
Figura 13 Voltamperometría cíclica a diferentes potenciales, explorando los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo, haciendo una ampliación los picos de reducción para la identificación del potencial necesario para llevar a cabo la deposición de plata en el electrodo.	38
Figura 14 Voltamperometría cíclica a diferentes potenciales, explorando los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo, haciendo una ampliación los picos de reducción para la identificación del potencial necesario para llevar a cabo la deposición de plata en el electrodo.	39

Figura 15 Conoamperometría exploratoria a diferentes potenciales en búsqueda de estabilidad del proceso de reducción.....	40
Figura 16 Cronoamperometrías a distintas RPM en el intervalo de potenciales seleccionado, observando la estabilidad de interacción, del electrodo de trabajo y el líquido residual.....	41
Figura 17 Representación de la construcción de una curva de corriente muestreada y la delimitación de las zonas por las que está controlado el proceso.	42
Figura 18 Se muestran las curvas de corriente muestreada a los diferentes potenciales y velocidades trabajadas durante el Proyecto.....	43
Figura 19 Se muestra el proceso de macroelectrólisis para la recuperación de plata proveniente del líquido residual de revelado radiográfico.	45
Figura 20 Se muestra el depósito de plata el depósito de plata recuperado de la macroelectrólisis.....	46
Figura 21 Estudio por microscopia de barrido electrónico a material recuperado del electrodo de trabajo, después de macro electrolisis.....	48

Índice de tablas.

Tabla 1 Descripción de los residuos en cada etapa del proceso de revelado radiográfico: a) tanque de revelado, b) tanque de fijación c) lodos de tanque de fijación.	7
Tabla 2. Estudios realizados con diferentes tipos de resinas y diferentes concentraciones en la recuperación de Plata.	12
Tabla 3 Principales ventajas y desventajas de los procesos electroquímicos.	15
Tabla 4. Muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica del efluente del revelado radiográfico.....	33

CAPTULO I

ANTECEDENTES

Historia e importancia de la Plata en el mundo.

La plata ha sido un activo multifacético a lo largo de la historia; las propiedades de este: color blanco, brillo imperecedero, insensible al fuego y poco frecuente de encontrar. En la antigüedad a la plata y al oro se les consideraron regalos de la naturaleza debido a su escasez y a las características que estos poseen sobre los otros metales, con la creencia de que estos fueron formados uno por influencia de la luna y el otro al sol; por estas propiedades que otros minerales no, los alquimistas intentaban transformar otros minerales en oro y plata.

La plata como el resto de metales fue usada para la elaboración de armas, después en la elaboración de utensilios y ornamentos, favoreciendo su comercio lo cual la llevó a ser acuñada como moneda; llevándola a construir la base del sistema monetario de numerosos países; teniendo una historia de 5000 años como activo financiero y monetario; por lo cual su valor recae en ser un producto básico y un activo financiero, ocupando un lugar notable en los mercados financieros del mundo.

Usos industriales y demanda de la Plata.

La plata es un elemento químico de número atómico 47, que se encuentra en los metales de transición de símbolo Ag. Es un metal blanco, brillante, de mayor dureza que el oro, dúctil, maleable.

Debido a las características físicas y químicas de la plata; (a) fuerza, (b) brillo, (c) maleabilidad, (d) ductilidad, (e) antisépticas, (f) ópticas. Su uso en la industria ha sido versátil.

De la demanda de plata mundial aproximadamente el 25% se usa con fines monetarios; una buena parte se emplea en la industria eléctrica y la fabricación de componentes electrónicos, en menores cantidades en la industria fotográfica, química y joyera.

Los mayores consumidores de metal para uso en aplicaciones industriales en la última década ha sido Estados Unidos, Canadá, China, India, Japón, Corea del sur, Alemania y Rusia. Por ello la demanda de las industrias más tradicionales ha disminuido para ser reemplazada por los usos tecnológicos más modernos. Actualmente tiene un gran valor en aleaciones y soldaduras, fabricación de baterías, odontología, recubrimientos de vidrio, chips LED, reactores nucleares, fotografía, energía fotovoltaica, semiconductores, pantallas táctiles, purificación de agua, conservantes de maderas, antisépticos. Por lo que el “*Silver Institute*” lo considera un metal indispensable.

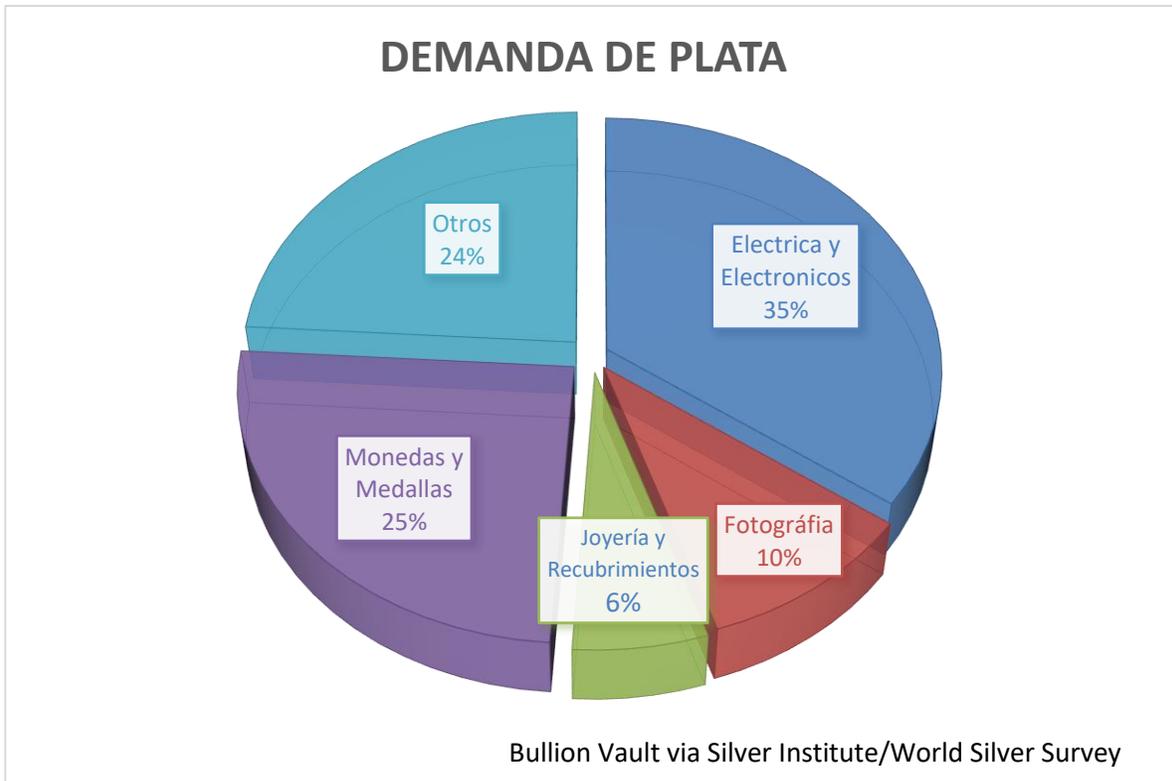


Figura 1 Demanda y aplicaciones de Plata a nivel mundial.

En la Figura 1, se muestra la demanda de plata y su uso; teniendo como mayor consumidor la industria eléctrica y electrónica por su gran estabilidad y conducción eléctrica, usada en aleaciones de soldaduras y procesadores, materia prima para producción de electrónicos, en la industria química usada como reactivo por sus propiedades como catalizador, industria fotovoltaica, inhibidor bacteriano, en la industria de la fotografía (revelado), y de rayos X (odontológico, médico y revisión de maquinaria), debido a la utilidad que presentan al obtener un diagnóstico.

Uso de la plata en la industria fotográfica y rayos X.

La fotografía solía generar la principal demanda de plata, al necesitar el nitrato de plata para crear cristales de haluro sensibles a la luz. Este sector abarca la fotografía, artes gráficas y el sector de la radiografía (en el área médica e inspección de maquinaria pesada).

La demanda de plata para la industria fotográfica, presento su mayor auge en 1999, alcanzando el 25% de la demanda total mundial; del cual el mercado audio visual de EEUU consumía más de 1 oz por cada 10 oz vendidas en el mundo. Durante los siguientes 5 años la demanda de plata cayo un 20%, con respecto a la demanda total y para el 2016 era de tan solo 9%, siendo la fotografía digital; el principal responsable debido que a partir de ella disminuyo en un 70% el consumo de plata para la fotografía tradicional. En cambio, el uso de plata para el revelado radiográfico aún es un gran consumidor de plata.

Proceso de revelado radiográfico.

El proceso de revelado de la película radiográfica se basa en una serie de reacciones similares al revelado de cualquier película fotográfica; y consta de cuatro etapas para la obtención de una imagen, esta se puede llevar a cabo en una maquina especial o de manera manual; pese a que el uso de la maquina de revelado optimiza el tiempo de revelado, esta no suele ser tan fina como la técnica manual; debido a que no es posible repetir alguno de los pasos para obtener una mejor calidad de imagen.



Figura 2 Diagrama de bloques del proceso de revelado radiográfico, a través de sus distintas etapas y los principales procesos químicos que ocurren en cada una de ellas.

En la Figura 2, se observa el diagrama de flujo el cual describe la operación principal de cada etapa del revelado radiográfico. Hoy en día, el proceso se realiza de forma automática en la denominadas procesadoras de película radiográfica; el proceso de revelado manual se usa exclusivamente en el procesado de la película radiográfica intraoral, en donde cerca del 90% de las instalaciones dentales cuentan con este tipo de equipos; por consiguiente, las etapas del proceso de revelado radiográfico constan de:

Revelado.

Convierte la imagen latente en imagen visible, debido a la reacción de Oxido-Reducción que ocurre en este proceso; por la interacción del halogenuro de plata y el líquido revelador; en donde la plata se reduce para depositarse como plata metálica sobre la base de poliéster; tomando tonalidades en escala de grises esto gracias a las propiedades fotosensibles de la plata. Mientras que el líquido revelador se oxida y se mantiene en las aguas residuales del proceso.

Halogenuro de plata + Revelador → Plata + Revelador Oxidado
--

Fijado

Se usa el líquido fijador el cual endurecerá la emulsión impregnada con plata metálica, sobre la base de poliéster, este proceso dará solidez estructural a la radiografía, así como también asegurando el tiempo de vida de la misma. Este proceso restara la abrasión mecánica en el secado.

Lavado

Se usa un lavado con agua corriente, eliminando principalmente los halogenuros de plata no reaccionantes en el proceso de revelado y la plata metálica no dispuesta sobre la base de poliéster en el proceso de fijado, pero que aún permanecen en la emulsión, así como los líquidos residuales.

Secado

Se lleva a cabo con un ventilador que suministra aire caliente, manteniendo una temperatura lo más baja posible.

Desechos provocados por el revelado de rayos X.

Tanto el paquete radiográfico como los líquidos residuales presentan en su composición elementos que, por sus características fisicoquímicas pueden ser denominados elementos peligrosos para la salud y el medio ambiente, se han realizado estudios con el fin de analizar el impacto de los componentes de dicho paquete, tanto para la salud del usuario directo, como para aquellos que están

indirectamente en contacto con ellos, y a su vez el impacto que presentan para el medio ambiente, si sus componentes no son tratados adecuadamente.

Con el fin de generar conciencia en el cuidado del medio ambiente y disminuir el consumo de un recurso no renovable como lo es la plata, el efluente proveniente del revelado fotográfico debe ser recolectado para su posterior tratamiento.

Estos efluentes se han analizado, se reportan diversas especies en el proceso de revelado, como se muestra en la Tabla 1, principales componentes presentes en los residuos en cada etapa del proceso.

Tabla 1 Descripción de los residuos en cada etapa del proceso de revelado radiográfico: a) tanque de revelado, b) tanque de fijación c) lodos de tanque de fijación.

Proceso	Composición
Lodos de tanque de fijación	Ion plata y sulfuro.
Tanque de fijación	Ion bromuro, sulfato e ion plata, ácido acético y acetato de sodio (espectroscopia infrarroja), pH 4.84.
Tanque de revelado	Iones sulfito y sulfuro, etilenglicol e hidroquinona (espectroscopia infrarroja), pH 10-12.

En la Tabla 1, se muestran los diferentes residuos obtenidos en cada una de las etapas que componen el revelado radiográfico, a) Tanque de revelado, b) Tanque de fijación, c) Lodos de tanque de fijación, así como la composición y principales características.

Análisis tóxico de los componentes de una película radiográfica.

El Bromo es parte de los contaminantes contenidos en el paquete de revelado, y que es considerado un contaminante de mayor riesgo a la salud; como un contaminante orgánico (contiene bromuros), genera: disfunciones del sistema nervioso y alteraciones genéticas.

Los yoduros están compuestos por un componente base que es el yodo con cierta cantidad de plata. Grandes cantidades de yodo en el organismo afectan la función de la glándula tiroides. El yodo elemental "I₂" es tóxico, el vapor irrita ojos y pulmones. La concentración máxima permitida es de 1 mg/m³, identificando a todos los yoduros tóxicos si la exposición es prolongada.

