

Recubrimiento del acero inoxidable A304 con Ag proveniente de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica

Ramírez Ortega Pedro Alberto.¹, Reyes Cruz Victor E.^{1,*}, Veloz Rodríguez María Aurora¹,

¹ Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca. Hidalgo, México, CP 42184

*e-mail: vreyes@uaeh.reduaeh.mx

RESUMEN

El reciclaje hace algunos años solo se aplicaba a productos post consumidos, pero en la actualidad se ha enfocado mas en los desechos industriales, ya que estos representan altos costos económicos y ambientales. La plata, la cual ha colocado a México como su principal productor en todo el mundo, es un buen ejemplo de desecho industrial. Tan solo en el 2004 el 23% de toda la plata producida en el planeta se destino al sector fotográfico, donde una vez utilizada es desechada casi en su totalidad. Al ocupar México uno de los primeros lugares en producción de plata en el mundo, y dado al latente agotamiento de sus principales depósitos, el país debe enfocarse en la optimización de toda la plata producida en el mundo, mediante el desarrollo de unidades de proceso que le permitan la recuperación y reciclaje de plata, ya sea para el mismo sector fotográfico o en otras donde sus propiedades sean relevantes. Actualmente, los procesos electroquímicos pueden ofrecer la utilización de estas soluciones de desecho para recubrir metales; en este caso se estudio el recubrimiento de un acero inoxidable (A304) con Ag proveniente de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.

Palabras Clave: Recubrimiento, Acero inoxidable 304, Depósito de Ag, Macroelectrólisis, Reactor electroquímico.



1. Introducción

En los últimos años el concepto de reciclaje ha tomado fuerza en el mundo debido a múltiples factores, uno de ellos es el latente agotamiento de los principales depósitos minerales, tan solo hace algunos años el reciclaje se centraba en productos post-consumidos, como es el aluminio utilizado en la fabricación de envases de refrescos. En la actualidad se ha despertado un gran interés en el reciclaje de los desechos industriales, puesto que estos representan altos costos tanto económicos como ambientales. La plata es un buen ejemplo de desecho industrial que puede ser reciclado.

Estudios de mercado realizados en el 2004 [1] arrojaron que los sectores a los cuales la plata es destinada son: el industrial, el joyero, el fotográfico y el de acuñación. Tan solo en ese mismo año la demanda total de plata fue de 26,283 Ton., de la cual el 23% fue utilizado para el sector fotográfico. Una vez utilizada la plata en los procesos de la industria fotográfica y radiográfica la mayoría es desechada como desperdicios en estado sólido o en solución.

Debido a que México es uno de los principales productores de plata en el mundo y dado al latente agotamiento de sus principales depósitos mineralógicos [2], es importante que el país se involucre en el desarrollo de tecnologías propias que permitan la recuperación y reciclaje de plata proveniente de los desechos sólidos y en solución de la industria fotográfica. Logrando esto mediante el diseño y uso de unidades de procesos (reactores) cada vez más eficientes y versátiles. Lo anterior permitirá llevar a cabo la reutilización de la plata ya sea para el mismo sector fotográfico o en otras aplicaciones.

Actualmente los procesos electroquímicos son utilizados para recuperar plata a partir de los desechos de la industria fotográfica, debido a su bajo costo de recuperación [3]. Hoy en día el proceso electroquímico puede ofrecer la utilización de estas soluciones de desecho para reciclar plata, utilizando a ésta como materia prima para recubrir metales y así propiciar nuevas área de aplicación.

Lo anterior permite proponer el presente trabajo, con el fin de estudiar las condiciones operacionales y la metodología necesaria para llevar a cabo el recubrimiento del acero inoxidable con plata proviene de los desechos sólidos y en solución de la industria fotográfica y radiográfica denotados como DSFR y EDFR respectivamente. Con ello se intenta realizar una aportación en el desarrollo de una tecnología que permita llevar a cabo el reciclaje del principal metal de interés de la economía Mexicana a través del recubrimiento de Ag sobre



electrodos de Acero inoxidable A304; el cual es utilizado en una variedad de procesos industriales.

