



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

"RECUPERACION DE PLATA A PARTIR DE
RADIOGRAFIAS"

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

EVA NOEMI MONDRAGON RODRIGUEZ

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

I N D I C E

	Pág.
1.- Introducción	1
2.- Antecedentes	3
2.1.- Radiografía	15
2.2.- Recuperación	20
2.2.1.- Formación del complejo de Plata	21
2.2.2.- Obtención de Plata metálica	22
2.2.2.1.- Electrólisis	22
2.2.2.2.- Química	23
2.2.2.3.- Calcinación	24
3.- Parte Experimental	25
3.1.- Extracción de las radiografías	25
3.2.- Recuperación de plata	25
4.- Discusión	32
5.- Resultados	33
5.1.- Tabla de resultados comparativos de cada uno de los métodos de formación de los compuestos.	30
6.- Conclusiones.	35
7.- Bibliografía.	36

I N T R O D U C C I O N

Varios procesos han sido desarrollados para la recuperación de plata a partir de diversas fuentes, sin embargo, actualmente, en México se desperdicia gran cantidad de material que lleva -- cierto contenido de plata, como lo son placas radiográficas, material fotográfico y las soluciones de revelado respectivamente. Este material debería aprovecharse ya que de él se puede obte-- ner un metal tan valioso como lo es la plata. En todas aquellas instituciones donde se utiliza material radiográfico, tanto a nilvel médico como industrial, después de ser utilizado es incinerado por considerarlo basura, así mismo sucede con el material fotográfico y sus soluciones utilizadas para revelado.

El presente trabajo describe varios métodos para la recuperación de plata a partir de placas radiográficas, estos métodos -- también son útiles en la recuperación de plata a partir de rollos de películas y rollos fotográficos, así como también es posible por medio de estos métodos, recuperar los materiales plásticos que sirven de soporte a la emulsión fotográfica que con-- tiene el haluro de plata. Dichos materiales plásticos pueden -- ser utilizados nuevamente para producción de nuevas radiografias, o bien para manufacturar otros artículos de tipo comercial, ya que este material es muy resistente.

Los procesos de recuperación serían más económicos y costeables si se tuviera una buena organización y se recolectara todo este material para su reprocesamiento. El gobierno podría instalar una planta y llevar a cabo la recolección de material proce

sado en sus instituciones, (S.S.A., I.M.S.S., I.S.S.S.T.E., etc.) de este modo sería más provechosa la recuperación y se crearía una nueva industria y fuente de trabajo.

Hoy en día en nuestro país hay una gran cantidad de desperdicios que pueden ser aún aprovechados, algunos por reprocesamiento sencillo y otros más laborioso pero que resultan costeables en comparación a su costo como nuevos.

En este caso la plata por ser un material no renovable ocupa un lugar primordial su recuperación.

2.- ANTECEDENTES

Los rayos X son producidos por el bombardeo de un blanco de tungsteno (anticátodo) en un vacío con un flujo de electrones de alta velocidad.

Una fuente práctica de rayos X consiste de un bulbo, el cual es evacuado a un alto vacío, dentro del cual son calentados: un filamento de tungsteno para emitir electrones, continuando con un potencial negativo (cátodo), un electrodo positivo (ánodo), y entre los dos, un obstáculo metálico o anticátodo. La velocidad de los electrones emitidos por el filamento es más alta según como el voltaje entre el filamento y el ánodo sea incrementado.

Los electrones dirigidos hacia el ánodo son interceptados por el anticátodo. Ellos chocan con los átomos metálicos del anticátodo violentamente y la perturbancia resultante produce una emisión de ondas electromagnéticas llamadas Rayos X. Partículas positivas de materia son producidas simultáneamente, y son dirigidas hacia el cátodo.

Los rayos X son de la misma naturaleza que las ondas de luz, la diferencia fundamental entre rayos X y rayos luminosos estriba en la amplitud de sus longitudes de onda; todos los rayos X son de longitud menor que la longitud de onda de la luz ultravioleta. La ciencia de la radiología se funda en esta diferencia, pues muchas substancias que son opa-

cas a la luz son atravesadas por los rayos X.

Las longitudes de onda para los rayos X varían desde 12 Å para rayos "suaves", a 0.05 Å para rayos "duros".

Mas allá se encuentran los rayos γ de radio que tienen -- una longitud de onda 100 veces más pequeña. La naturaleza -- de los rayos X emitidos por un tubo depende del metal del -- anticátodo; cada cubierta electrónica de un átomo produce -- una emisión idéntica de características λ . En otras pala-- bras, cada elemento, debido a su diferente constitución del -- sistema electrónico tiene su espectro particular de rayos X. Los rayos están entonces divididos de acuerdo al número ató-- mico del elemento; la raíz cuadrada de la frecuencia sería una función de esos números atómicos, de la forma:

$$\nu = A(\pi - B)^2. \text{ (Ref. 2).}$$

El 8 de Noviembre de 1895 el profesor Röntgen de la --- Universidad de Würzburg, observó por primera vez algunos fe-- nómenos físicos que no podía explicarse. Röntgen había es-- tado experimentando con un aparato que, sin saberlo él, pro-- vocaba la emisión de rayos X como subproducto. Acostumbrado a la obscuridad del laboratorio, observó que siempre que el aparato estaba trabajando, un pedazo de cartón revestido de cianoplatinato de bario que estaba sobre la mesa brillaba -- con luz verdosa pálida. Hoy sabemos que la fluorescencia, o sea la emisión de luz visible, puede lograrse de diversas -- maneras gracias a complejos intercambios nucleares de ener--

gía.

Röntgen observó que había producido involuntariamente -- una forma de energía radiante, desconocida hasta entonces, - que era invisible, podía producir fluorescencia y atravesaba objetos opacos a la luz. Utilizando papel fotográfico en -- lugar de material fluorescente, obtuvo una "imagen de rayos X" de una mano a través de la puerta de su laboratorio.

Seis años más tarde se atribuyó a Röntgen el primer premio Nobel de física (Ref. 5) por su descubrimiento; por entonces éste investigador ya había explorado la mayor parte de aplicaciones básicas, físicas y médicas del nuevo rayo.

Las películas fotográficas, así como las de rayos X, están formadas por un soporte plástico, generalmente un éster del ácido tereftálico. El soporte plástico se encuentra recubierto con una emulsión consistente de gelatina que sirve de vehículo al material sensible a la luz, bromuro de plata generalmente.

Cuando la luz choca contra una placa fotográfica, tiene -- lugar un proceso fotoquímico en el cual se precipita plata metálica, en partículas finas dentro de la emulsión de gelatina, haciendo que cuando se revela químicamente la placa se vuelva negra. Los lugares de la película que no han sido -- expuestos a la luz siguen claros. Cuando empleando esta placa "negativa" se prepara una impresión "positiva" sobre papel, los valores se invierten; las zonas negras con plata, im-

piden que la luz alcance el papel sensible, mientras que las zonas claras de la película permiten que el papel se ensombrezca.