La plata se usa en forma de haluros en el proceso de revelado de la película radiográfica, al realizarse dicho proceso pequeñas cantidades de estas sustancias quedan en los recipientes de procesado; así como plata metálica en los efluentes de desecho provenientes del proceso de fijado y lavado. La forma en la que la plata puede ser dispersada en el medio ambiente es por desechar estos líquidos al desagüe.

Un informe realizado en Estados Unidos, afirma que la forma más común en que la plata se introduce al cuerpo de una persona que vive cerca de un sitio de desechos peligrosos, es beber agua o al ingerir alimentos que hayan sido regados por esta agua o cultivados en suelos con plata, las pruebas con animales demuestran que los compuestos con plata, ponen en peligro la vida solo cuando se ingiere en grandes cantidades (ATSDR, 1990).

La agencia de protección ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), recomienda que la concentración de plata en el agua potable no exceda 0.1 mg/L para evitar el descoloramiento de la piel.

Plata contenida en las placas radiográficas.

Estudios realizados en la Universidad de Barcelona (2016) confirman, que por cada kilogramo de radiografías 9.6 g son plata. Considerando que las placas de radiografías reveladas constan de: una fina capa; de emulsión de plata sobre un soporte de poliéster, se demostró la presencia del 2.60% de plata en esta emulsión.

Otros estudios, muestran que el 50% de la plata contenida en el paquete de revelado permanece en la emulsión del proceso de revelado, mientras que el resto es depositado en el soporte de poliéster y el exceso se desprende en el proceso de lavado.

Alternativas tecnológicas para el tratamiento de efluentes ricos en plata y recuperación del metal.

Existen diferentes procesos de recuperación de plata proveniente de efluentes ricos en plata, a continuación, se analizarán, se revisarán; las ventajas y desventajas de ellos comparados con la recuperación electrolítica. cementación, recuperación electroquímica (usando el principio de electrólisis), resinas de intercambio iónico y precipitación química.

Cementación

Método desarrollado para la recuperación de metales contenidos en soluciones acuosas, que contienen iones del metal de interés y agentes complejantes de este ion. La solución agotada se hace reaccionar con un metal de mayor electronegatividad, de esta manera ocurrirá una reacción de intercambio metal-metal, obteniendo precipitado del primer metal. Este método es útil para la recuperación de plata de efluentes del revelado fotográfico y revelado de rayos X. (Gerhartz, 2003)

Es de las técnicas más efectivas y económicas usadas para la recuperación de metales preciosos de efluentes industriales, como son la plata y el oro. También se considera una reacción importante en los procesos hidrometalúrgicos para obtención de metales. El desplazamiento de la plata por cobre metálico en un proceso de un solo paso se puede utilizar para la recuperación de plata metálica (Jaskula, 25 December 2001).

(Tran., 1994) estudiaron la eficiencia de la recuperación de plata a partir de una solución de nitrato de plata, en un electrolito (NaCl), en un sistema con un disco rotatorio. Confirmando que a potenciales de 10 y 8 KJ/mol, la precipitación es controlada por el transporte de masa de los iones a la superficie del precipitante.

(Petrova, 2013). Realizaron cementación de plata en lechos de partículas de hierro electromagnéticamente asistidos y a partir de soluciones de tiosulfatos; resultando que los lechos asistidos magnéticamente se ven afectados por el tratamiento previo del efluente con tiosulfatos, afectando la velocidad de

depósitos sobre la superficie de hierro, pese a esto los resultados pueden ser reproducibles.

(Grosse, 2002), realiza un método alternativo usando aluminio, con soluciones acuosas para reaccionar con lana de aluminio, manteniendo un ajuste de pH 8.0, obteniendo el 80% de recuperación de plata.

El proceso de cementación para la recuperación de plata, tiene un porcentaje de recuperación menor al 85%, obteniendo plata con impurezas; haciendo necesario una etapa adicional en el proceso para su refinación, por medio de técnicas piro metalúrgicas, además, de que esta tecnología genera residuos altamente contaminantes.

Resinas de intercambio iónico.

Método por el que se hace pasar un flujo de líquido que contenga residuos de plata disueltos a través de una columna empacada con una resina de intercambio iónico (catiónica), que extrae los iones de plata presentes en la solución. Esto resulta de reemplazar los iones de la resina por iones de plata. Una vez realizado el proceso anterior es necesario lavar la resina con un regenerante (por la que fluyo la solución rica en plata); este regenerante sustituirá a la plata depositada en la resina y se obtendrá un concentrado, el cual facilitará la recuperación de plata. Este proceso es bastante caro debido al alto costo que tienen las resinas de intercambio iónico, así como los reactivos que son necesarios para su activación y lavado.

(Grosse, 2002). Realizaron un estudio sobre la aplicación de las resinas de intercambio iónico para la recuperación de metales de interés (oro y plata); provenientes de los licores de lixiviación de disoluciones de amoníaco y tiosulfatos. Se realizó un estudio amplio de las resinas que son afines para llevar a cabo el intercambio iónico con estos metales y su posterior lavado, aunque como inconveniente presentan un uso alto de reactivos lo que lo vuelve un proceso poco viable.

Tabla 2. Estudios realizados con diferentes tipos de resinas y diferentes concentraciones en la recuperación de Plata.

Datos de resina	[S ₂ O ₃] (mmol/L)	pH	[AG] (ppm)	%R	%E	Prueba de eluyentes (mol/L)	Referencia
AV-17(OH)	3400	5-55	130	66	94	Na ₂ S ₂ O ₃ (3.4M)	Davankov et al, 1966 ^a
Wolfatite P	28-35	-	76	-	-	NaOH, H ₂ SO ₄ O HNO ₃ (5.6M)	Luye y Peremyslova, 1953
VDP-1,VDP-2, N-0 MVP-2,MVP-10, AV-16-G,AV-17	-	-	216-1070	100	-	NaOH, H ₂ SO ₄ o Na ₂ S ₂ O ₃	Davankov et al, 1966b
AM-2B	-	-	-	-	95	Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₃ ,NaCl o NH ₄ NO ₃	Agadzhanyan et al, 1982
AV-17, AM-p AN-221	100-3000	-	100-1000	-	100	Na ₂ S ₂ O ₃ (1-3M) o tiurea en H ₂ SO ₄	Tarasova et al, 1994
Dowex-1	10-4000	-	11	-	-	-	Marcus, 1957
IRA-68(weak base)	54-517	4-7	200	98	>90	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (1M)	Mina 1980
IRA-68(weak base)	-	4.2	100-150	98	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (0.81M)	Ceoley, 1981
IRA-67, IRA-458, GT-73, IRC-718, Chilosan	5-10	2-10	50	96	-	H ₂ SO ₄	Lasko y Hurst, 1999
Condiciones: a temperatura ambiente (20-30°C); %R= plata absorbida; %E= plata eluida							

Precipitación química.

Método para la recuperación de sólidos disueltos; puede realizarse por: reacción química, evaporación del disolvente, choque térmico o cambio de la polaridad del disolvente; obteniendo un precipitado que puede contener impurezas que requieren de una etapa de refinación.

(Kodak, 1999). Propone una opción de precipitación química de plata para líquidos reveladores, proponiendo un nuevo precipitante para las aguas residuales de los líquidos reveladores, esta nueva tecnología está basada en el uso de Tri-sodio 2,4,6-Trimercapto-S-Triazina (TMT). Indicando que posterior al tratamiento de precipitación química, es necesario llevar a cabo una refinación de los lodos de plata obtenidos.

Así también existen otros métodos que adicionan diversos acomplejantes, como lo son: sulfuro de sodio (Na_2S) en soluciones complejas con tiosulfatos (S_2O_3), ditonito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), suspensiones de Hidróxido de Calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] y Sulfuro sódico (Na_2S), el inconveniente del uso de cualquiera de estos precipitantes químicos de plata es: posterior a la precipitación de plata los lodos obtenidos necesitan ser tratados mediante procesos piro metalúrgicos, que es altamente costoso y contaminante.

Recuperación electrolítica.

Método fundamentado en la electrólisis, usado para la recuperación de metales disueltos, consiste en aplicar una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo, favoreciendo el transporte de masa, la electrodeposición y formación de finas laminas del metal de interés.

(Ramirez O, 2006). Hacen un estudio sobre la recuperación de plata a partir de la dilución de las placas radiográficas, para la solvatación de plata contenida en el soporte de la placa. Una vez teniendo esta solución se hace circular a través de un reactor tipo prensa, el cual tiene un cátodo de acero, en él se depositarán

los iones de plata obteniendo una alta pureza. En este estudio se analizan e identifican las condiciones de flujo para una mayor recuperación

(Chetelut M, 2000). Hacen un estudio utilizando un cátodo de zirconio con un área de 0.0314 cm^2 , electrodo de referencia de calomel y un ánodo de grafito, como material de optimización para la recuperación de plata de efluentes. Logrando una recuperación del 92% usando un potencial bajo (0.9 V).

Ventajas y Desventajas de los procesos electroquímicos.

La recuperación electrolítica presenta una ventaja sobre cada una de anteriormente descritas, debido a que solo es necesario aplicar un potencial adecuado para electro depositar metales sobre el cátodo, evitando un proceso de refinación, como: uso de técnicas piro metalúrgicas que producen altas emisiones de gases tóxicos o el lavado de resinas haciendo uso de químicos específicos para llevar a cabo la separación de metales. así como también del costo de estos procesos, cabe mencionar, que se tiene un porcentaje de recuperación bajo, comparado con el uso de una técnica electroquímica que presenta más del 90% de recuperación.

Una vez analizadas las diferentes técnicas de recuperación de metales en solución, es posible saber cuáles son las ventajas y desventajas del uso de técnicas electroquímicas para la recuperación de plata. En la Tabla 3, se observan las principales ventajas y desventajas de los procesos electroquímicos, observando que pese a tener desventajas estas son específicas del efluente a ser tratado electroquímicamente.

Tabla 3 Principales ventajas y desventajas de los procesos electroquímicos.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">• Alta eficiencia• Bajo costo• Proceso no contaminante• Tiempos cortos de operación• Pureza del metal recuperado• No se requiere de un proceso subsecuente de refinación	<ul style="list-style-type: none">• Uso de materiales específicos para cada proceso• Configuraciones especiales que favorezcan cada proceso• Condiciones variables de operación• Depende de la naturaleza del material de trabajo

Reactores electroquímicos.

Los reactores electroquímicos han sido de gran importancia en el avance tecnológico de los últimos años, debido a la gran cantidad de aplicaciones que estos tienen teniendo gran diversidad en cuanto a diseños tamaños y materiales de fabricación. La funcionalidad de estos depende de la conversión, eficiencia, el transporte de masa.

Estos factores se ven reflejados en la selección del tamaño, materiales y diseño de un reactor electroquímico. Existen dos principios fundamentales de la electroquímica que deben estar siempre presentes en el diseño.

1.- Un proceso electródico, es una reacción catalítica heterogénea acompañada por una transferencia de carga en la superficie del electrodo en contacto con el electrolito.

2.- Transferencia de masa, es proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través de la interfase electrodo/electrolito y en general es gobernada por la ley de Faraday.

Tipos de Reactores Electroquímicos.

Para la selección de un reactor es necesario conocer la concentración de la especie electroactiva a tratar. El tipo de reactor electroquímico a utilizar depende del intervalo de concentración de la especie electroactiva, si la concentración se encuentra en el intervalo de 0.01-1000 ppm, es posible utilizar un reactor de electrodos tridimensionales; cuando la concentración oscila en el intervalo de 10-10 000 ppm, es posible utilizar un reactor de cilindro rotatorio; cuando la concentración oscila entre 100-100 000 ppm, es posible utilizar un reactor con electrodos planos.

Reactores electroquímicos tipo cilindro rotatorio.

Los reactores de cilindro rotatorio (RCE, por sus siglas en inglés), Figura 3; Trabaja con un electrodo de cilindro rotatorio que gira a velocidades angulares entre 100- 1200 RPM (régimen turbulento), es una de las tecnologías más utilizadas para la remoción de metales, debido a permite remover desde 10 a 10 000 ppm.

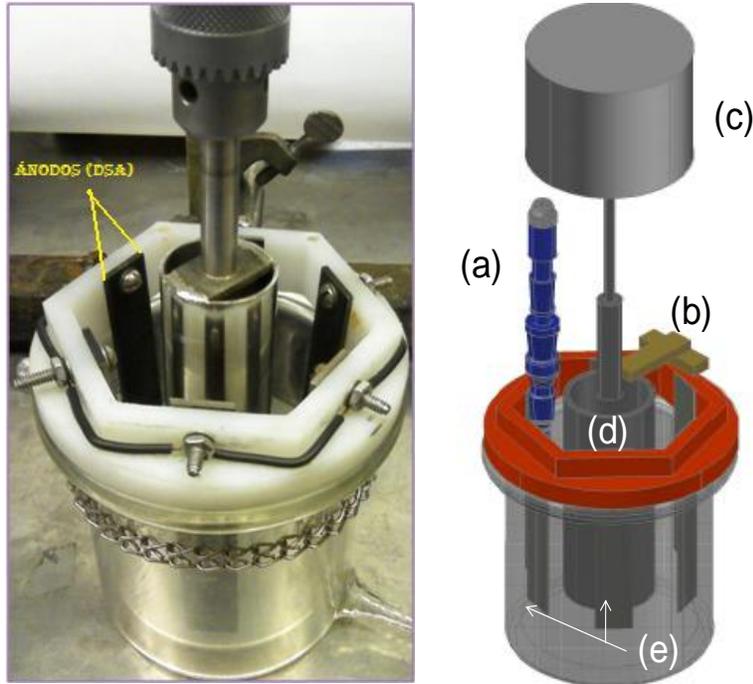


Figura 3 Reactor de electrodo de cilindro rotatório. a) Electrodo de sulfatos Saturados, ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), b) Alimentador de corriente, c) Caframo™, d) Cátodo de acero Inoxidable S316), e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en ingles) de $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$.