En este trabajo se realiza un estudio de microelectrólisis del depósito Ag mediante técnicas voltamperométricas y cronopotenciométricas sobre un sustrato de acero inoxidable (A304), con la finalidad de conocer las condiciones energéticas de potencial y/o corriente donde se lleva a cabo el depósito de plata proveniente de los desechos sólidos y los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica. Además, se realiza el traslado de las condiciones energéticas del depósito de Ag a escala piloto en un reactor electroquímico tipo prensa. Posteriormente, se realizan estudios de macroelectrólisis a potencial y a corrientes constantes, con el fin de determinar las condiciones energéticas a imponer para obtener el recubrimiento de Ag sobre el sustrato de acero inoxidable A304 a escala piloto. Finalmente, se presentan estudios de SEM-EDX de los depósitos de plata.

2. Condiciones Experimentales

2.1 Estudio de microelectrólisis y macroelectrólisis

El estudio de microelectrólisis se llevó a cabo en una celda de vidrio de 100 ml de capacidad con un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y entrada de nitrógeno. Se utilizó el sustrato acero inoxidable (área geométrica de 0.03 cm^2) como electrodos de trabajo, las superficies del electrodo fueron pulidas a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula 0.3μ); posteriormente los electrodos se enjuagan con agua, y se sometieron a vibración ultrasónica para eliminar las trazas de alúmina y grasas, para finalmente enjuagarlos con agua desionizada. El estudio de macroelectrólisis se llevó a cabo en un reactor electroquímico tipo prensa denominado FP01-EP [4] y se utilizó un electrodo de A304 con un área geométrica de 64.3 cm^2 .

Las soluciones utilizadas para los estudios de este trabajo fueron:

- a) Solución de ácido nítrico 20% en volumen (electrolito soporte).
- b) Solución de ácido nítrico 20% en volumen con 10 gramos de placa radiográfica (concentración de Ag de 2100 ppm).
- c) Solución de tiosulfato libre de plata a una concentración $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.402 \text{ M}$ (electrolito soporte).

- d) Solución industrial de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ con Ag^+ (11200 ppm) proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.

Las soluciones se prepararon con agua desionizada de $18\text{m}\Omega$ y se utilizaron reactivos de grado analítico. Las soluciones son deaireadas con nitrógeno durante 10 minutos antes de realizar los experimentos, posteriormente el flujo de N_2 se mantiene sobre la solución, para asegurar una atmósfera inerte. En el estudio de macroelectrólisis se utilizó la solución industrial proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica.

Los electrodos de referencia que se utilizaron fueron: un electrodo de mercurio-sulfato mercurioso para la solución proveniente de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica y un electrodo de mercurio-óxido de mercurio (Hg/HgO) para la solución proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica. El contra electrodo utilizado fue una barra de grafito.

En la realización de los estudios electroquímicos se utilizaron: un potenciostato -galvanostato marca AUTOLAB, modelo W/PGSTAT30 y un potenciostato -galvanostato marca PAR, modelo 263A conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 10A. Las técnicas utilizadas se aplican a través del software proporcionado por la misma compañía.

La morfología del recubrimiento depositado sobre la superficie del electrodo de A304, se realizó usando un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-6300. Las imágenes se realizaron usando electrones secundarios a 20 kV. La caracterización del depósito de plata adherido a las superficies de los electrodos de A304 fue obtenida en difractómetro de Rayos X Phillips X'pert.

3. Resultados y discusión

3.1 Estudio de microelectrólisis

Las figuras 1 y 2 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: libre de plata (curva b), $\text{Ag}(\text{I})$ sin agitar (curvas b) y con $\text{Ag}(\text{I})$ agitando (curvas c) de las soluciones EDFR y DSFR, respectivamente.

En la curva a de figura 1 no se observa picos de reducción y oxidación que puedan ser atribuidos a la reducción y oxidación del medio de tiosulfatos o del sustrato en el intervalo de

potencial estudiado. En la curva b de la figura 1 se aprecia que la reducción la especie iónica de Ag(I) se lleva a cabo en el intervalo de potencial de -850mV a -940mV (bi), mientras que su correspondiente oxidación esta en -740mV a -550mV (bii). Mientras que en la curva c de la figura 1 se observa que el intervalo de reducción y oxidación de la plata se encuentra en el intervalo de potencial de -850mV a -950mV (ci) y de -690mV a -560mV (cii). En el barrido inverso de la curva c solo se observa un desplazamiento en los procesos de oxidación hacia potenciales más positivos respecto a la curva b, atribuidos una mayor cantidad de Ag(I) depositada en la superficie de A304 durante el barrido directo. También, se observa un incremento en las densidades de corriente de reducción y oxidación, debidos al aumento en la transferencia de masa causada por la agitación de la solución.