Los rayos X son mucho más energéticos que los rayos de luz, tienen una poderosa acción en capas fotográficas cuando son absorbidos por ellas.

La radiación es más efectiva entre más corta sea la longitud de onda; por ejemplo un quantum de 0.06 \AA hace 10 granos de AgBr desarrollables, mientras que un quantum de 1.3 \AA sólo pondría un grano en éste estado.

Diferente a la radiación visible, el efecto de rayos X en una capa fotográfica produce primero una imagen latente interna antes de la producción de una imagen latente externa. La imagen latente de los rayos X puede ser destruida por bajas intensidades de la radiación visible; este fenómeno es conocido como el efecto Villard. (Ref. 2)

La influencia de la longitud de onda es análoga a la radiación visible, esto es : la mínima longitud de onda de la radiación disminuye, conforme el voltaje aplicado al tubo es incrementado.

Los rayos X son selectivamente absorbidos por los objetos radiografiados y cualquier variación en λ afecta el contraste de las partes densas de la imagen. Las áreas claras, por otro lado, son afectadas por variaciones de penumbra.

El espectro de emisión del tubo tiene un fondo continuo -

con bandas características del metal anticátodo, generalmente cobre o tungsteno. La intensidad del espectro es proporcional al número atómico Z del metal y al cuadrado del voltaje.

Los rayos son detenidos por plomo, de lo contrario ellos pasarían fácilmente a través de metales con números atómicos bajos, particularmente el berilio, el cual a espesores de 0.5 mm. transmiten 56 % de 2.5 Å de radiación; el aluminio sólo transmite 27 % para un espesor de 0.025 mm.

Parte de la radiación absorbida por un obstáculo es reemitida como radiación secundaria de mayor longitud de onda la cual es generalmente indeseable.

La granularidad se incrementa conforme la longitud de onda decrece, pero abajo de 0.12 Å las variaciones son pequeñas. A altas potencias hay un efecto de difusión de fotoelectrones alrededor del grano inicial.

Sensitometría de rayos X.- Un disco de plomo rotatorio es usado con sectores cortados hacia afuera, dando por ejemplo cinco tiempos de exposición por revolución, la corta prueba dura 1/10 de segundo. El disco de prueba se coloca a 30-50 cm. de la abertura de la salida del tubo.

Contraste.- Este es dependiente del voltaje en el tubo y del tiempo de desarrollo. El contraste decrece con el voltaje y naturalmente se incrementa con el tiempo de desarrollo. Para reducir el contraste, se debe exponer más y desarrollar

menos.

Pantallas metálicas.- Son usadas para radiografía industrial. El metal más común es plomo con 6 % de antimonio, pero el oro, platino y bismuto son también efectivos. Su acción es debida a la emisión de electrones. Debe haber perfecto contacto entre la pantalla y la película.

Rejillas de antidifusión.- Una reja de capas delgadas de plomo absorbe los rayos difusos (tan bien como una fracción de rayos directos), y en esta forma incrementa el contraste.

Las rejillas de antidifusión son usadas en radiografía médica a altos voltajes (150 KV) para reducir el tiempo de exposición a una tercera parte.

Capas sensibles a los rayos X.- La eficiencia del quantum de la acción fotoquímica de los rayos X en gelatino-bromuro de plata es muy alta, en condiciones tales que esos rayos son absorbidos por los cristales sensibles. Ahora la mayoría de los rayos pasan a través de la capa fotográfica y no producen efecto. Sólo una pequeña fracción de la radiación incidente es absorbida (1%) por plomo, para la formación de centros de desarrollo. Esto es explicado por el hecho de que la imagen es formada en el interior de los granos.

La absorción producida puede ser incrementada por el uso de una emulsión muy rica en bromuro de plata y revestida con una capa de ésta. Como el espesor de la capa previene convenientemente el desarrollo y fijación, es preferible re-

vestir la base en ambos lados con espesor normal. El mejoramiento resultante no es grande. Para incrementar la acción de los rayos X, es conveniente usar lo siguiente: cada capa de emulsión es super revestida con una capa fluorescente. La excitación de esta capa resulta en la emisión de luz visible azul o violeta, lo cual afecta la sal de plata normalmente.

La substancia fluorescente puede ser colocada bajo de la capa de emulsión en la forma de un pigmento blanco finamente dividido. La intensificación de la pantalla reduce la claridad de la imagen pero incrementa la sensibilidad considerablemente.

Preparación de la emulsión.- Las emulsiones radiográficas deben ser suficientemente contrastantes, completamente libres de niebla y hechas de gelatina endurecida. Ellas deben ser desarrollables en casos urgentes, a cualquier temperatura. El contenido de plata de una doble cubierta de emulsión radiográfica sin pantalla puede alcanzar 3.6 g. por ft². Una capa sensible para pantalla radiográfica contiene arriba de 1.2 g. de plata por ft². Una película negativa ordinaria contiene sólo 0.65 g. de plata.

Las emulsiones radiográficas contienen un alto contenido de yodo. Ellas tienen poca gelatina. El grano es completamente basto y tiene un máximo de 3 μ . El espesor de cada recubrimiento es cerca de 25-30 μ ; se reduce a la mitad pa-

ra emulsiones usadas con una pantalla que es relativamente insensible a rayos X pero muy sensible a la luz ordinaria.

Desarrollador.- Un desarrollador para películas de rayos X debe ser muy activo, pero con un alto contenido de bromuro para dar un alto contraste sin niebla.

Pantallas de intensificación fluorescente.- Las pantallas fluorescentes permiten una considerable reducción en la exposición. Ellas mejoran el contraste. Las pantallas fluorescentes son generalmente usadas en pares; una capa delgada - al frente y una gruesa en la parte trasera. Hay tres tipos principales: pantallas de tungstato de calcio, pantallas de sulfito de zinc y pantallas de sulfato de bario y plomo.

El tamaño de grano tiene muy poco efecto en la agudeza de la imagen, pero los granos son divididos en trozos lo que determina la agudeza. Sus tamaños varían de 20 a 100 μ .

Copias de radiografías.- Las radiografías tienen un largo margen de densidad, frecuentemente mayor que 3, el cual no puede ser reproducido por papeles fotográficos, ya que de la mejor manera solo dan una densidad de 1.8.

Acción fotográfica de los electrones.- Los electrones --- afectan los materiales fotográficos. De acuerdo a su energía (la cual depende de la velocidad con la cual ellos son dirigidos) su acción se aproxima a cualquiera de los dos, de la luz visible o de los rayos X.