En la Figura 3, se observan las partes que constituyen a un reactor de electrodo de Cilindro Rotatorio, a) electrodo de Sulfatos Saturados ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) b) alimentador de corriente, c) Caframo™, d) Cátodo de acero Inoxidable S316, e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en ingles) de $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$. De acuerdo al arreglo que presenta, con la finalidad de asegurar el correcto funcionamiento y electrodeposición de plata.

El RCE se opera en condiciones tales que el proceso catódico se encuentre limitado por el transporte de masa; para controlar el proceso por dicho transporte, se controla la velocidad angular aplicada al electrodo a través de un motor de velocidad variable y por la densidad de corriente aplicada al proceso. A

densidades de corriente bajas, los sobrepotenciales son pequeños, la nucleación es escasa y, por consiguiente, los metales se depositan en forma de grano grueso. A medida que se aumenta la densidad de corriente el sobrepotencial, aumenta la nucleación y el depósito se hace más fino.

Reactores electroquímicos de tipo Filtro Prensa (FM01).

Los reactores tipo Filtro Prensa (FM01), se utilizan ampliamente en los procesos de electrólisis y en celdas de combustión. La geometría de platos paralelos es popular y conveniente para muchos procesos electroquímicos, debido a las siguientes características:

- i. Simplicidad en la construcción de las estructuras de la celda, conexiones de electrodo, sellado de membranas, así como gran variedad de materiales para la construcción de electrodos y separadores.
- ii. Las distribuciones de potencial y corriente son “razonablemente” uniformes.
- iii. La alimentación del electrolito puede ser configurada en serie o paralelo.

Los reactores de tipo Filtro Prensa, han sido estudiados por su variedad de usos en la recuperación de valores minerales, en la reducción de contaminantes orgánicos en aguas residuales, en la Figura 4, se muestra una vista detallada de un reactor FM01, sin internos en el espacio inter-electródico.

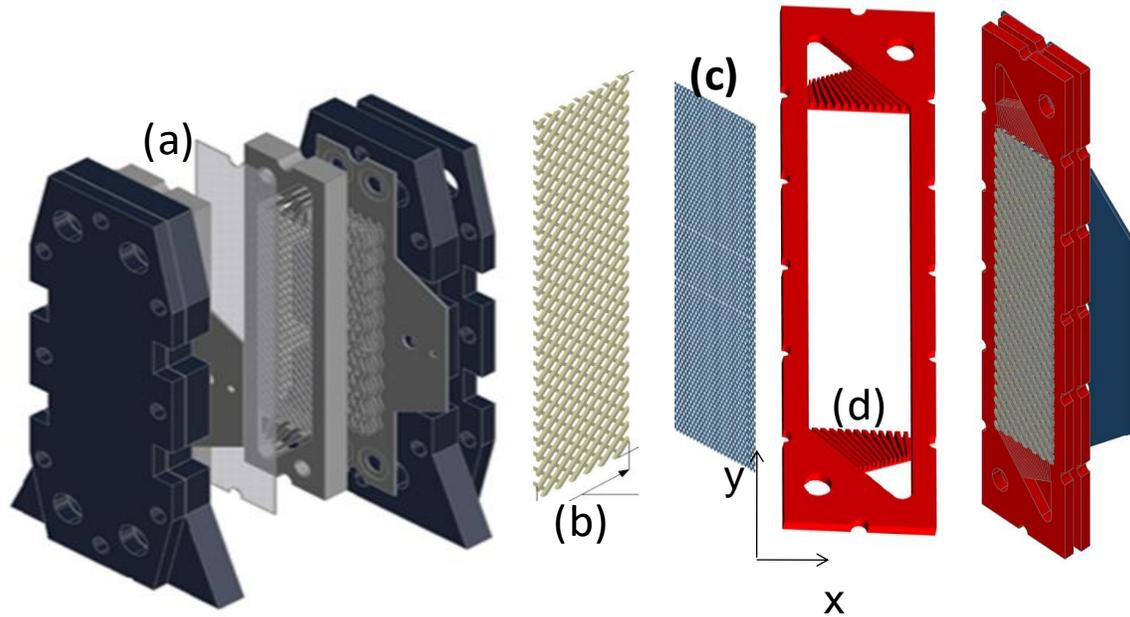


Figura 4(a) FM01-LC escala laboratorio, (b) promotor de turbulencia tipo D y (c) electrodos de malla estructurados, así como (d) canal de distribución.

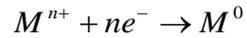
De la Figura 4, se pueden observar los componentes estructurales de un reactor electroquímico de Tipo Filtro Prensa, el cual está constituido por un promotor de turbulencia (b) tipo D, (c) electrodos de malla estructurados, estos pueden ser en láminas de materiales específicos, y un canal de distribución (d), el cual da sentido y dirección al electrolito de trabajo.

Fenómenos de transporte en los procesos electrolíticos

En los reactores electroquímicos, las especies electroactivas se transportan del seno de la solución a la superficie del electrodo, donde se llevan a cabo reacciones de oxidación o reducción. Los productos de dichas reacciones pueden formar nuevas fases; gaseosa o sólida, o pueden ser solubles en el líquido, en cuyo caso se difunden en sentido inverso, hacia el seno de la solución [17].

Mecanismo de electrodeposición.

Las reacciones electroquímicas que involucran un electrodeposito a nivel de la interfase metal/electrolito, de la forma:



Marisa y Col. en (2016) presentan un mecanismo de recuperación de plata que consta de 5 pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo Figura 5. A continuación, se describen los cinco pasos del mecanismo de recuperación de plata:

1. Transferencia de masa del ion metálico del seno de la solución hacia la interfase del electrodo.
2. Transferencia de carga en la interfase electrodo/solución.
3. Adsorción del metal en la superficie del electrodo.
4. Formación de pequeños grupos de Átomos que, inician la formación de los primeros cristales.

5. Los primeros cristales formados, se vuelven los centros de formación de la nueva fase. Posteriormente, los cristales se pueden desprender, con el fin de que otras especies ocupen la superficie del electrodo y reaccionen; o bien, colapsar y cambiar la morfología de la interface metal-solución; dependiendo de las condiciones de operación del reactor.

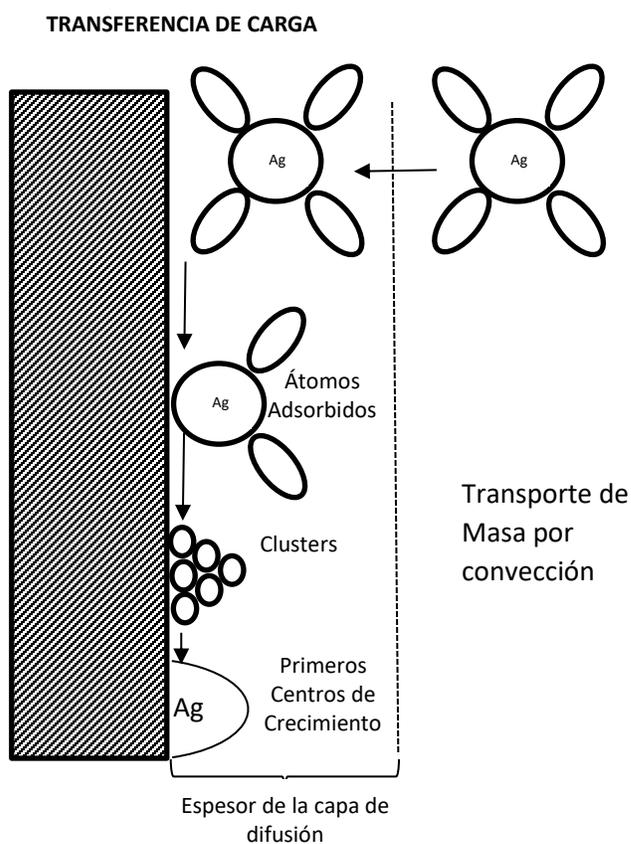


Figura 5 Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

De la Figura 5, se observa el fenómeno de electrodeposición del metal sobre el electrodo de trabajo, mostrando esquemáticamente la migración del metal de interés desde el seno de la solución (como son adsorbidos), la formación de los

clústeres que dan inicio a los primeros centros de crecimiento que definirán las características del metal recuperado.

Criterios de diseño de un proceso electrolítico

Para definir los criterios adecuados para llevar a cabo un proceso electrolítico es necesario tomar en cuenta los aspectos característicos del efluente, los cuales están determinados por distintas disciplinas, tales como: (a) Hidráulica, (b) Cinética de reacción, (C) Termodinámica, (d) Caracterización física y química, (e) Transferencia de masa, Momemtum (f) Transporte de energía.

A partir de los datos característicos obtenidos de la solución es posible establecer un intervalo de trabajo definido, con el cual se puede comenzar a trabajar en un diseño y dimensionamiento del reactor electroquímico, así como las condiciones de trabajo para cada caso en particular.

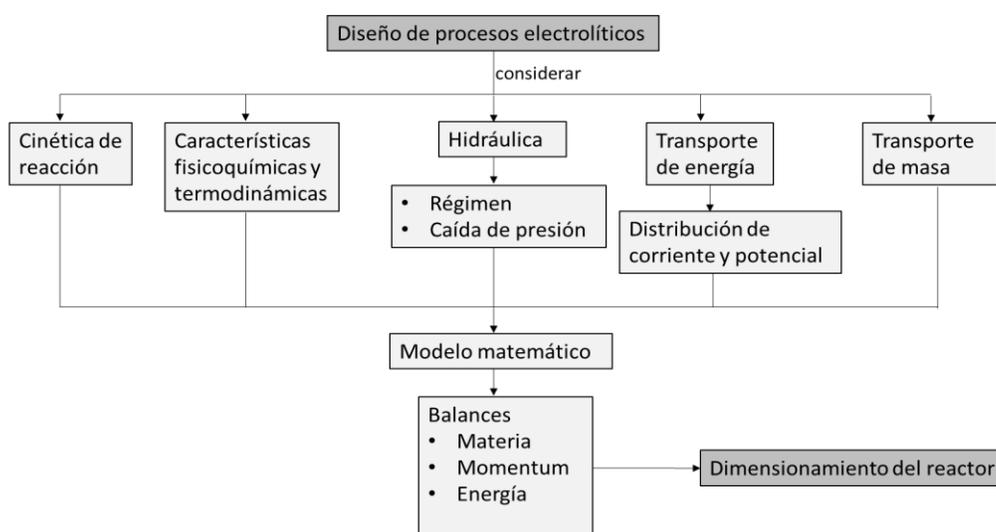


Figura 6 Esquema de los factores a considerar en el diseño de procesos electroquímicos, modelos matemáticos, hidráulicos, transporte de masa, energía y momentum, dimensionamientos físicos, caracterización fisicoquímica y de cinética.

De la Figura 6, se esquematizan las consideraciones que deben de tomarse en cuenta en todo diseño de procesos electroquímicos, de los cuales dependerá la eficiencia y calidad de los depósitos obtenidos.

Hidráulicos y régimen de flujo: En los reactores electroquímicos, el estudio del fluido y la hidrodinámica dentro del reactor, es un factor muy importante, debido a los efectos en (zonas de alta y baja velocidad) en el transporte de masa, en la distribución del potencial dentro del reactor y a su vez de la relación electroquímica.

Potencial o densidad de corriente: El potencial de electrodo determina la selectividad y rendimiento del sistema reaccionante, así como la rapidez de reacción (densidades de corriente), en la mayoría de los casos son los determinantes de las condiciones óptimas de operación del reactor. [18]

Transporte de masa: Se realiza mediante el estudio de la especie electroactiva en el seno de la solución, hacia la interfase metal-solución; en sistemas electroquímicos. El balance general de la especie electroactiva es representado por tres contribuciones: a) transporte difusivo, b) transporte de masa y c) transporte convectivo.

Termodinámicos: El comportamiento de los iones en el electrolito y como llegan a un equilibrio (teniendo una zona adecuada de pH y potencial de corriente) al interactuar desde el seno de la solución al electrodo de trabajo cargado con un potencial definido. Este estudio se lleva a cabo con la construcción de diagramas

termodinámicos (i.e. Diagramas de zonas de predominio de tipo Pourbaix), estos diagramas se construyen a partir de los equilibrios entre las diferentes fases ya sean solubles o insolubles, además en ellos se representa la existencia de fases en una determinada zona de pH, la cual se ve influenciada por la concentración de su ligando, por la relación entre la especie oxidada y su correspondiente especie reducida, o bien su constante de equilibrio.