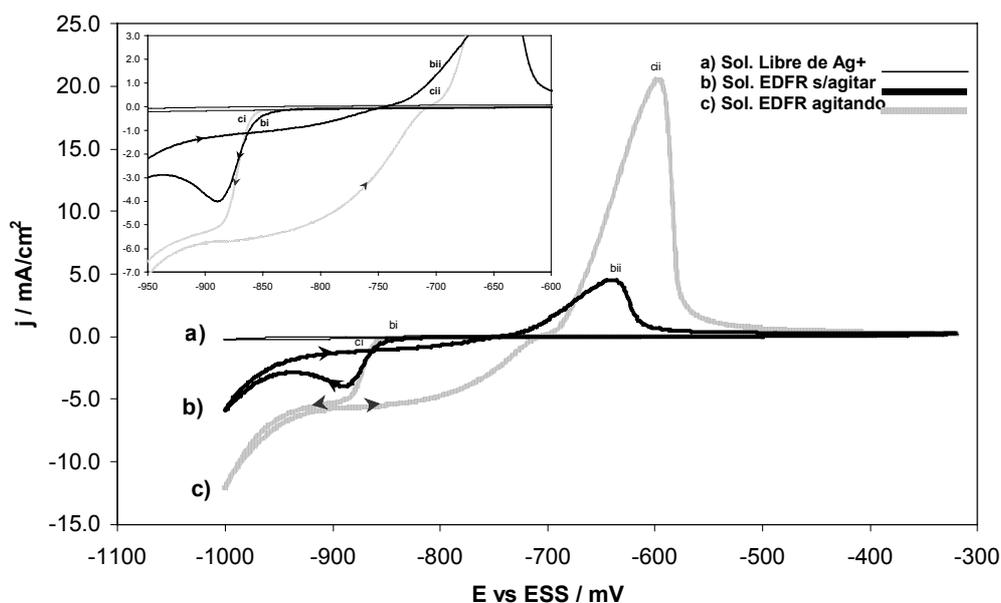


Figura 1. Voltamperograma obtenidos sobre un electrodo de A304 ($A = 0.03 \text{ cm}^2$) en una solución de ácido tiosulfúrico a 0.402 M que contiene: a) libres de iones Ag, b) 11200 ppm de Ag proveniente de la solución EDFR y c) 11200 ppm de Ag proveniente de la solución EDFR agitando a 300rpm . Velocidad de barrido = 20 mV/s y $\text{pH}=2.1$.

Al igual que la curva a de la figura 1, en la curva a la figura 2 no se observa picos de reducción que puedan ser atribuidos a la reducción del medio de nitratos o del sustrato, ni picos de oxidación que sean originados por la oxidación del medio o del sustrato. Mientras que en la

curva b de la figura 2 se aprecia que el proceso de reducción de la especie iónica de plata se realiza en el intervalo de potencial de 297 mV a 63 mV (bi), mientras que su correspondiente proceso de oxidación se presenta en el intervalo de potencial de 289 mV a 401 mV (bii). Por otra parte, en la curva c de la figura 2 se puede observar que el proceso de reducción de Ag(I) empieza en 238 mV (ci) y su correspondiente oxidación en el intervalo de potencial 352 mV a 410 mV (cii). También se observa un importante desplazamiento a potenciales más negativos que en la solución sin agitar para el proceso de reducción y un desplazamiento hacia potenciales más positivos del proceso de oxidación; además de una considerable disminución de densidad de corriente del pico de oxidación que indica una menor depositación. El comportamiento de la respuesta voltamperométrica del desplazamiento a potenciales más negativos del proceso de reducción y la disminución de la densidad de corriente en el pico de oxidación, puede ser atribuido a la reducción del electrolito soporte se está llevando a cabo al mismo tiempo que la reducción de la plata.