Un electrón transfiere su energía al bromuro de plata tan

fácilmente como su energía es reducida. La razón entre el número de granos desarrollables y el número promedio de -- electrones recibidos, es una función de su energía expresada en KeV. Una emulsión deberá entonces ser menos sensible a electrones de alta energía (emitidos a muy alto voltaje). Como resultado de esto tenemos que la ionización es mayor hacia el fin de la trayectoria de cada electrón que en el origen de la trayectoria, donde se adquiere sólo una sub--- imagen. Sin embargo, sólo se pierde una fracción de su energía. Un electrón puede sensibilizar varios granos desarrollables en sus trayectorias, mientras que un quantum de luz puede liberar un solo electrón.

Las imágenes producidas por los electrones pueden ser hechas visibles inmediatamente con pantallas fluorescentes. Esto ocurre en osciloscopios y pantallas de radar.

Autoradiografía.- Es el registro de los rayos-electrón de una sección histológica impregnada con un isótopo radiactivo absorbido diferencialmente (Ref. I).

Partículas cargadas.- La emulsión fotográfica es sensible a la acción de partículas cargadas; los iones luminosos tales como electrones, protones, deuterones, tritones, helios, rayos β , o pesados, como los productos de fisión, o uranio en -- adición a los neutrones y mesones. Las partículas cargadas actúan en emulsiones fotográficas por ionización, la energía absorbida por el bromuro de plata es proporcional al poder

de ionización. Partículas con una sola carga tienen menor poder de ionización.

Sistemas fotosensibles y técnicas especiales.- Las sales de plata no son las únicas sensibles a la luz, existen otros metales que tienen en varios grados la habilidad para reaccionar bajo la acción de energía luminosa, el fenómeno, generalmente tiene lugar por un efecto redox.

Los complejos de mercurio comprenden otro grupo interesante. El plomo, talio y los complejos de mercurio forman haluros insolubles y sales orgánicas; sus sistemas son análogos a las emulsiones de haluro de plata.

Las sales fotosensibles solubles más comunes son las de -hierro, cobalto, manganeso, uranio, plomo y por supuesto plata.

Fotocerámica.- Se lleva a cabo impregnando objetos de alfarería porosos con una mezcla sensitiva a la luz.

Después de la exposición se lava como un negativo y se -- lleva a un horno a combustión. El compuesto que forma la -- imagen es destruido por el calor pero deja en su lugar un óxido metálico, éste es entonces vidriado o barnizado. (Ref. I)

Trazos fotográficos en láminas metálicas.- Trazos en lá-- minas metálicas para fabricación o para la preparación de modelos son frecuentemente hechos fotográficamente (por con-- tacto o por proyección), después de la sensitización de la lámina previamente barnizada. (Ref. I).

Xerografía.- Es la destrucción local por la luz de una --

carga electrostática en una placa metálica cubierta con un semiconductor. La imagen se hace visible con una resina en polvo la cual es transferida al papel por descarga electrostática. (Ref. I).

Termofax.- Un papel es recubierto con una sustancia que se ennegrece al ser calentada, entonces las capas son cubiertas con un pigmento blanco que contiene una resina muy soluble. Bajo la acción de intensos rayos infra-rojos, la capa sensible se oscurece localmente, esto tiene aplicación en la reproducción de documentos. (Ref. I).

APLICACIONES

Medicina.- Los rayos X de longitud de onda muy pequeña son llamados a veces "rayos X duros", así como los rayos X de longitud de onda más larga "rayos X blandos". Los rayos X muy blandos se utilizan para estudiar cortes de tejidos óseos de una o dos micras de espesor (microradiografías). Los rayos muy duros se emplean para penetrar profundamente en el cuerpo y destruir células tumorales malignas (radiación terapéutica). Entre estos dos extremos están las longitudes de onda que se utilizan para diagnóstico radiológico en medicina.

Dentro de los límites utilizados en radiología diagnóstica, el técnico en rayos X está entrenado para seleccionar y utilizar la longitud de onda particularmente adecuada, por -

su penetrabilidad y por el espesor de lo que está radiografiando. Lo hace variando los kilovoltios, más duros o penetrantes son los haces de rayos producidos, cuanto más kilovoltios sean aplicados. Puede variar también la cantidad de radiación en el haz, alterando los miliamperios utilizados; finalmente, puede controlar el tiempo de exposición. Así por ejemplo, para un objeto delgado como la mano, utiliza un haz blando por breve tiempo; para un objeto denso, como la cabeza, un haz duro con exposición prolongada.

El voltaje usado para radiografías médicas es generalmente entre 40 y 90 KV. Mayor penetración de la radiación emitida a 150 KV. permite que la dosis recibida sea reducida, así como el tiempo de exposición.

La Radiomicrografía es primordialmente usada para trabajo biológico. (Ref. 3)

Industria.- Los empleos industriales de los rayos X son muchos y muy importantes. Defectos, grietas y fisuras en piezas de acero pueden descubrirse observando con rayos X el material o el equipo de construcción. Radiografías de objetos de acero grueso requieren generadores de alto voltaje, 200 a 2,000 KV. Una pantalla de plomo-antimonio (6% Sb) deberá ser usada para absorber la menor radiación de penetración. Las más gruesas de estas pantallas varían de 2.5 a -- 5% de los grosores de los objetos de acero. (Refs. 2 y 3)

Arte.- Los metales puros son relativamente opacos a los

rayos X, como lo son sus sales. En consecuencia, lo son también las mezclas de aceites y sales metálicas muy ricas en color, como las que se emplean en todo el campo de la pintura al óleo. La radiografía de pinturas y de otros objetos de arte es una rama técnicamente muy útil de la ciencia. Los fraudes, las restauraciones inadecuadas, las piezas maestras pintadas por aficionados, a veces pueden descubrirse -- mediante estudios de rayos X.

Las variaciones en la composición metálica de los colores utilizados por los artistas según las épocas de la historia pueden ayudar a identificar y establecer las fechas de dichos trabajos de arte.

La transposición policromática consiste en hacer tres negativos radiográficos usando tres radiaciones de diferente poder de penetración, cada negativo es diferentemente revelado en los colores magenta, ciano y amarillo. Por sobreposición de las tres, una transposición de la radiografía es obtenida, la cual puede diferenciar ciertos elementos en particular. Una transposición en solo dos colores puede también utilizarse. (Refs. 2 y 3)

2.1 RADIOGRAFIA

Una radiografía es la sombra de la imagen de un objeto, producida por el paso de rayos X ó rayos gama a través de un objeto.

Exposición es la cantidad total de radiación en un punto dado, los términos Dosis y Exposición son frecuentemente usados imprecisamente con no muy clara distinción.