Cinéticos: Los métodos experimentales electroquímicos para la determinación de parámetros cinéticos, junto con las velocidades de transporte; definen la producción por espacio-tiempo y frecuentemente determinan los límites de estabilidad prácticos de los materiales empleados en los reactores. La velocidad a la cual alguna reacción electroquímica se lleva a cabo, así como reacciones no deseadas, pueden ser calculadas o medidas. [19]

Temperatura y presión: La electrólisis a una presión elevada o reducida debe ser evitada, debido a la complejidad que generaría el escalamiento de la celda deseada. Sin embargo, en el uso de solventes volátiles es necesario aumentar la presión, para evitar pérdidas de solvente. La temperatura es un parámetro a tomar en cuenta, debido a que las temperaturas cercanas al ambiente son usadas por sus efectos sobre la cinética de todas las etapas en un proceso de electrodo.

Materiales: implica la selección y análisis de diversos materiales y las condiciones de operación del reactor. Los materiales de los electrodos deben ser estables en el medio de electrolisis, así como permitir que la reacción tenga una alta eficiencia y un bajo consumo energético. [20]

Justificación.

Durante el proceso de revelado, se lleva a cabo la reducción de halogenuro de plata en una emulsión, en un tanque; para ser depositada en la base de poliéster, como una capa fina de plata metálica; en el tanque de fijado, se frena la reacción de reducción de plata; el excedente de plata es retirado en el proceso de lavado; los líquidos residuales de los tanques del proceso contienen entre 5 000 y 12 000 ppm de plata disuelta, lo que conlleva a una pérdida significativa de plata, que no cuenta con un tratamiento adecuado para la recuperación de este metal precioso.

Este tipo de desechos en el mayor de los casos es desechado de manera inconsciente a los desagües, hecho que sobrepasa la cantidad permitida de plata disuelta en líquidos residuales, en el mejor de los casos estos líquidos son confinados sin tener un tratamiento efectivo para la recuperación de plata disuelta. Los métodos de recuperación de plata presentan una problemática importante debido a que los procesos suelen ser costosos, poco eficientes y además de ello, no suelen cumplir con los requerimientos ambientales provocando, una mayor contaminación después de su tratamiento, por lo que el presente trabajo se enfoca en una alternativa a la recuperación de plata de alta pureza a partir de líquidos residuales del revelado radiográfico; de fácil operación, bajo costo y una recuperación alta de plata, que permita el desecho adecuado de los efluentes de acuerdo a la normatividad vigente.

Objetivos.

Establecer las condiciones de recuperación de Ag en un reactor electroquímico de cilindro rotatorio en escala laboratorio (RCE-LC), a partir de líquidos residuales provenientes del revelado radiográfico.

Objetivos particulares.

1. Caracterización fisicoquímica y termodinámica de los líquidos residuales del proceso de revelado.
2. Estudio voltamperométrico, vía Microelectrólisis, para establecer el potencial de reducción de plata metálica, en un reactor de cilindro rotatorio (RCE-LC).
3. Recuperar plata de los líquidos provenientes del revelado de radiografías empleando un reactor de cilindro rotatorio (RCE-LC) escala laboratorio.

Capítulo II

Estrategia experimental.

En esta sección se presenta la estrategia experimental que se llevó a cabo para la electro-recuperación de plata; la estrategia experimental consta de cuatro pasos de estudio en el efluente los cuales son: (a) Caracterización fisicoquímica del efluente, (b) Caracterización termodinámica, comportamiento del efluente a diferentes valores de pH y diferentes potenciales de corriente, (c) caracterización electroquímica, determinada por microelectrólisis en un sistema de tres electrodos, (d) electrólisis en un rector de cilindro rotatorio (RCE-LC) determinando las condiciones adecuadas para llevar a cabo la electro deposición de plata Ag^0 dentro de un reactor electroquímico tipo RTC.

Se usa un líquido residual proveniente del revelado radiográfico, de literatura y proveedores se reporta la composición del paquete de revelado radiográfico, así como también la composición elemental de estos.

Caracterización fisicoquímica.

Se realizó una serie de pruebas al efluente para comprobar su naturaleza que van desde medir su pH, conductividad eléctrica, con el equipo multi- parámetros marca *Thermo “Orión 3 Star”, pH benchtop.*

La determinación de la concentración de plata disuelta en la solución se llevó a cabo mediante espectroscopia de absorción atómica (A.A.). Espectro fotómetro de absorción atómica *VarianTM Modelo 220 FS.*

Caracterización termodinámica.

La caracterización termodinámica del efluente se llevó a cabo mediante construcción de diagramas: de zonas de predominio, tipo Pourbaix y fracción de especies. Para la construcción de los diagramas se utilizó el software *MedusaTM*.

Caracterización electroquímica.

Para la caracterización electroquímica se realizaron estudios voltamperométricos (CV), potencial de circuito abierto (OCP) y estudios de cronoamperométricos; usando un Potenciostato-Galvanostato, marca *Biologic Science InstrumentTM* modelo *VMP3*, equipado con un adquirente de datos *EC-Lab versión 10.40*.

Los experimentos de microelectrólisis se realizaron en una celda de tres electrodos Figura 7; de vidrio con una capacidad de 200 mL. Usando un electrodo de sulfatos saturados como referencia ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4$, SSE), inmerso en un capilar de *Luggin*, como electrodo de trabajo, se utilizó un disco de acero inoxidable 316 y como contraelectrodo, se utilizó una barra de Titanio.

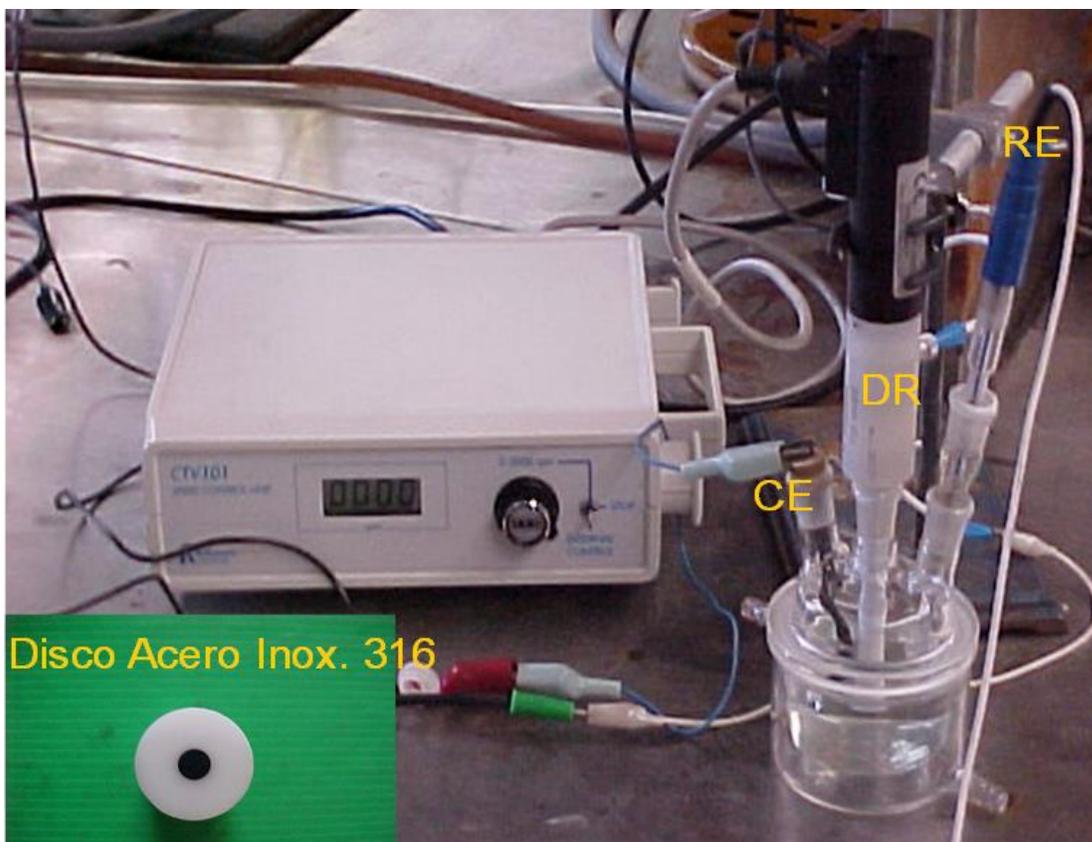


Figura 7 Dispositivo experimental, celda de tres electrodos, (RE) electrodo de referencia, (DR) electrodo de trabajo y (CE) contra electrodo.

De la Figura 7, se puede observar el sistema con el cual se lleva a cabo el análisis de caracterización electroquímica del electrolito de trabajo, que consta (RE) electrodo de referencia, (DR) electrodo de trabajo y (CE) electrodo de referencia.

La electrólisis se realizó con el uso de un Potenciostato-Galvanostato *Biologic Science InstrumentTM* modelo *VMP3*, acoplado a una fuente de poder *VMP-B* de 20 A a 20 V de capacidad Figura 8. Vinculados a una computadora mediante una interfase, de la cual se obtuvieron los datos utilizando el software *EC-Lab*.

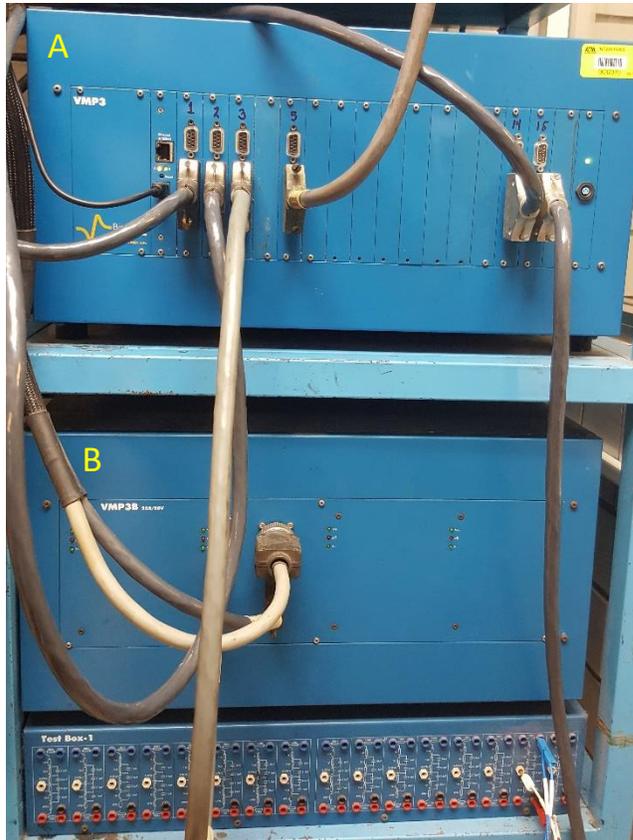


Figura 8 Potenciostato-Galvanostato Biologic Science Instrument™ modelo VMP3 (A), acoplado a una fuente de poder (Booster VMP3B) de 20 A a 20 V (B).

De la Figura 8, se puede observar el potenciostato-galvanostato el cual regula la corriente o potencial deseado para el sistema de recuperación, acoplado a una fuente de poder que suministra la corriente o potencial total para el sistema, y llevar a cabo el proceso de electrodeposición necesario para el sistema.

Reactor de cilindro rotatorio (RCE-LC).

El reactor de cilindro rotatorio (RCE-LC), consta de: (a) seis ánodos dimensionalmente estables de $\text{Ti/RuO}_2/\text{IrO}_2$ (DSA, por sus siglas en inglés), (b) cátodo de acero inoxidable S316L como electrodo de trabajo, (c) electrodo saturado de sulfatos como referencia ($\text{Hg/HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), el depósito del metal se llevó a cabo a diferentes velocidades de rotación utilizando un *Caframo*TM (regulador de velocidad angular), y el suministro de energía con ayuda de un Potenciostato Galvanostato (equipo descrito anteriormente).