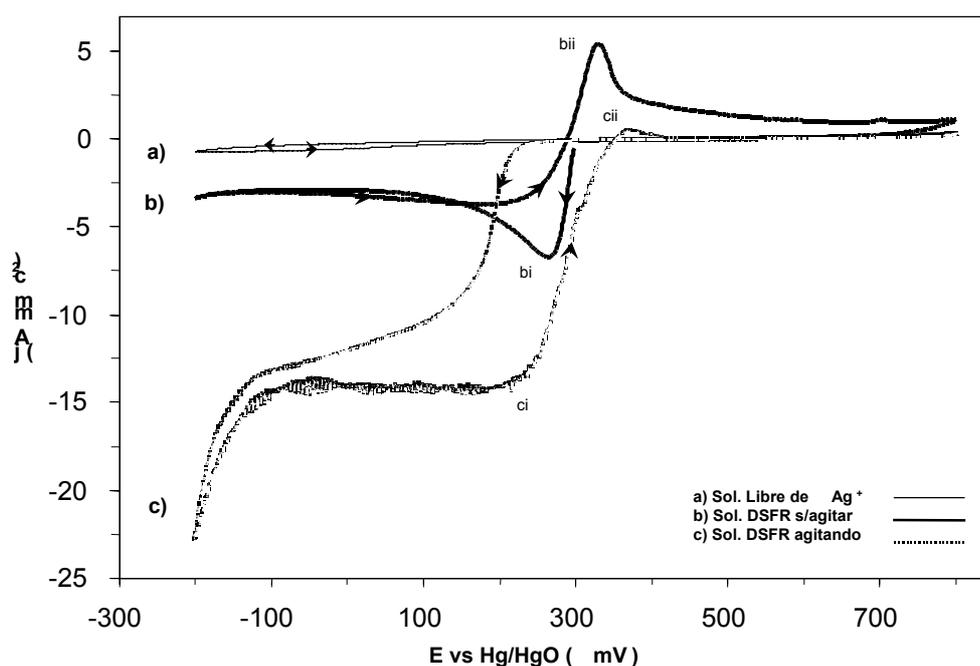


Figura 2. Voltamperograma obtenido sobre un electrodo de A304 (Área de 0.03 cm^2) en una solución de ácido nítrico 20% en volumen: a) libres de iones Ag(I) , b) 2100 ppm de Ag proveniente de solución DSFR, sin agitar y c) 2100 ppm de Ag proveniente de solución DSFR, agitando a 300 rpm. Velocidad de barrido de 25 mV seg^{-1} y $\text{pH}=3$.

Es importante mencionar que la respuesta voltamperométrica de oxidación del A304 proveniente de los DSFR cuando se agita la solución es muy diferente de la obtenida de los

EDFR. En la solución de EDFR la carga anódica (Q_a) del proceso de disolución de la plata es muy similar a la carga catódica (Q_c) depositada en el barrido directo. Mientras que en la solución de DSFR la carga anódica no corresponde a la carga catódica ($Q_a = 2.6 \times 10^{-5} \text{ C}$ y $Q_c = 3.6 \times 10^{-3} \text{ C}$). Este comportamiento muestra que el electrolito soporte juega un papel importante en el estudio electrocinético de la depositación de iones metálicos.

Con el fin de obtener el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata sobre el electrodo de A304 de forma más acotada se realiza el estudio de microelectrólisis utilizando la técnica cronoamperométrica.

En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata utilizando la técnica de cronoamperometría proveniente de la solución EDFR y DSFR. Estos resultados son comparados con los intervalos de potencial obtenidos por la técnica voltamperométrica.

Tabla 1. Comparación del intervalo de potencial del depósito de plata sobre A304; obtenido con la técnica cronoamperometría y la técnica Voltamperométrica.

Solución	Intervalo de Potencial del depósito de Plata sobre A304 con cronoamperometría	Intervalo de Potencial del depósito de Plata sobre A304 con Voltamperometria
EDFR	-840 a -920 mV Vs ESS	-850 a -940 mV Vs ESS
DSFR	380 a 160 mV Vs Hg/HgO	297 a 63mV Vs Hg/HgO

En la tabla 1 se observa que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de plata, obtenido por voltamperometrías y cronoamperometrías es diferente. Lo anterior se debe a que en la técnica voltamperométrica la superficie se modifica conforme se incrementa el potencial. Este hecho indica que el intervalo de potencial a imponer, para llevar a cabo la recuperación de plata proveniente de la solución EDFR y DSFR sobre el acero inoxidable A304, es el observado con la técnica cronoamperométrica.