Dosis es la radiación descargada sobre un volumen específico y es medido en röntgens (r). Un röntgen es definido como la cantidad de radiación X ó gama, tal que la emisión corpuscular (electrones secundarios) producida por 0.001293 g. de aire (el cual es un mililitro a 0°C y 760 mm de Hg. de presión) acarreando iones, para una unidad electrostática de cantidad de electricidad de cualquiera de los dos signos.

La unidad actividad de una fuente de radiación es el curie (c), el cual es definido como la cantidad de un material radiactivo el cual decae en la proporción de 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo.

Una fórmula rústica útil para convertir curies a röntgen es; $r = 6e.c$; donde r denota número de röntgens de una fuente a una distancia de I "pie"; c es la actividad en curies; y e la energía de la radiación gama en m.e.v. El electrón volt y el milielectrón volt son unidades de energía; un e.v. 1.60×10^{-12} erg 3.82×10^{-20} g-cal.

Un röntgen por hora a un metro (r/hr/m. ó r.h.m.) es una unidad física de potencia de fuente radiactiva. Este es un método ambiguo de asignar un valor numérico a la cantidad total de cualquier sustancia radiactiva, la cual emite rayos

gama o rayos X; de todas formas el esquema de desintegración es conocido. Entonces 1 r.h.m. de Co^{60} , por ejemplo, es la cantidad de Co^{60} cuyo espectro de emisión de rayos gama produce un röntgen por hora de ionización en aire a una distancia de un metro de la fuente. Si esta fuente fuera cubierta con un protector de plomo esférico tal, que la radiación gama transmitida produzca 0.1 r.h.m., entonces la radiactividad efectiva de la fuente de potencia del material protegido será 0.1 r.h.m.

Se considera buena práctica emplear suficiente protección para limitar la radiación transmitida a razón de 6.5 m.r.h.m.

Absorción de radiación.- En radiografía los rayos que no son absorbidos ni dispersados, pero permanecen después de pasar a través del material, dejan una marca en la película fotográfica de tal manera que las formas variadas del objeto moldean sombras de diferentes densidades dependiendo de la cantidad de radiación que ha sido transmitida.

El grado de producción en intensidad a través de cualquier material, varía extensamente, dependiendo de: (1) El voltaje aplicado a las terminales del tubo de rayos X, que es, en la longitud de onda de la radiación. A mayor voltaje, más corta es la longitud de onda y más pequeña la reducción en intensidad. (2) El número atómico y la gravedad específica o densidad del material; entre más grande sea, será mayor la re---

ducción en la intensidad.

Cálculos y experimentos demuestran que la intensidad de rayos X se incrementa con el cuadrado del voltaje, pero la reducción de la intensidad de rayos X por cualquier material particular decrece, en proporción a un más alto poder de voltaje. Sin embargo un incremento en el voltaje no produce efectos en el bromuro de plata de emulsiones fotográficas. (Ref.2)

Procedimiento fotográfico.- La introducción de la doble cubierta de la película a la acción de rayos X tiene la ventaja de la inmovilidad pronunciada, cuando las dos pantallas de intensificación son usadas, una en contacto con cada lado de la emulsión. La parte sensible de las capas de la película está formada por emulsiones secas de bromuro de plata y gelatina que actúan como en fotografía regular. (Ref. 2)

Factores de seguridad y salud.- Es conocido por experiencias de los primeros trabajos con rayos X, que ciertos efectos nocivos fisiológicos son también debidos a largas exposiciones a los rayos.

Las siguientes reglas se deberán aplicar para evitar efectos nocivos de los rayos X: (1) Ninguna porción del cuerpo deberá ser expuesta al haz directo de un tubo de rayos X; (2) Cuando sea necesario ver un haz de rayos X con un fluoroscopio, la pantalla deberá ser arreglada para el examen o visión telescópica; (3) Las máquinas de rayos X no deben -

quedar sin ser cubiertas con hojas de plomo; y (4) El cuarto de exposición deberá ser resguardado para que la película pueda ser guardada en la misma área.

Otra medida de seguridad es el uso de películas monitores o sea una película que registra la cantidad de radiación a la que es expuesta la persona. Esas películas se usan en la muñeca de la mano ó a nivel de los dedos y son revisados se manalmente, midiéndolos en un densitómetro. Si la máxima dosis permisible, que es de 0.3r, es excedida el operador deberá salir del trabajo sin demora. (Ref. 2)

2.2) RECUPERACION

La plata es un metal muy usado en la industria, sus aplicaciones más importantes son:

Platería y joyería

Contactos y componentes eléctricos

Aleaciones y soldaduras

Dentales y médicos

Espejos

Baterías

Productos químicos

Fotografía

La recuperación de plata es factible económicamente, debiendo considerar que es un recurso natural no renovable y debe promoverse su recuperación siempre que el metal sea económicamente recuperable.

La plata puede recuperarse en:

- a) Instalaciones radiográficas, médicas e industriales.
- b) Laboratorios cinematográficos.
- c) Estudios fotográficos comerciales, profesionales e industriales.
- d) Talleres litográficos.
- e) Laboratorios de fotoacabado.
- f) Plantas manufactureras de productos foto-

gráficos, etc.

La plata ocupa un lugar muy importante en la industria fotográfica y una gran parte de la plata que no ha sido utilizada durante todo el proceso de los materiales fotográficos es recuperable, ya sea en la fase industrial, la radiológica, de artes gráficas, laboratorios de fotoacabado, laboratorios cinematográficos, estudios profesionales y comerciales y en general en todos los aspectos de la fotografía.

2.2.1) FORMACION DEL COMPLEJO DE PLATA

Existen varios compuestos que tienen la propiedad de reaccionar con la plata y formar complejos solubles e insolubles.

Los compuestos utilizados en este caso han sido elegidos en función de obtener: complejos solubles en el medio de extracción y facilidad para recuperar la plata, además obtener las placas-soporte de las radiografías sin ataque químico.

El mecanismo para la obtención del complejo es el siguiente, en general de todos los compuestos ensayados; se prepara una solución acuosa al 5%, o según se indique, del compuesto que se va a utilizar, las placas radiográficas, previamente pesadas, se sumergen en dicha solución con agitación constante y aplicación de calor entre 70-80°C, teniendo en cuenta que no se debe exceder la temperatura, la reacción llega a

su fin en cuanto se observe que las placas soporte están -- transparentes, libres del recubrimiento.

2.2.2) OBTENCION DE PLATA METALICA

Una vez obtenido el complejo de plata a partir de las placas radiográficas es posible recuperar plata metálica -- por cualquiera de los siguientes métodos:

2.2.2.1) ELECTROLISIS

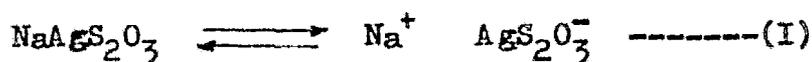
El método electrolítico presenta las ventajas de ser relativamente limpio y permite la obtención de una plata -- con un alto grado de pureza (95-99%).