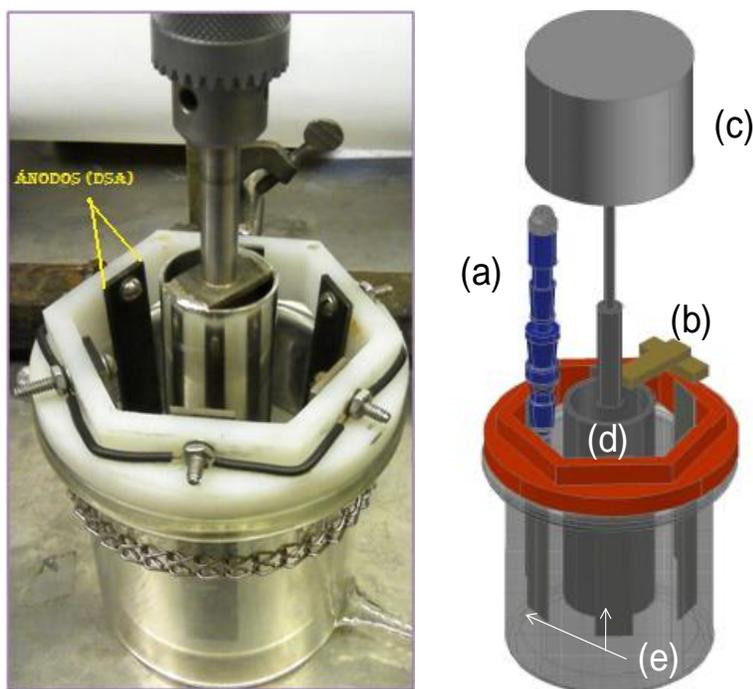


Figura 9 Reactor de electrodo de cilindro rotatorio. a) Electrodo de sulfatos Saturados, ($\text{Hg/HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), b) Alimentador de corriente, c) *Caframo*TM, d) Cátodo de acero Inoxidable S316), e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en ingles) de $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$.

Capítulo III

Análisis y discusión de resultados.

A continuación, se presentan los resultados de los diferentes estudios realizados para la recuperación de plata de los líquidos residuales de la industria del revelado fotográfico

Caracterización fisicoquímica del efluente.

La caracterización del líquido residual, se realizó utilizando un multi parámetros *Orión 3 Star*, con el cual se midió la conductividad y pH, con un espectrofotómetro de absorción atómica *VarianTM Modelo 220 FS*; se midió la concentración de plata y de literatura, se obtuvo la composición de los líquidos residuales del proceso. Estas características son parte determinante en el proceso de electrodeposición de plata.

Tabla 4. Muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica del efluente del revelado radiográfico

Efluente	pH	Conductividad (mS/cm)	Componentes	Productos químicos	Ag ppm mg/L
Revelado de radiografías	5.45	69	<ul style="list-style-type: none"> • Disolvente • Revelador • Activador • Restringtonte • Preservador • Endurecedor • Antiespumante • Fijador • Potenciador 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua • Fenidona, Hidroquinona • Carbonato de calcio, ácido acético • Bromuro de potasio • Sulfito de sodio. • glutaraldehído, aluminato de potasio, • Quelatos, sales de ácido bórico • Tiosulfato de amonio • Acetato 	5.835

Caracterización termodinámica diagrama tipo Pourbaix.

La caracterización termodinámica del líquido residual, se realizó; con el uso de diagramas de tipo Pourbaix; es una representación gráfica del potencial en función del pH, para un metal de interés, bajo condiciones termodinámicas. Este diagrama toma en cuenta los equilibrios electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito, el metal y los compuestos relacionados, óxidos, hidróxidos e hidruros.

En este estudio se determinaron, las zonas de predominio en función del pH y potencial necesario para llevar a cabo la reducción del par Ag^{1+}/Ag^0 , sin tener productos secundarios o complejos en el cátodo del reactor electroquímico. En la Figura 10, se muestra el diagrama de tipo Pourbaix para el afluente de revelado radiográfico, $24 \mu M$ Ag con un pH de 5.8 y una conductividad de 69mV.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 24.00 \mu\text{M}$$

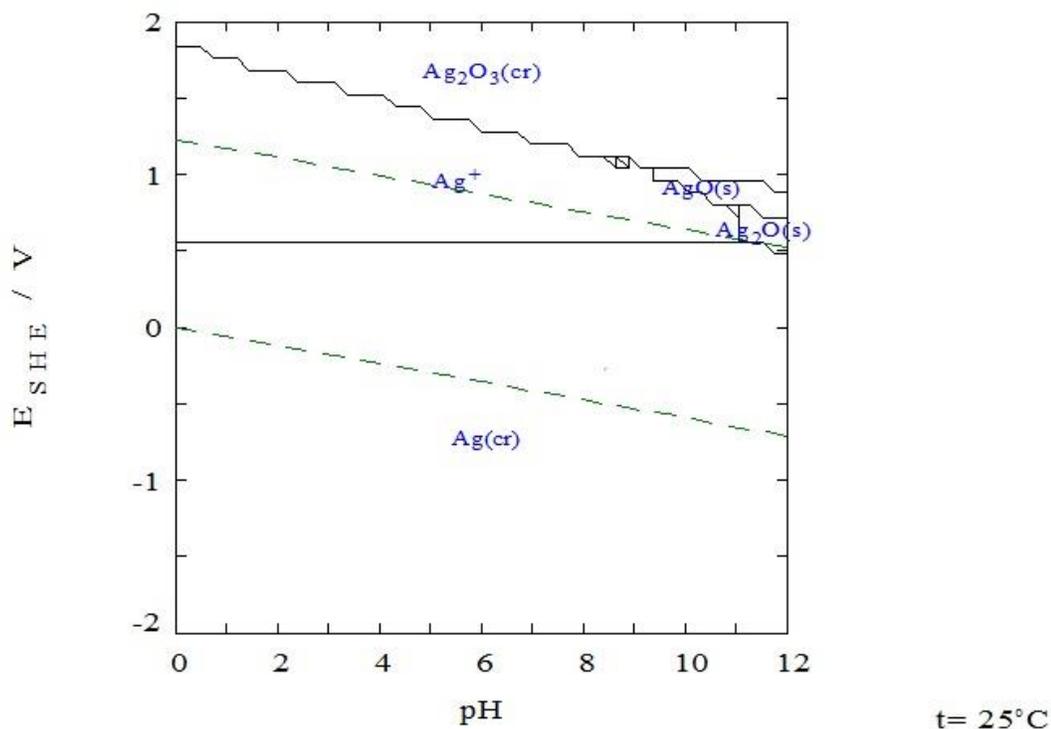


Figura 10 Diagrama tipo Pourbaix para el efluente del revelado radiográfico 24 μM Ag con un pH de 5.8 y una conductividad de 69mV.

De la Figura 10, se observan las condiciones de formación los siguientes productos: un complejo de trióxido de diplata (Ag_2O_3) cristalina, en el intervalo de pH de 0 a 12, en potenciales de 0.8 a 1.8 V vs NHE, óxido de Plata solido (AgO), en el intervalo de pH de 9.5 a 12, en potenciales de 0.6-1 V vs NHE, óxido de Plata solido (Ag_2O), en el intervalo de pH de 11 a 12, en potenciales de 0.5-0.75 V vs NHE y Plata metálica (Ag^0), en el intervalo de pH de 0 a 10.8, en potenciales de con potenciales de 0.6-1.2 V vs NHE. Este último es el producto de interés delimitando las condiciones de electrorecuperación.

Caracterización electroquímica.

Potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés).

Una vez estudiados los equilibrios químicos y electroquímicos a partir del diagrama Pourbaix, se realizó un estudio de potencial a circuito abierto (OCP), técnica usada para evaluar la interacción electroquímica del electrolito y el electrodo de trabajo, para observar la estabilidad del acero inoxidable en el líquido residual del revelado radiográfico, a partir de un OCP en una celda de tres electrodos (Fig. 11a).

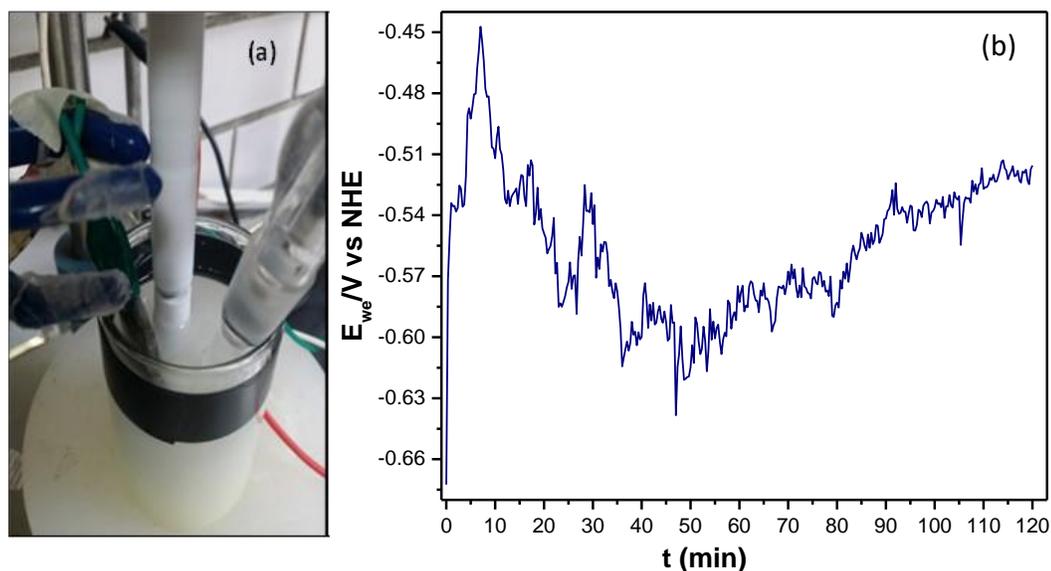


Figura 11 (a) Celda de tres electrodos y (b) Estudio de las iteraciones electrodo/electrolito a partir del OCP en la celda. La celda está compuesta por: (1) Un electrodo de trabajo de acero inoxidable S316L, como contraelectrodo se utilizó (b) un electrodo de titanio y como electrodo de referencia un electrodo saturado de sulfatos (SSE por sus siglas en inglés).

La respuesta obtenida del estudio de potencial de circuito abierto es una gráfica en donde se observa el cambio del potencial en función del tiempo de inmersión (120 minutos) del electrodo, cabe mencionar, que durante la prueba no se suministró energía en la celda y la respuesta es una medida directa de la actividad de las especies en la superficie del electrodo de disco rotatorio (RDE, siglas en inglés) de acero inoxidable S316L (electrodo de trabajo). En la Figura 11(b), en el intervalo de 0 a 5 min se distingue un incremento en el potencial, es decir, el potencial es menos negativo, posiblemente por la presencia del peróxido de hidrógeno y después de los 5 y hasta 25 min, el potencial disminuye (es más negativo), debido a la oxidación de las quinonas. Una vez llegado al máximo, el potencial se incrementa, debido a la formación de una película, en el disco de acero inoxidable, típico en este material. El tiempo de inmersión donde la superficie del electrodo presenta un comportamiento reproducible es de 25 min. Después de los 50 min el sistema empieza a estabilizarse, y hasta 100 min la superficie del electrodo no cambia. Este tiempo en donde la superficie no cambia, es demasiado grande, y buscando la reproducibilidad en la caracterización electroquímica los experimentos posteriores (voltamperometría) parten de un OCP de 3 min después de la oxidación de las quinonas.

Voltamperometría cíclica VC.

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica, en la cual se realiza un barrido de potencial, a velocidad constante, se observa la respuesta y cambios en el electrodo de trabajo en dirección positiva y negativa, mostrando como respuesta una señal en intensidad de corriente, y vinculando los intervalos de potencial en donde se llevan a cabo los procesos de oxidación y reducción en la superficie del electrodo de trabajo. Una vez que se realizó el primer voltamperograma, no se lograron apreciar picos de reducción de plata, por lo que se realizó un estudio a valores más negativos, en búsqueda de picos de reducción; que delimiten las condiciones de potencial necesarias para la recuperación de plata.

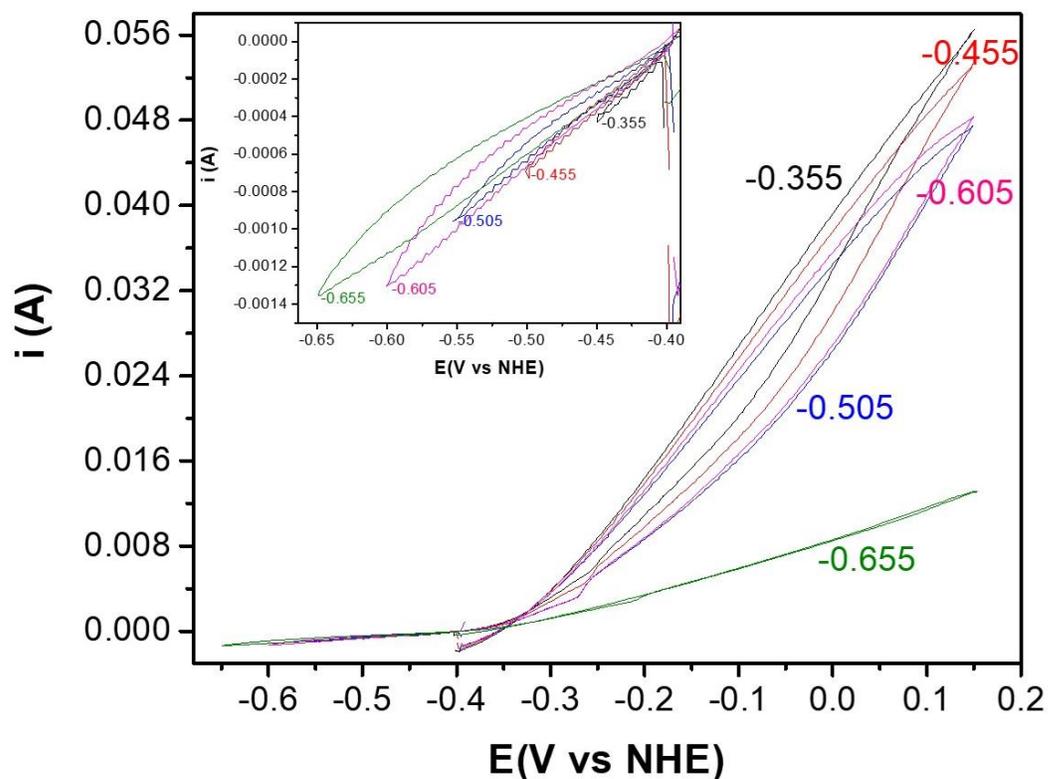


Figura 12 Voltamperometría cíclica a diferentes potenciales, explorando los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo.