Debido a que las respuestas voltamperométricas en la solución DSFR mostraron que la reducción del medio juega un papel importante en el depósito de Ag. En este trabajo se presenta primeramente el estudio del recubrimiento del A304 con Ag proveniente de la solución EDFR.

Con el fin de observar las correspondientes respuestas de reducción y oxidación de los iones acomplejados de plata, se realiza el traslado de las condiciones encontradas a nivel laboratorio a escala piloto.

En la figura 3 se muestra la comparación voltamperométrica de la solución EDFR sobre un electrodo de A304 a escala laboratorio (curva a) y a escala piloto (curva b).

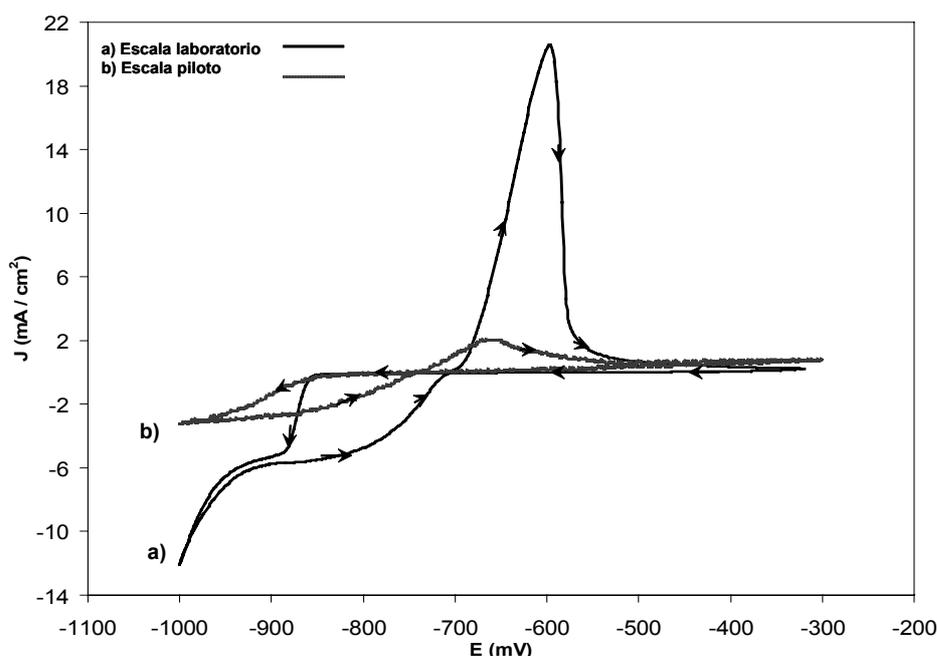


Figura 3. Voltamperograma en estado de difusión estacionario del depósito de plata sobre un electrodo de A304 (Área de 64.3 cm^2) en una solución proveniente de los efluentes de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica: a) escala laboratorio y, b) escala piloto. Velocidad de barrido de 20 mV seg^{-1} .

En la curva a de la figura 3 aprecia que los procesos de reducción y oxidación de plata se llevan acabo en el intervalo de -850 mV a -950 mV y de -690 mV a -560 mV respectivamente. Mientras que la reducción y oxidación de plata a escala piloto se da en los intervalos de potencial de -840 a -1000 mV y -708 mV a -576 mV , respectivamente. Además, se observa un desplazamiento en el proceso de reducción hacia potenciales más negativos ($E_{-1 \text{ mAcm}^{-2}} = -890 \text{ mV}$, curva b) con respecto a la solución EDFR a escala laboratorio ($E_{-1 \text{ mAcm}^{-2}} = -863 \text{ mV}$, curva a) y un desplazamiento hacia potenciales menos positivos del proceso de oxidación. También se aprecia una considerable disminución de densidad de corriente del proceso de reducción y el pico de oxidación. Por otra parte, se aprecia que en el barrido inverso de reducción en la curva b, para todos los potenciales de depósito, se tiene una densidad de corriente más negativa para un mismo potencial. Esta tendencia es característica

de la depositación de un metal sobre una superficie de diferente naturaleza. El comportamiento de la respuesta voltamperométrica del desplazamiento del proceso de reducción y la disminución de la densidad de corriente en el pico de oxidación de la curva b, puede ser atribuido a que las condiciones hidrodinámicas de la solución EDFR en el reactor son diferentes, dando lugar a que la reducción del medio se desplace a potenciales menos negativos afectando la cantidad de plata recuperada.