La electrólisis está basada en el paso de corriente di-- recta entre dos electrodos uno de grafito y uno de acero -- inoxidable entre los cuales hay una solución acuosa conte-- niendo las sales de plata.

Disociación electrolítica

De acuerdo con la teoría de Arrhenius, los ácidos, bases y sales cuando están en solución acuosa se disocian en sus io-- nes.

En el caso del tiosulfato de plata soluble en agua ocurre la siguiente disociación:



Cuando a través de los electrodos sumergidos en la solución, se pasa una corriente directa, 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 neutraliza cediéndoles electrones, convirtiéndose el catión en metal (esponja de plata).

Las leyes que gobiernan el paso de la corriente a través de electrolitos han sido establecidas por Faraday. (Ref. 4)

2.2.2.2) QUIMICAMENTE

La recuperación de plata metálica a partir de residuos por un método químico es la siguiente:

Los residuos de plata reunidos se tratan con una solución de ácido clorhídrico diluido a una concentración (1:1). Una vez que se ha depositado el precipitado se sifona y desecha el líquido que sobrenada. Se lava el precipitado varias veces, con ácido clorhídrico y agua, para dejarlo exento de hierro; se filtra con trampa, se coloca el precipitado en una cápsula de porcelana grande, se trata con ácido clorhídrico diluido (1:1) y se reduce con barritas de zinc, bajo agitación continua. Cuando ya no se aprecien partículas blancas de $AgCl$, se lava el barro de plata con agua caliente para eliminar el cloruro de zinc soluble en el medio ácido, y se filtra. Se debe comprobar que las aguas de lavado ha--

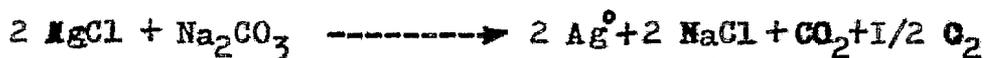
yan quedado libres de zinc. Los barros de plata resultantes se pueden beneficiar en forma de plata o nitrato de plata.

a) Los barros de plata se secan y se funden en un crisol de Hess y por calcinación se obtiene plata metálica.

b) Para obtener nitrato de plata, los barros de plata se disuelven en ácido nítrico diluido (1:1); en seguida se filtra la disolución resultante y se concentra sobre el baño de agua, en una cápsula de porcelana, hasta que cristalice. Por secado al vacío, o por fusión, se eliminan las últimas -- trazas de ácido nítrico. (Ref. 4)

2.2.2.3) CALCINACION

El precipitado de AgCl obtenido en el método anterior se lava cuidadosamente con agua caliente y se seca. Se mezcla en el mortero una parte de cloruro de plata con 0.5 partes de carbonato sódico calcinado y 0.15 partes de NaNO_3 y esta mezcla se pasa a un crisol de Hess y se calcina a -- 1000°C . La reducción se produce según la ecuación:



(Ref. 4)

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1) EXTRACCION DE LAS RADIOGRAFIAS

Ambas caras del soporte de las placas radiográficas están emulsionadas, y sabiendo que el soporte suele ser triacetato de celulosa ó un éster del ácido tereftálico, se procede a separar la emulsión en la cual se encuentra contenida la plata que se desea recuperar, para ello se llevó a cabo la inmersión de las placas radiográficas, por separado, en las diferentes soluciones de tal manera, que al desprenderse la emulsión de la placa soporte, empieza a reaccionar con la sustancia en solución, obteniéndose la plata en forma de compuestos que están en relación al tipo de sustancia utilizada.

Durante el proceso anterior es importante tener en cuenta el tiempo y temperatura necesarios en cada caso para que se efectúe totalmente el desprendimiento y la reacción llegue a su término, de la misma manera debe mantenerse en agitación constante la solución, procurando que el baño actúe uniformemente sobre toda la superficie a separar.

3.2) RECUPERACION DE PLATA

Se ensayaron varios procesos para la recuperación tanto de plata como del material orgánico que sirve de soporte

a la emulsión que contiene el haluro de plata en las placas radiográficas.

3.2.1) Con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 5%

El primer método ensayado fué con una solución de ----- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 5% en agua, sólo se utilizaron 50 ml. para una placa de 1.0190g., la cual fué recortada en pequeños cuadritos para facilitar su manipulación, sin embargo también es posible efectuar el proceso con placas completas en recipientes más grandes.

Después de 2:30 horas, tiempo necesario de reacción en éste caso a una temperatura entre 70 y 80°C, se puede observar la presencia de un precipitado negro, el cual supuestamente es Ag_2S lo cual se comprueba al adicionar HNO_3 concentrado, ya que el precipitado es soluble en dicho ácido, por digestión. (Ref.6)

3.2.2) Con solución de Na_2SO_4 al 5%

Otro proceso ensayado fué con una solución de Na_2SO_4 al 5%, en este caso el peso de las placas radiográficas fué 0.9290g. y el volúmen utilizado de solución fué de 50 ml., como en todos los casos, así mismo la temperatura de reacción se mantuvo entre 70 y 80°C. El tiempo de reacción fué mayor de 4 horas y se puede observar que la reacción es muy lenta, causa por la cual se desecha este método. (Ref.7)

3.2.3) Con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ al 5%

Un tercer proceso para recuperación de plata fué ensayado con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ al 5%, fué suficiente una hora de reacción para el total desprendimiento de la emulsión, quedando una solución real la cual se aciduló con HCl hasta $\text{pH}=3$ observándose la formación de dos precipitados, uno negro y otro blanco, suponiendo que el precipitado negro sea Ag_2S se adiciona HNO_3 concentrado para disolver el precipitado de Ag_2S quedando sólo el precipitado blanco, por lo tanto se filtra la solución para separar la plata de la gelatina, la cual es soluble en agua caliente. El filtrado se hace reaccionar con HCl y granallas de zinc con el objeto de reducir el AgNO_3 a Ag metálica. (Ref. 8)

3.2.4) Con solución de NaOCl al 0.8%

El cuarto método se refiere al tratamiento con NaOCl al 0.8% del cual 50 ml. son suficientes para un peso de 1.0265 g. de las placas utilizadas. En sólo 40 minutos se efectúa el total desprendimiento de la emulsión quedando una solución transparente del color característico del hipoclorito de sodio, la solución se alcaliniza con NaOH hasta $\text{pH}=14$ y se digiere sin obtenerse ningún cambio, por lo tanto, se acidifica con HCl y se reduce con HCl y Zn granallas a plata metálica. (Ref. 9)

3.2.5) Con solución de $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$

El proceso No. 5 se ensayó con una solución compuesta de 4 g. de $K_2Cr_2O_7$ y 5.7 ml. de H_2SO_4 de la cual fueron -- preparados sólo 50 ml. para 0.9770 g. de las placas; el -- tiempo necesario para que se lleve a cabo la reacción es de tres horas.