En la Figura 12, se muestran 5 voltamperometrías a diferentes potenciales [-0.355, -0.455, -0.505, -0.605 y -0.655 E(V vs NHE)], sobre un electrodo de acero inoxidable a 10mV s^{-1} , partiendo del potencial a circuito abierto; (OCP) por sus siglas en inglés, con un barrido de potencial desde $E = -0.145\text{ V vs NHE}$ en dirección catódica y regresando a $E = 1.145\text{ V vs NHE}$ en barrido de potencial inverso.

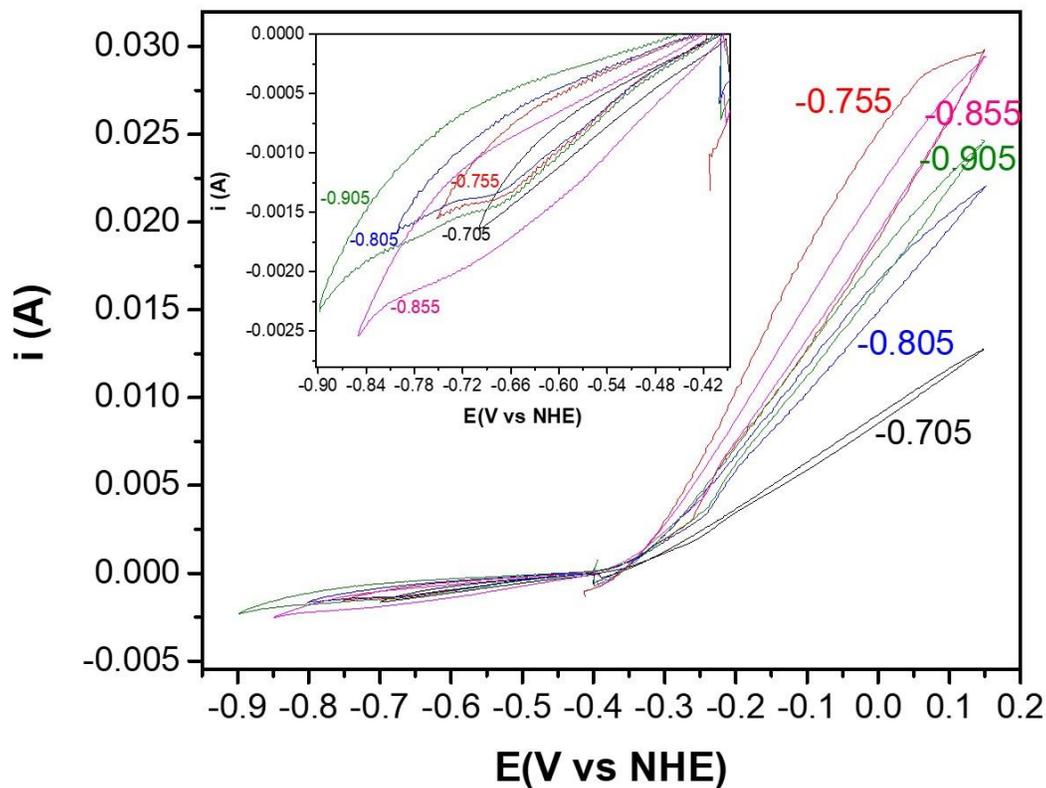


Figura 13 Voltamperometría cíclica a diferentes potenciales, explorando los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo, haciendo una ampliación los picos de reducción para la identificación del potencial necesario para llevar a cabo la deposición de plata en el electrodo.

En la Figura 13, se muestran cinco voltamperometrías a diferentes potenciales [-0.705, -0.755, -0.805, -0.855, -0.905 E(V vs NHE)], sobre un electrodo de acero inoxidable a 10 mVs^{-1} , partiendo del potencial a circuito abierto; (OCP) por sus siglas en inglés, con un barrido de potencial de $E = -0.145 \text{ V vs NHE}$ en dirección catódica y regresando a $E = 1.145 \text{ V vs NHE}$, en barrido de potencial inverso, realizando una ampliación en la ventana de trabajo; no es posible identificar un pico que defina el proceso de reducción de plata.

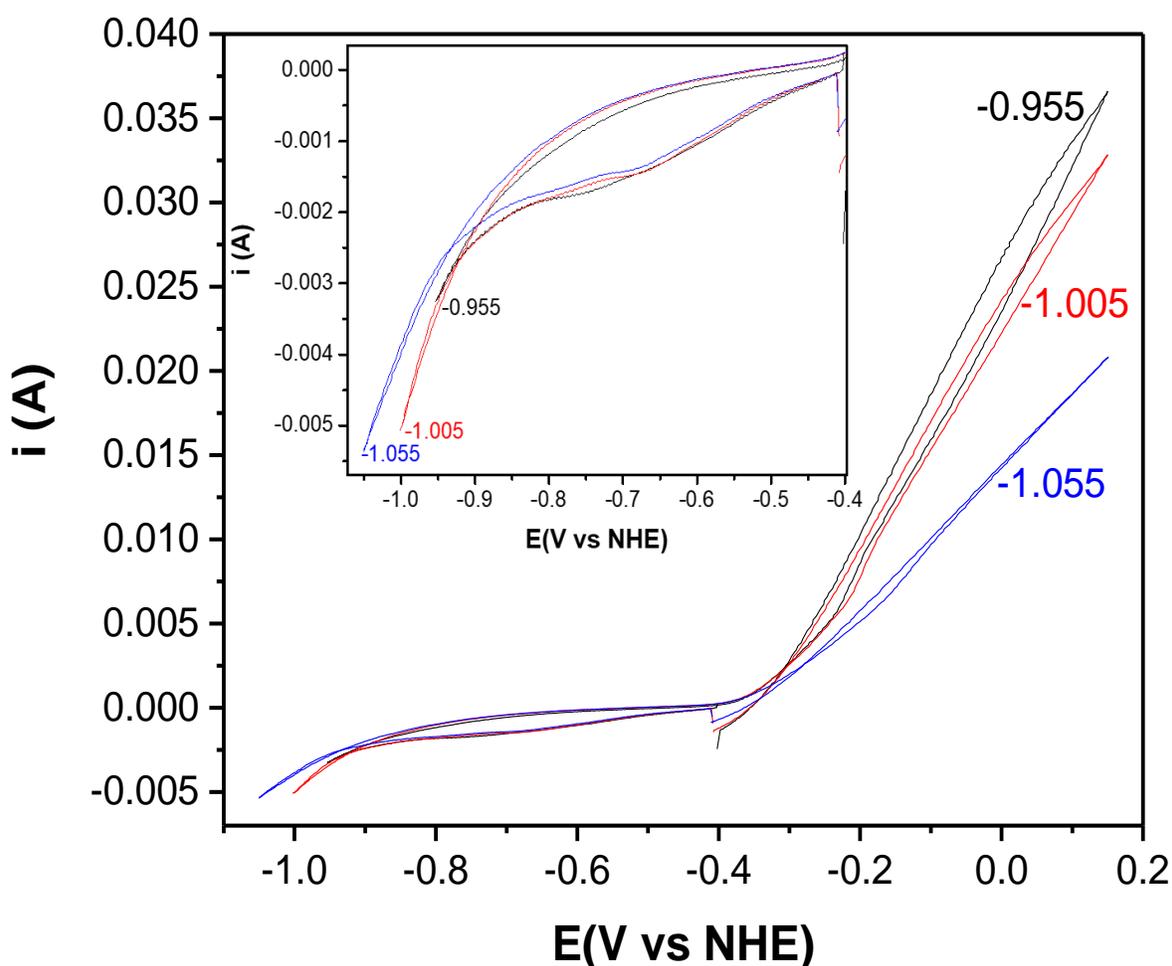


Figura 14 Voltamperometría cíclica a diferentes potenciales, explorando los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo, haciendo una ampliación los picos de reducción para la identificación del potencial necesario para llevar a cabo la deposición de plata en el electrodo.

En la Figura 14, se muestran tres voltamperometrías a diferentes potenciales [-0.955, -1.005, -1.055 E(V vs NHE)], sobre un electrodo de acero inoxidable a 10 mVs^{-1} , partiendo del potencial a circuito abierto; (OCP) por sus siglas en inglés, con un barrido de potencial de $E = -0.145 \text{ V vs NHE}$ en dirección catódica y regresando a $E = 1.145 \text{ V vs NHE}$, en barrido de potencial inverso, realizando una ampliación en la ventana de trabajo; en donde se puede observar una curva asociada al proceso de reducción de plata, no se aprecia un pico bien definido debido a la naturaleza del líquido residual.

Cronoamperometría. C.A.

La cronoamperometría consiste en: aplicar al electrodo de trabajo un salto de potencial instantáneo desde un potencial inicial a un potencial final, durante un periodo determinado de tiempo y diferentes velocidades de flujo del líquido de trabajo, buscando estabilidad en el proceso de reducción del producto deseado.

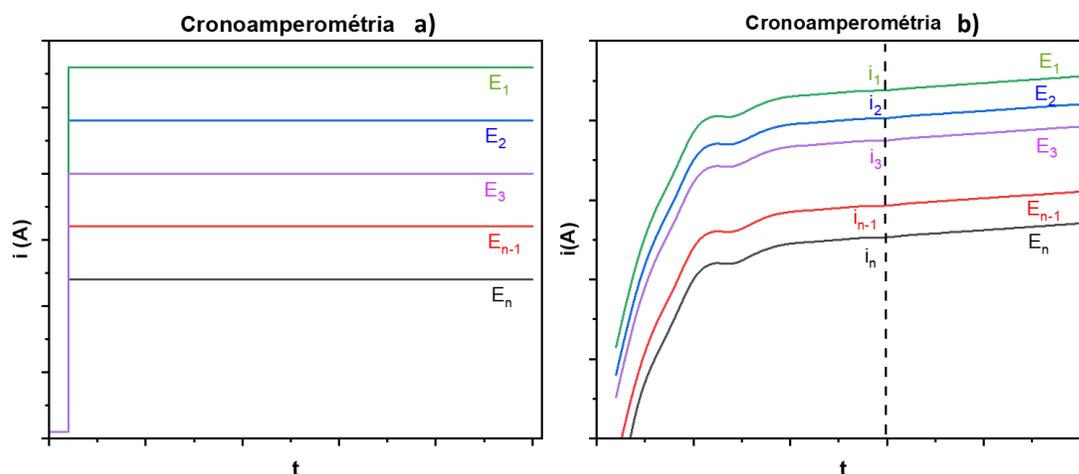


Figura 15 Conoamperometría exploratoria a diferentes potenciales en búsqueda de estabilidad del proceso de reducción.

En la Figura 15, se muestra a); técnica del proceso cronoamperometría en el intervalo de potenciales seleccionados (E_1 hasta E_n), representación ideal del proceso, en la figura b) se muestra la toma de puntos en un tiempo determinado una vez alcanzada la estabilidad del proceso de reducción, representados por i_1 hasta i_n .

Se realizaron una serie de cronoamperometrías en el RCE-LC, en el intervalo de potencial determinado por el estudio de voltamperometría cíclica de -0.655 a -1.155 A y a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo 100 a 1200 RPM, está agitación favorecerá el depósito de plata en el electrodo de trabajo.