La similitud en las respuestas voltamperométricas en los intervalos de potencial de reducción y oxidación de la solución EDFR a nivel laboratorio y escala piloto indican que la especie que se está depositando y disolviendo es la misma. Una vez establecido que el proceso de reducción observado en los voltamperogramas es el depósito de plata sobre A304, se realiza el estudio de macroelectrólisis a potencial controlado, a partir de los resultados cronopotométricos reportados en la tabla 1.

3.2 Estudio de macroelectrólisis

Los resultados de macroelectrólisis a potencial controlado en el intervalo -840 a -920 mV, no permitieron controlar la velocidad de depositación de la especie iónica de plata sobre el electrodo de A304 ya que se presentaron recubrimientos de color negro conforme aumentaba el tiempo de electrolisis (figura 4). Este comportamiento se debe a que las condiciones en la superficie y en la solución cambian, provocando la presencia de reacciones secundarias como la formación de sulfuros, los cuales a su vez forman sulfuro de plata y la evolución de Hidrógeno [4]. Estudios de Difracción de Rayos X (DRX) de estos depósitos confirmaron la presencia del sulfuro de plata.



Figura 4. Depósito obtenido sobre el electrodo de A304 después de hacer una macroelectrólisis a potencial controlado de -910 mV en una solución proveniente de los desechos de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica.

Ante lo expuesto en el párrafo anterior se decide fijar la velocidad de transformación del $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (estudio de macroelectrólisis a corriente controlada), utilizando para ello un corriente -0.09 A obtenida a partir del estudio de macroelectrólisis a potencial controlado sobre el A304. La macroelectrólisis a corriente controlada se llevo a cabo en un tiempo de macroelectrólisis de 54 minutos y una velocidad lineal de flujo de 7.5 L min^{-1} .

Los resultados de la macroelectrólisis a corriente controlada permiten la obtención de un recubrimiento homogéneo en toda la superficie del A304. Este recubrimiento es atribuido a la plata depositada proveniente de la solución EDFR.

Con el fin de verificar que el recubrimiento adherido sobre el electrodo de acero inoxidable A304 es de Ag, se realizó un estudio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) sobre productos de reducción retirados mecánicamente de las superficie de A304 y posteriormente un estudio de Difracción de Rayos X (DRX), sobre el recubrimiento efectuado en el electrodos de A304, después de realizar una macroelectrólisis de 54 minutos.

En la figura 5 se presenta la imagen obtenida en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del recubrimiento con plata a una corriente de -0.09 A impuesta en el electrodo de A304. La imagen sobre la superficie de A304 se obtuvo usando electrones secundarios.

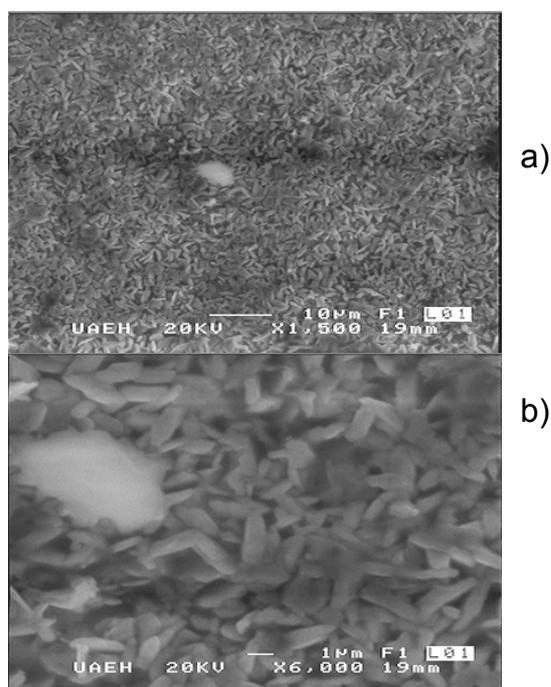


Figura 5. Imagen de la Microscopia Electrónica de Barrido, después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.09 A . La imagen del depósito sobre la superficie de A304 se realizo usando electrones secundarios a 20kV .

En la imagen a de la figura 5 se observa el depósito masivo de los núcleos metálicos provenientes de la superficie de A304, los cuales pueden atribuirse al recubrimiento con plata. Por otra parte, al realizar el aumento en la imagen (figura 5-b) se observa una forma regular de los núcleos metálicos depositados. Es importante mencionar que la imagen macroscópica de los productos del depósito masivo de plata sobre el electrodo de A304 presentó polvos metálicos adheridos a esta superficie y después una lámina metálica delgada sobre los polvos.