Teniendo en cuenta que la solución es ácida se procede a reducir con ácido clorhídrico y zinc, pero no sólo se reduce la plata sino también el cromo, por lo cual se adiciona ácido clorhídrico para obtener un precipitado de cloruro de plata, éste es reducido a plata metálica y de ahí se pasa a nitrato de plata. (Ref. 10)

3.2.6) y 3.2.7) Con solución de NaOH y KOH al 10% respectivamente.

El sexto y séptimo métodos ensayados son muy similares ya que se trata de dos álcalis de actividad semejante, NaOH y KOH en solución al 10% respectivamente. La reacción es muy lenta en frío por lo tanto se aumenta la temperatura y se mantiene entre 70 y 80°C, el tiempo de reacción es de una hora, enseguida se decanta la solución y se concentra -- por evaporación. El residuo obtenido se ataca con ácido nítrico concentrado y se deja en digestión. Tanto en el caso del hidróxido de sodio como en el del hidróxido de potasio hay presente gran cantidad de gel, por lo tanto después de --

digerir con ácido nítrico se evapora éste y se adiciona -- ácido clorhídrico formándose un precipitado, el cual se separa por filtración.

Se reduce el precipitado con ácido clorhídrico y zinc, para obtener plata metálica, el líquido o filtrado restante se digiere con ácido nítrico y se reduce lo que haya quedado de plata a plata metálica. (Ref. II)

TABLA DE METODOS COMPARATIVOS DE CADA UNO DE LOS
METODOS DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE PLATA.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Peso de las placas:	1.0190 g.	0.9290 g.	1.0265 g.	1.0265 g.
Se hizo reaccionar con:	50 ml. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5%	50 ml. de Na_2SO_4 5%	50 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5%	50 ml. de NaOCl 0.8%
Temperatura:	(70-80°C)	(70-80°C)	(70-80°C)	(70-80°C)
Tiempo de reacción:	2:30 hrs.	más de 4 hr.	1 hr.	40 min.
HCl	Sin agregar nada se observa un precipitado oscuro de Ag_2S y se trata con HNO_3 , el cual solubiliza el precipitado.	Muy lenta la reacción por lo tanto se deshecha éste método.	Con HCl a pH=3 hay 2 precipitados, uno blanco-Insoluble. Negro-Soluble. Parte soluble da un pp. oscuro.	NaOH a pH=14 y digestión, no hay precipitado. Con HCl precipita AgCl . Se filtra el precipitado se disuelve con HNO_3 , enseguida se reduce a Ag^0 .
δ NaOH				
HNO_3				
HCl + Zn^0	Formación de Ag^0			
HNO_3 HCl + Zn^0 Peso de Ag^0	Por ser muy pequeña la cantidad de plata se pasó directamente a AgNO_3 .		Digestión 2 hrs. Precipitado de Ag^0 0.008 g.	Precipitado de Ag^0 0.0175 g.
HNO_3	AgNO_3 el cual se seca y pesa.		La plata de los Nos. 3 y 4 se unieron en una.	AgNO_3
Peso del AgNO_3	0.0013 g.		3 + 4 = 0.0323 g.	
Título con NaCl 0.05 N.	No se alcanzó el vire con NaCl 0.05 N.		No se alcanzó el vire con NaCl 0.05 N	

TABLA DE LOS METODOS COMPARATIVOS DE CADA UNO DE LOS
METODOS DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE Ag.
(CONTINUACION)

	No. 5	No. 6	No. 7
peso de las placas:	0.9770 g.	0.9989 g.	0.9937 g.
Se hizo reaccionar con:	4 g. 5.2 ml. $K_2Cr_2O_7 \cdot H_2SO_4$	50 ml. de NaOH 10 %	50 ml. de KOH 10 %
Temperatura:	(70-80°C)	(70-80°C)	(70-80°C)
Tiempo de reacción:	3 hrs.	1 hr.	2 hr.
HCl + Zn°	Con HCl+Zn se reduce la plata; pero también el cromo, por lo cual se trata con HCl para aislar la Ag y enseguida reducir la plata metálica.	En el fondo del vaso se observa un precipitado negro, por lo cual se filtra y el precipitado negro se digiere con HNO_3 , enseguida se evapora el HNO_3 y se reduce con HCl+Zn para obtener plata metálica. Este procedimiento se repite con el fin de obtener una plata mas pura.	
Peso de Ag^o	0.0012 g.	0.0122 g.	0.0181 g.
HNO_3	$AgNO_3$	$AgNO_3$	$AgNO_3$
Peso del $AgNO_3$	0.0035 g.	0.174 g	0.0259 g.
Titulo con NaCl 0.005 N.	0.0041 N. NaCl 0.005 N.	0.0041 N. NaCl 0.005 N.	0.0062 N. NaCl 0.005 N

4.- DISCUSION

Se ha podido observar en todos los procesos ensayados que el tiempo de reacción es proporcional a la temperatura, por lo tanto es necesaria la aplicación de calor a la reacción, pero se debe tener en cuenta que un ascenso de temperatura mayor a 80°C puede fundir la placa soporte y con esto contaminar la solución que se está tratando para la extracción de plata metálica.

El método del NaCl es muy aceptable tanto por el rendimiento obtenido, como por el tiempo de reacción.

Con respecto al método del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se observa que el rendimiento tiende a ser el más bajo de los cuatro, aunque también puede ser utilizado.

Con respecto a la extracción efectuada con la mezcla dicromato de potasio-ácido sulfúrico se descarta por la cantidad de sales formadas.

En algunos casos la filtración no es recomendable, por ejemplo; en el paso de Ag metálica a AgNO_3 , ya que resulta mejor decantar. Es recomendable lavar la plata metálica repetidas veces con agua caliente, para eliminar el exceso de ácido clorhídrico y de zinc; por supuesto esta agua debe estar libre de cloruros.

Antes de efectuar la reducción a plata metálica con ácido clorhídrico y zinc, es recomendable efectuar dos veces la digestión con ácido nítrico, y en seguida la reducción, con el fin de obtener una plata metálica más pura.

5.- RESULTADOS

Una vez recuperada la plata en forma de sus diversos complejos fué digerida con ácido nítrico concentrado, en seguida se evapora el ácido nítrico y se reduce con ácido -- clorhídrico y zinc, obteniéndose plata metálica la cual es lavada y secada para obtener su peso.