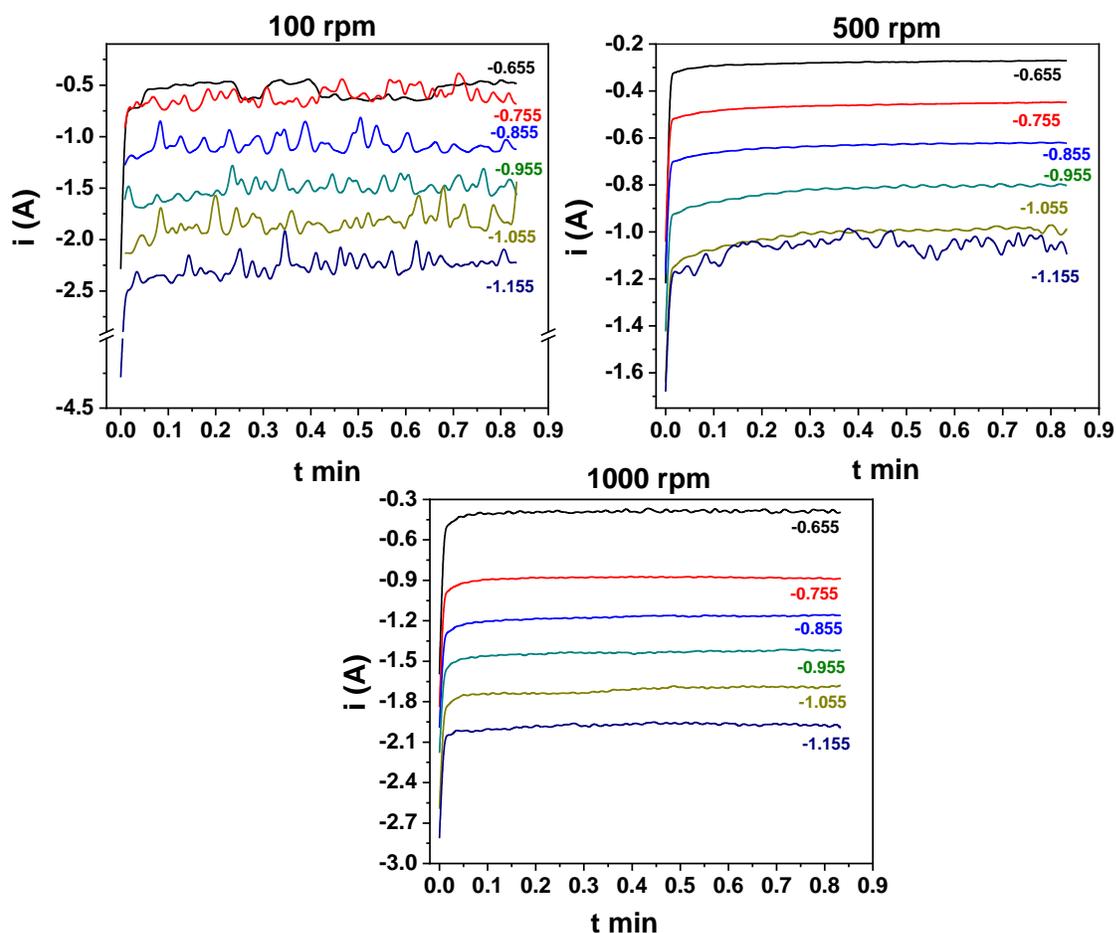


Figura 16 Cronoamperometrías a distintas RPM en el intervalo de potenciales seleccionado, observando la estabilidad de interacción, del electrodo de trabajo y el líquido residual.

En la Figura 16, se muestran gráficas representativas del estudio cronoamperométrico exploratorio en el intervalo de potenciales obtenido del estudio voltamperométrico (-0.655 a -1.155 V), y velocidades angulares seleccionados (100 a 1200 rpm), el uso de esta técnica busca la estabilidad del proceso de reducción de plata.

Se muestra el efecto que tiene la aplicación de diferentes potenciales y velocidades angulares en el electrodo de trabajo. De la gráfica es posible obtener puntos de interés, en un tiempo determinado una vez alcanzada la estabilidad del proceso, estos puntos de interés serán usados para la construcción de la siguiente técnica, curva de corriente muestreada.

Curvas de corriente muestreada.

Esta es una técnica gráfica en la que es posible apreciar las zonas en las que la deposición está controlada por reacción, zona mixta (carga transporte de masa), transporte de masa y las reacciones parasitas, a continuación, se muestra en la Figura 17, una representación del proceso descrito.

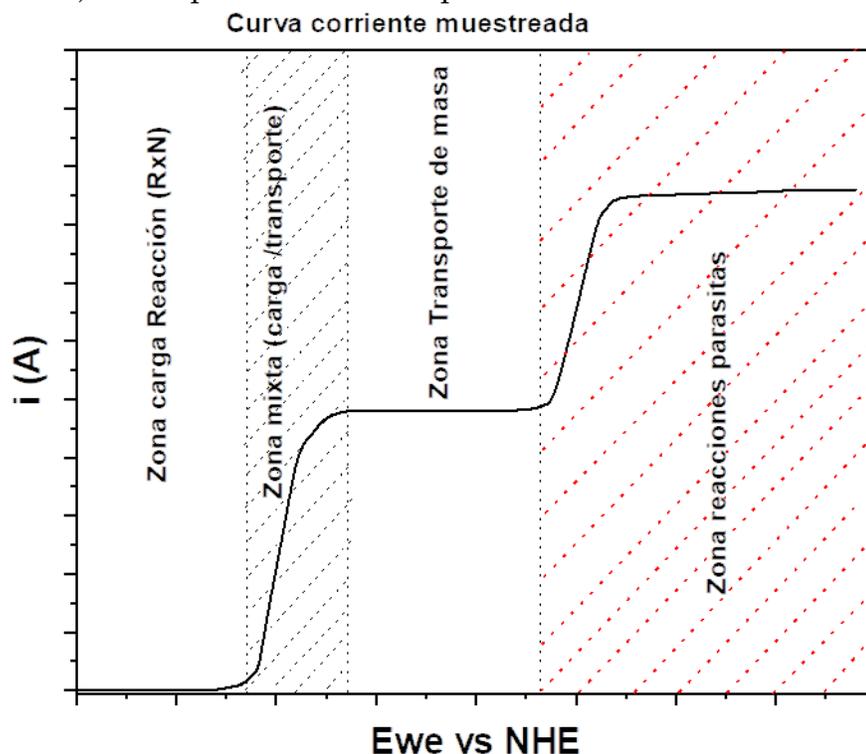


Figura 17 Representación de la construcción de una curva de corriente muestreada y la delimitación de las zonas por las que está controlado el proceso.

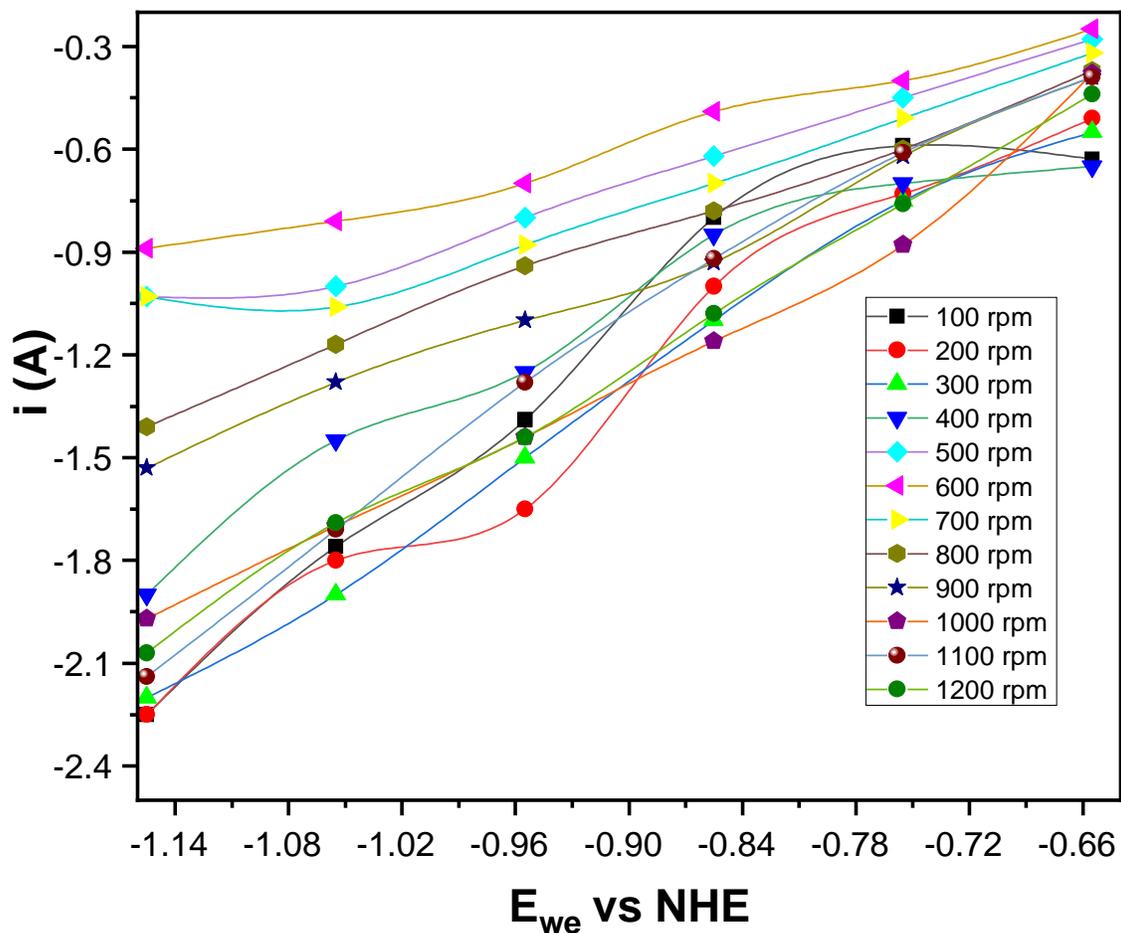


Figura 18 Se muestran las curvas de corriente muestreada a los diferentes potenciales y velocidades trabajadas durante el Proyecto.

En la Figura 18, se muestran los puntos obtenidos a partir de las gráficas cronoamperometrías, tomadas en el $t= 0.5$ min, en el intervalo definido de potencial (-0.145 a 1.145 V vs NHE) y velocidad angular (100 a 1200 rpm), en estas gráficas se busca el comportamiento ideal de la Figura 17, para identificar el control del proceso de deposición de plata en el electrodo de trabajo. Las curvas no alcanzan una meseta característica de un proceso controlado por transporte de masa, esto se debe a dos factores principales: a) la plata se deposita

en forma dendrítica sobre el electrodo de trabajo y b) la interacción del medio con el electrodo de trabajo generando interferencia en el paso de corriente. Finalmente, del análisis de la Figura 18, se seleccionó el intervalo de potencial entre -0.666 a -0.755 V vs NHE, para llevar a cabo los estudios de macroelectrólisis en el reactor RCE-LC. En este intervalo de potencial el proceso Ag^+/Ag^0 se encuentra limitado por transporte de mixto; pero en las condiciones más estables para el sistema.

Macroelectrólisis.

Técnica usada para la recuperación del metal de interés a las condiciones determinadas por las técnicas anteriormente descritas, pH (6), velocidad angular (700 rpm), potencial (-0.735 V vs NHE) y un tiempo de 30 min de recuperación.

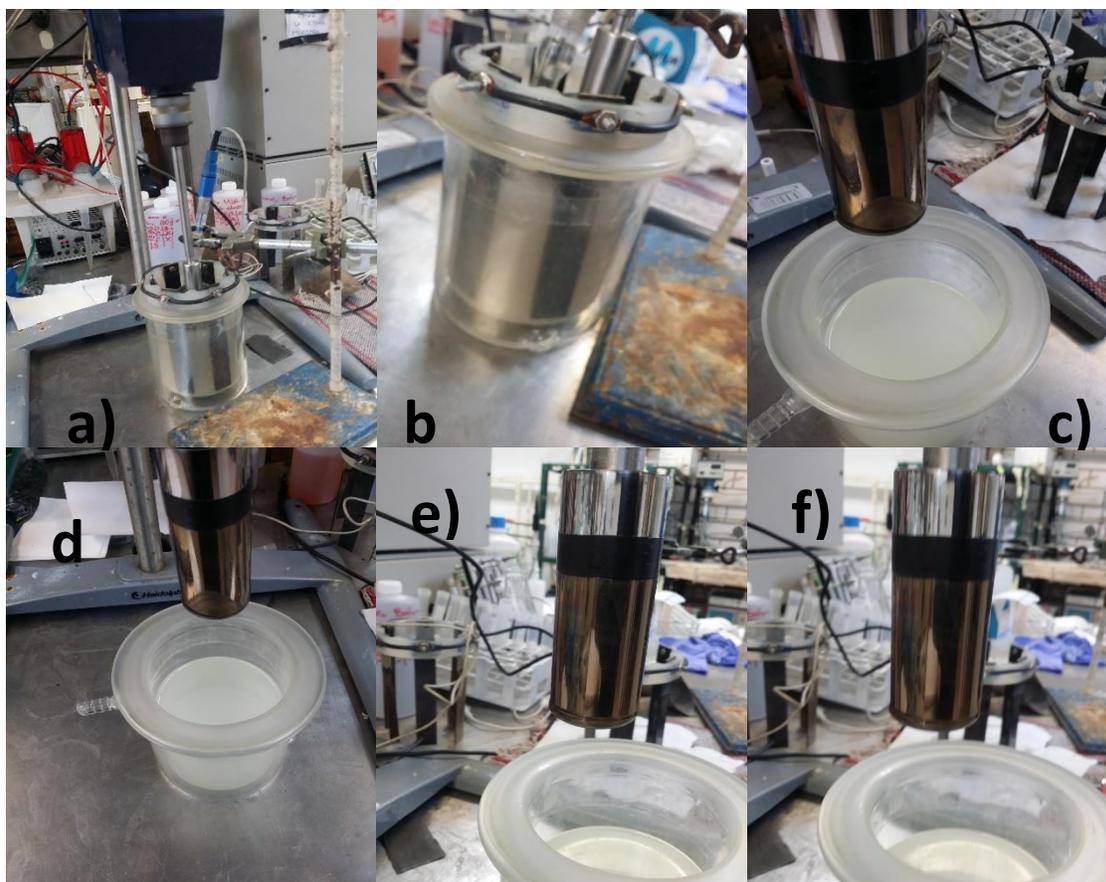


Figura 19 Se muestra el proceso de macroelectrólisis para la recuperación de plata proveniente del líquido residual de revelado radiográfico.