Los núcleos observados en el recubrimiento obtenido sobre la superficie del A304 pueden ser depósitos de plata o sulfuros de plata, de la solución EDFR, por lo se efectuó un análisis de Difracción de Rayos X para verificar que el recubrimiento que se tiene en las imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) sobre la superficie de A304, se debe sólo al depósito selectivo de Ag.

En la figura 6 se observan los picos de la respuesta de la Difracción de Rayos X del recubrimiento sobre la superficie del acero inoxidable A304, los cuales corresponden a la presencia de plata.

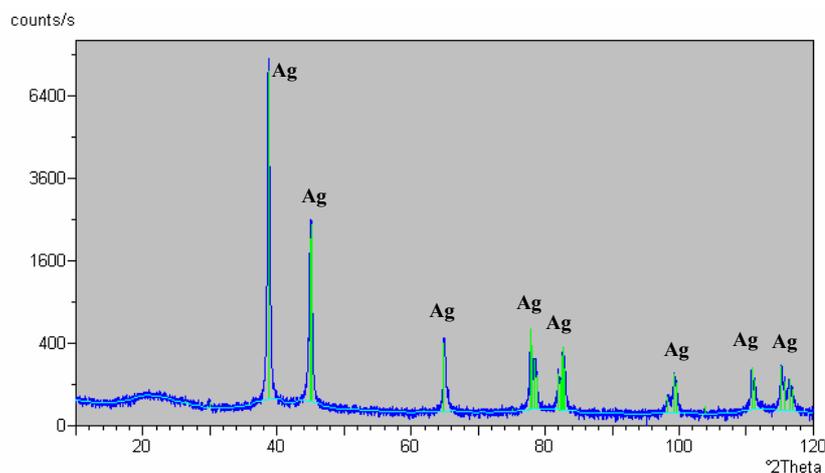


Figura 6. Difractograma obtenido después de la macroelectrólisis de la solución EDFR, cuando se impuso una corriente de -0.09 A para el electrodo de A304.

4. Conclusiones

1. El estudio microelectrólisis de las soluciones EDFR y DSFR, permitieron determinar que la respuesta electroquímica de reducción y oxidación observadas sobre el

electrodo de A304 son debidas al depósito y la disolución de la plata y no a otra especie iónica presente en la solución.

2. Además el estudio microelectrólisis a escala piloto mostró que las condiciones hidrodinámicas juegan un papel importante en el proceso de recuperación de plata debido a que en la solución DSFR se tiene una disminución importante en la densidad de corriente de los picos de disolución de plata depositada en el barrido directo en el A304.
3. El estudio de macroelectrólisis a potencial controlado mostraron recubrimientos de color negro conforme incrementaba el tiempo de electrolisis. Este comportamiento se debe a que las condiciones en la superficie y en la solución cambian, provocando la presencia de reacciones secundarias como la formación sulfuro de plata y la evolución de Hidrógeno.
4. El estudio de macroelectrólisis a corriente controlada de -0.09 A para el electrodo de A304 permitió llevar a cabo el recubrimiento con plata proveniente de EDFR.
5. El estudio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX) sobre el A304, permitió determinar que los núcleos metálicos observados en la superficie son sólo debidas a la plata metálica recuperada electroquímicamente.
6. Se requieren hacer pruebas al recubrimiento para conocer su estabilidad en cuanto a la buena adherencia sobre el sustrato y a su eficiencia como recubrimiento.

5. Referencias

1. Servicios Industriales Peñoles S.A. de C.V., Peñoles: Primer productor de plata, XI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Sonora, México, 2005.
2. R. Cruz Gaona, Caracterización Electroquímica del Estado Superficial de Sulfuros Minerales de Hierro. Tesis de Doctorado UAM-I, México, 2000.
3. Environment Information from Kodak. The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities. Eastman Kodak Company, referencia J-212 (1999).
4. A. Alan Melo López, Estudios electroquímicos preliminares en un rector tipo prensa para la recuperación de Ag proveniente de los efluentes de la industria Fotográfica y Radiográfica, Tesis de Licenciatura UAEH, México, 2006.