La plata metálica obtenida se trata con ácido nítrico obteniéndose AgNO_3 el cual una vez secado y pesado se titula con solución de NaCl para obtener la concentración del nitrato de plata.

Los resultados fueron los siguientes:

Para el método No.1 la cantidad de plata obtenida fué pequeñísima por lo cual se pasó directamente a AgNO_3 obteniéndose 0.0013 g. de éste. El rendimiento para AgNO_3 , en éste caso, calculado como por ciento en peso con respecto al peso inicial de las placas fué: 0.1275 %.

En el método No.2 por ser demasiado lenta la reacción se optó por desechar el método, ya que uno de los objetivos de haber realizado este trabajo, fué el de encontrar un método más sencillo, menos costoso y por supuesto que dé el mayor rendimiento en cuanto a recuperación de plata.

En los métodos Nos. 3 y 4 los resultados obtenidos de -- plata fueron 0.008g. y 0.0175g. respectivamente, el rendimiento para Ag° calculado como por ciento en peso fué: Para

No.3 0.7793% y para No.4 1.70%, se unieron ambas cantidades para transformarlas a AgNO_3 obteniéndose 0.0323g. de AgNO_3 .

Para el método No.5 la cantidad de plata metálica obtenida fué de 0.0012g. y su rendimiento 0.122% de Ag° . De AgNO_3 se obtuvo 0.0035g., fué valorado con solución de NaCl 0.005 Normal obteniéndose una concentración de AgNO_3 0.0083 N.

Para el método No.6 se obtuvo 0.0122g. de plata metálica con un rendimiento de 1.22% de Ag° , 0.0174g. de AgNO_3 del cual se obtuvo una concentración de 0.0041 N. al titularlo con solución de NaCl 0.005 N.

Para el método No.7 se obtuvo 0.0181g. de plata metálica con un rendimiento de 1.82% y 0.0259g. de AgNO_3 del cual se obtuvo una concentración de 0.0062 N. al titularlo con la solución antes mencionada.

El mejor método resulta ser el de KOH al 10%, sin embargo no se pueden descartar el de NaCl al 0.8% y el de NaOH al 10% ya que también redituan buenos rendimientos.

Se debe tener en cuenta que el rendimiento reportado fué calculado a partir de la placa con el soporte plástico.

6.- CONCLUSIONES

- a) El mejor método de extracción resultó ser el de agitación con KOH al 10%, a 70-80°C durante una hora, en base al mayor rendimiento y bajo costo.
- b) Durante el proceso, antes de digerir con ácido nítrico se observa la formación de un precipitado que es Ag_2S , este sólido puede tratarse con fundente para obtener plata metálica, esta calcinación se recomienda por lo económica que resulta.
- c) Se sugiere que ya obtenido el complejo de plata, con cualquiera de las diferentes sustancias a partir de las placas radiográficas, se trate --- electrolíticamente para recuperar plata metálica.

7) BIBLIOGRAFIA

- 1.- Photographic Chemistry Vol. I
Pierre Glafkides
Fountain Press London
1957.
- 2.- Encyclopedia of Chemical Technology Vol. II
Kirk and Othmer
The Interscience Encyclopedia
- 3.- Fundamentos de Radiología
Squire Lucy Frank
Editorial Interamericana, 1977
- 4.- Química Inorgánica Preparativa
Brauer George
Editorial Reverté S.A. p.p. 616-617
- 5.- Nobelstiftelsen, Estocolmo
Physics, Amsterdam
Nobel Foundation, 1967
- 6.- 84:97806n Treatment of film material.
Fassell, W. Martin; Bridges, Donald W. (Barber-Colman Co.)
Ger. Offen. 2,519,443 (Cl. G03C), 13 Nov 1975, US Appl.
465,801 01 May 1974; 13 pp.
- 7.- 86603k Recovery of metals from waste solids.
Yosim, Samuel J.; Grantham, LeRoy F. (Rockwell Internatio
nal corp.) Ger. Offen. 2,330,592 (Cl. C 22b), 10 Jan

- 1974, US Appl 264,681, 20 Jun 1972; 23pp.
- 8.- I298I6x Recovery of silver from used and waste photographic material.
Kral, Jaroslav (Tech. Univ. Brno, Czech.). Sb. Vys. Ucení Tech. Brne. 1972.
- 9.- 85:70682c Silver recovery
Dusenberry, William L. US. 3,960,550 (Cl. 75-118p; C22BI/ /04) OI Jun 1976, Appl. 552,411, 24 Feb 1975; 7pp.
- 10.- 9396y Efficient use of photographic waste materials.
Belorusets, M.M. (URSS). Poligrafija 1969, (12), 25-7 (Russ)
- 11.- II9902e Recovery of silver, polyester, and amino acids from processed photographic film.
Wainer, Eugene (Horizons Inc., Division of Horizons Research Inc.) U.S. 3,647,422 (Cl. 75/101; C 22b), 07 Mar 1972, Appl. 54,092, 13 Jul 1970; 4 pp.
- 12.- I51112r Recovering silver
Lilly, Robert B. U.S. 3,793,168 (Cl. 204/109; C 22db), 19 Feb 1974, Appl. 107,133, 18 Jan 1971; 4 pp.
- 13.- I9969e Recovery of silver and gelatin from exposed and paper cuttings. Srivastava, S.P.; Laxmi, Mrs. S.; Ghosh, S.K.; Iyengar, M.S. Trans. Soc. Advant. Electrochem. Sci. Technol. 1972, 7(20, 61-2 Eng.).
- 14.- 40453p Recovery of silver from film. Lindau, Eric S. U.S. 3,510,413 (Cl. 204-109; C 22d), 05 May 1970, Appl. 10 Aug 1967; 4 pp.

- 15.- Regenerating cyanide solutions used for reclaiming silver from photographic waste material. August Götte. Ger. 721,846, May 7, 1942 (Cl. 57b. 6.02)
- 16.- Silver recovery from old negatives and prints. Steigmann. Phot. Ind. 18,406 (1922)
- 17.- Silver and gelatin recovery from waste films. D.B.Macdonald. Brit. 191,091, Jan. 4, 1923.
- 18.- Recovery of silver from cinematographic films. Charles Perrot. Fr. 633,685, Sept. 6, 1926.
- 19.- Recovering Values from waste cinematographic and other photographic films. D.B. Macdonald. U.S. 1,582,847, April, 27.
- 20.- Celluloid and silver recovery from scrap films. H.Pick Brit. 331,006, April 8, 1929.
- 21.- Utilization of film scrap. Kurt Bratring. Nitrocellulose 2, 25-9(1931).
- 22.- Recovery of silver from film wastes. W. Graulich. Nitrocellulose 2, 231-2 (1931).
- 23.- Recovery of laboratory reagents. P. Dickens. Stahl U. Eisen 58, 1403-6 (1938).
- 24.- Reclaiming silver from photographic fixing baths. Georg Eger and Leo Busch. Ger. 680,865. Aug. 17, 1939 (Cl. 57b. 13.04).
- 25.- Recovering silver from photographic solutions. Paul Marth. Ger. 681,361, Aug. 31, 1939 (Cl. 57b. 13.04).