De la Figura 19, se muestran a) y b); imágenes durante el proceso de recuperación a 700 rpm, c), d), e), f); imágenes de formación del depósito, en forma de lámina sobre el electrodo de trabajo, la lámina fue desprendida del electrodo de trabajo, para ser pesada y analizada.



Figura 20 Se muestra el deposito de plata el deposito de plata recuperado de la macroelectrólisis.

De la figura 20, se logra apreciar un material sin el brillo característico de la plata comercial, por lo que se decide realizar un estudio fino, para determinar la composición y pureza del material mediante un estudio de espectroscopia de barrido electrónico.

Análisis de microscopia de barrido electrónico.

Esta es una técnica que realiza una emisión de haz de electrones barriendo sobre la muestra, estos electrones rebotan sobre detectores que producen señales que son interpretadas como imágenes de alta definición, en resoluciones de 0.4 a 20 nanómetros, pudiendo determinar: forma, topología, composición y textura del material analizado; esta técnica puede ser usada en distintos materiales como pueden ser:

- Metales: Plata, oro, acero, aluminio, titanio, cobre, aleaciones, entre otros.
- Cerámicas: vidrio, hormigón, alumina, zirconia, carburo, piedra, porcelana, entre otros.
- Polímeros: termoplásticos como PP, PE, Nylon; termoestables como melamina, polimidas; elastómeros como goma, silicona.
- Composites: fibra de carbono, fibra de vidrio, grafito, composites cerámicos, resinas.
- Orgánicas: algodón, madera, bacterias, células.

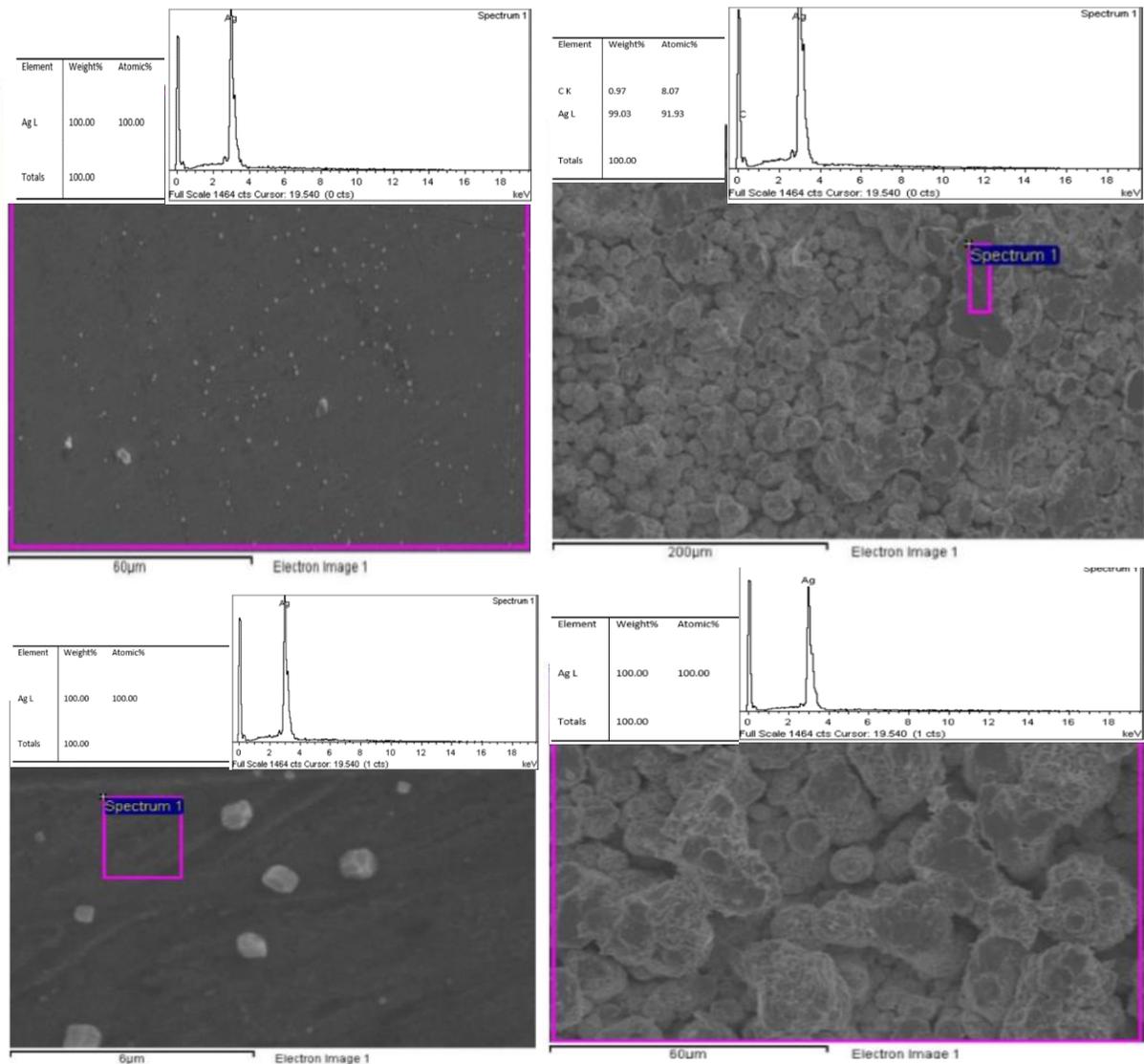


Figura 21 Estudio por microscopia de barrido electrónico a material recuperado del electrodo de trabajo, después de macro electrolisis.

De la Figura 21, se observan los análisis realizados por microscopia de barrido electrónico a la muestra recuperada después de la macroelectrólisis, esta prueba fue realizada debido a la apariencia no contundente con plata metálica. Una vez entregados los resultados se confirmó la morfología y composición de la muestra es plata con un 99.99% de pureza.

Capítulo IV

Conclusiones

La caracterización fisicoquímica y termodinámica del líquido residual, se determinó la cantidad de plata presente en el líquido residual, determino la zona de pH y potencial necesarias para la recuperación de plata Ag^0 , así como la composición química del líquido residual, previendo la interferencia química al paso de corriente que pudiese afectar la electrodeposición de plata en el electrodo de trabajo, en este caso el paso de corriente se ve afectado por la presencia de hidroquinonas presentes en el tanque revelador, favoreciendo la actividad orgánica en el líquido residual, se planteó un tratamiento previo al líquido residual usando peróxido de hidrogeno, concluyendo la proporción necesaria de peróxido de hidrógeno durante el estudio voltamperométrico logrando observar una mejora en el proceso de reducción de plata.

Del estudio voltamperométrico por microelectrólisis, se obtuvo la proporción necesaria de peróxido de hidrogeno (1:10), logrando oxidar la hidroquinona y la materia orgánica presente en el líquido residual, favoreciendo el paso de corriente, que permite observar el proceso de reducción de plata, en el análisis voltamperométrico, pudiendo continuar con el estudio de microelectrólisis, cronoamperometría a diferentes velocidades angulares, obteniendo de este estudio un grafico de curva de corriente muestreada, curva que se compara con una curva ideal, determinando que el proceso de electrodeposición de plata esta controlado por transporte mixto, seleccionando las condiciones óptimas de deposición de plata para este trabajo.

Se realizó una macroelectrólisis con las condiciones establecidas en los estudios previos 500 mL líquido residual, 50 mL de peróxido de hidrogeno, potencial de -0.700 V vs NHE, 700 rpm y un tiempo de recuperación de 30 min, logrando recuperar 2.0 mg de plata metálica, que presenta una apariencia distinta a la plata comercial por lo que se decide no realizar un análisis de absorción atómica y realizar un análisis de microscopia de barrido electrónico, para corroborar la composición y morfología del producto recuperado, una vez que se recibieron los resultados se corrobora la autenticidad del material recuperado como plata 99.99%.

Perspectivas futuras del proyecto.

- Llevar acabo un análisis completo de macroelectrólisis.
- Realizar un análisis del líquido residual del proceso de macroelectrólisis, haciendo el proceso más completo para su disposición final, pudiendo ser un fertilizante amigable con el ambiente por su alto contenido en azufre y la posible obtención de ácido húmico.
- Escalar las condiciones de recuperación del reactor escala laboratorio, a un reactor planta piloto pudiendo hacer rentable el proceso de recuperación de plata.

Bibliografía:

1. ASTR, "RESUMEN DE SALUD PÚBLICA PLATA" [en línea], 1990. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs146.pdf
2. MORONES RAMÍREZ, José Rubén. "Plata, metal precioso con amplio espectro de aplicaciones" [en línea]. Revista Ciencia y Desarrollo, Vol. 36, no. 241, Marzo 2010. Disponible en: <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/archivo/241/Articulos/Plata/Plata1.html>
3. Perez Santalla Miguel. "Silver use: changes & Outlook" [en línea]. Artículo bullionVault, Wednesday, 10/30/2013. Disponible en: www.bullionvault.com/gold-news/silver-use-103020132
4. PIZZUTIELLO, R.J. y CULLINAN, J.E. (1999).- *Introducción a la Imagen radiográfica Médica*. División Diagnóstico por Imagen, Kodak, Valencia
5. GARATE ROJAS, M (1988).- *Fundamentos de la Técnica radiológica*. Agfa-Gevaert-Ancora ediciones médicas, Barcelona
6. BUSHONG, S. (1998).- *Manual de radiología para técnicos. Física, Biología y Protección Radiológica* (6ªed.). Harcourt & Brace, Madrid.
7. ALCARAZ BAÑOS, M. (2002).- *Bases físicas y biológicas del radiodiagnóstico médico*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Murcia, Murcia, (pp. 21-36).
8. GONZÁLEZ RICO, J., DELABAT, R, y MUÑOZ, C. (1996). *Tecnología Radiológica*. Paraninfo, Madrid
9. OD. Marisa, Elizabeth, Romero y Magister, Carlos, María Veloso "Peligrosidad de los componentes del paquete radiográfico intraoral y líquidos de procesado" . Revista del Anteno Argentino de Odontología, Vol. LV, no 1, 2016. Disponible en: www.ateneo-odontologia.org.ar/articulos/lv01/articulo8.pdf

10. G.D. Sulka y M. Jaskula. "Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions". Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, 30-060 Kraków, Poland Received 14 August 2001; accepted 15 December 2001.
11. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Executive Editor Wolfgang Gerhartz, vol. A-24, pp 114-136. (1993). Silver compounds, and silver alloys, sixth edition, vol 32, pp 585-663, (2003).
12. G. Puvvada y T. Tran. "The cementation of Ag(I) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc". Centre for Minerals Engineering, University of New South Wales, Kensington, N.S. W., 2033, Australia Received 24 August 1992; accepted 03 May 1994.
13. Petrova, M. Tanya, Hristov Jordan, Tzaneva Boriana y Fachikov Ludmil. "Silver recovery from spent photographic solutions by a magnetically assisted particle bed". Chemical Engineering and Processing 71 (2013) 83–96.
14. Grosse, C. Andrew, Dicoski, W. Greg. Shaw, J. Matthew y Haddad, R Paul. "Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)". Australian Centre for Research on Separation Science, School of Chemistry, University of Tasmania, GPO Box 252-75, Tasmania, Australia Received 30 November 2001; received in revised form 26 July 2002; accepted 9 September 2002.
15. Kodak "Recovering Silver from Photographic Processing Solutions". Environment INFORMATION FROM KODAK. Eastman Kodak Company, 1999.
16. Ramirez O. A. Pedro, Reyes Cruz E. Victor y Veloz Rodriguez "Recuperación de plata de desechos radiológicos en un reactor electroquímico tipo prensa sobre un electrodo de acero inoxidable A304 variando la velocidad de flujo". Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH. Carr. PachucaTulancingo Km. 4.5, Pachuca

- Hidalgo, México, CP 4218. XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
17. Chatelut M, Gobert E, Vittori O. “Silver Electrowinning From Photographic Fixing Solutions Using Zirconium Cathode”. *Hydrometallurgy*, vol 54(2), pp 79-90 (2000).
 18. Barrera D. C. (Coordinador), *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*. México: Ed. Reverté; 2014.
 19. Oropeza M. T., *Procesos Electroquímicos, Fundamentos y Aplicaciones*. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México D.F. (2000).
 20. Couret F., *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*. México: Ed. Reverté; 1992.
 21. D. Pletcher y F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2a. Edición, Blackie Academic & Professional, Londres, Gran Bretaña. (1990).