- 26.- Recovering silver from photographic solutions. Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler. Fr. 848,029, Oct. 20, 1939.
- 27.- Silver recovery from photographic wastes. Marvin J. Reid U.S. 2,218,250, Oct. 15.
- 28.- Sulfide method of recovering (silver from) fixing solutions. N.M. Zyuskin and E.K. Ostryanskaya. Kinofototekhnika. 7, No. 3, 47-50 (1941).
- 29.- Reclaiming silver from waste containing it or its compounds August Götte. Ger. 708,051, June 5, 1941 (Cl. 57b. 6.02)
- 30.- Silver recovery. Yu. R. Siderov. Kinifototekhnika 7, No. 2 48-51 (1941).
- 31.- Various procedures for recovery of silver from photographic waste waters. L!P! Clerc. Photographic 1942.
- 32.- (Silver) residues: are we recovering sufficient. H. Gernsheim. Process Engraver's Monthly 49, 88-9 116-17 (1942).
- 33.- Utilization of industrial wastes in chemical processes Stefan Wiatrowski. Chemik 8, 9-12 (1955).
- 34.- Apparatus for recovering silver and regenerating used hyposolutions. Ralph B. Maddock U.S. 2,712,931, July 12, 1955.
- 35.- Silver recovery from photographic wastes. Webster E. Fisher and Jhon E. O'brian U.S. 2,944,886, July 12, 1960.

- 36.- Processing of film wastes. Miroslav Sramek Chem. Prumysl 13(4), 180-3(1963).
- 37.- Electrolytic silver recovery a survey. D.C. Britton. Brit. Kinematog. 45(1), 4-14(1964).
- 38.- Recovery of silver from spent photosensitive materials Benon Rychly. Rudy metale Niezelazne 10(4), 213-15 (1965).
- 39.- Recovery of silver from scrap films. Robert L. Sibley U.S. 2,304,427 Dec. 8.
- 40.- IO443It Norms for silver recovery during the procesing of cine films. Kuznetsova, S.N.; Novatskaya, T.A. (URSS) Tr. Leningrad. Inst. Kinoinzh. 1970, No. 16 188-92 (Russ)
- 41.- 70218d Recovery of silver. Shinkai, Noboru. Japan. 70 36,205 18 Nov 1970.
- 42.- II25 9Ig Desing of new silver-recovery incinerator. Ewell, T.W.; Piper, J. Proc. Nat. Incinerator Conf. 4th 1970
- 43.- Recovery of silver from photographic films. Le Roy M. Dearing U.S. 2,292,207 Aug. 4.
- 44.- Silver recovery from solutions used in photographic processes. Stephen C. Pool U.S. 2,290,206, July 21.
- 45.- Recovery of silver from waste photographic material such films or plates. August Goette. U.S. 2,273,569
- 46.- I43IO4w Silver recovery from photographic films. Van Slike, William J. Ger. Offen. 2,110,657 (Cl. C 22b), 23 Sept. 1971; US Appl. 09 Mar. 1970.

- 47.- I9970y Recovery of silver from photographic wastes. Ramachandran, V.; Govindaswami, K. Trans. Soc. Advan. Electrochem. Sci. Technol. 1972, 7(2), 59-60 Eng.
- 48.- I2276x Recovery of silver from photographic material. Anderson, Ralph. Ger. Offen. 2,150,597 Cl. C 2255,13 Apr. 1972, U.S. Appl. 80,213, 12 Oct. 1970.
- 49.- I30423r Processing photographic waste. Srivastava, Laxmi, Shobay; Krishna, Palavajjhala V.; Iyengar, Madhur S. Indian 126,770, 29 Apr 1972, Appl. 22 May 1970
- 50.- I43665w Silver recovery from photographic wastes. Johnson, Edward B. U.S. 3,671,222 (Cl. 75-83; C 22b) 20 Jun 1972, Appl. 879,144, 24 Nov. 1969; 6 pp.
- 51.- I2211p Film destruction and silver recovery. Ristau William T. U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep. 1973, No. 772791/0Ga, 36 pp. (Eng.).
- 52.- 99189j Silver recovery from photographic film. Bakker, Lubbertus. U.S. 3,748,123 (Cl. 75 97; C 22b), 24 Jul 1973 Appl. 162,650, 14 Jul 1971; 4 pp.
- 53.- I39070p Recovering silver and cellulosic bases from waste films. Iyengar, Madhur S.; Ghose, Jitendra L.; Chakraborti, Ranjit K. Indian 126,988 02 Mar 1974 Appl. 126,988 09 Jun 1970; 6 pp;
- 54.- I79874k Recovery of silver from silver halide photographic material. Taguchi, Kelichi; Takahashi, Mikio; Japan Kokai 74 81,216 (Cl. 10 1224), 6 Aug 1974.

- 55.- 592Ih Analysis of classified film destruction methods
whith recover silver. Baker, George W. U.S. Nat. Tech.
Inform. Serv. AD Rep. 1973, No. 771810/9GA, 9 pp.
- 56.- I70846m Recovery of valuable constituents from photo-
graphic films. Woo, James T. K.; Glowe, Donald. Ger.
Offen. 2,356,393 (Cl. G03C), 15 May 1975.
- 57.- 2I382t Silver recovery from photographic wastes. John-
son Edward B. U.S. 3,754,743 (Cl.266/24; F 26b), 28
Aug 1975 Appl. 879,144, 24 Nov 1969; 6 pp.
- 58.- 84: 97805m Treatment of photographic material. Fassell,
W. Martin; Bridges, Donald W. Ger. Offen. 2,919,402 (Cl.
G07 C, G03C), 13 Nov 1975, US Appl. 466,015 May 1974 15pp.
- 59.- I3544k Reclamation process for the recovery of the
precious metals. Rod, Delphine Joseph U.S. NTIS, AD-A Rep
1975, No. 009184, 55pp.
- 60.- 85: 70683d Recovery of silver from photographic films
and papers. Tsyperovich, A.S.; Zlotopolskii, A.I.; Mishchu
nin, I.F. U.S.S.R. 240,690 (Cl. G22BII/00), 05 Mar 1976
Appl. I, 184,453 04, Sept 1967.
- 61.- 85: I4849Im Development of an industrial method to re-
cover silver from untreated motion picture film wastes.
Lengren, A.G.; Vasileva, G.P. Tekh. Kino Telev. 1976
(2), 61-2 (Russ).