



## ELECTRORECUPERACIÓN DE $\text{Ag}^+$ SOBRE Ti EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO FILTRO PRENSA (ER01-FP)

P. A. Ramírez Ortega<sup>1</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>1\*</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca. Hidalgo, México, CP 42184  
\*Tel (771)717-2000, reyescruz16@yahoo.com

### RESUMEN

En este trabajo se estudio la electrorecuperación de plata presente en las placas radiográficas sobre un electrodo de trabajo de titanio, mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría a diferentes corrientes y velocidades de flujo, utilizando como unidad de proceso un reactor electroquímico tipo filtro prensa (ER01-FP). Los estudios voltamperométricos permitieron conocer el intervalo de corriente donde se lleva a cabo el proceso de reducción de  $\text{Ag}^+$ . Por otro lado, los estudios cronopotenciométricos revelaron que conforme la corriente catódica es mas negativa el proceso de recuperación se incrementa y que al aumentar la velocidad de flujo se favorece a que exista una mayor transformación de la especie iónica de plata sobre la superficie del electrodo de titanio, obteniéndose eficiencias de corriente altas y bajos consumos de energía. Los estudios de MEB y EDS confirmaron que los depósitos obtenidos sobre el electrodo de Ti, es plata.

**Palabras Clave:** Electrorecuperación, Reactor, Electrodo, Titanio, Plata.



## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el tema del cuidado del medio ambiente ha adquirido gran fuerza en el planeta. Diversas naciones se han planteado como meta el disminuir las emisiones de contaminantes generados por la actividad humana, ya que cada año se genera una gran cantidad de residuos, muchos de los cuales son recuperables. Los desechos industriales han llamado principalmente la atención, debido a dos razones fundamentales, estas son: el potencial económico y el fuerte impacto que ocasionan al ambiente [1, 2]. La plata, es un buen ejemplo de este tipo de desechos, ya que se encuentra presente desde material eléctrico y electrónico, hasta en artículos de joyería y piezas de ornato, los cuales pueden ser tratados por métodos como la fundición para así recuperar la plata presente en ellos. Para el caso de aplicaciones fotográficas y radiográficas, los desechos están presentes como efluentes o sólidos [3]. La problemática radica en que muchas de las técnicas utilizadas para aprovechar estos residuos son caras y en muchas de las ocasiones no compensan económicamente hacerlo. Debido a esto, diversos métodos han sido utilizados para tratar este tipo de desechos, entre ellos se encuentran los químicos y los electroquímicos, indicando que este último es el más conveniente dado su bajo costo de recuperación [4-7]. Sin embargo, aun no se satisfacen los requerimientos de máxima recuperación, ni los niveles ambientales requeridos de menos de 5 ppm de plata en efluentes [6, 8].

Diversos trabajos han abordado la problemática de la recuperación de plata de los desechos generados en aplicaciones fotográficas y radiográficas, la gran mayoría se han enfocado en el estudio de los efluentes, dejando a un lado a los desechos sólidos [9, 10]. Estudios fundamentales acerca de los desechos sólidos, han mostrado que soluciones tales como: ácido nítrico, cianuro, borohidruro de potasio, y amoníaco, son buenos agentes para disolver la plata contenida en los residuos sólidos radiológicos, indicando también, que sustratos como el acero inoxidable, titanio, carbón vítreo y plata permiten llevar a cabo el depósito de plata [11-15]. Por otra parte, estudios de especiación química de un baño de nitratos, generado a partir de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica, establece que la especie predominante en el medio es plata y que la evolución de hidrógeno no interfiere en su depósito [11].

Un trabajo reciente, realizado por Raju et al, muestran que mediante procesos electroquímico es posible la recuperación de plata sobre electrodos tridimensionales de DSA-O<sub>2</sub>, obteniendo porcentajes de recuperación de hasta el 99% al imponer una corriente de 4 A con un consumo de energía de 3.81KWhkg<sup>-1</sup>. Sin embargo, el llevar a cabo el depósito sobre un

electrodo tridimensional, implica la necesidad de procesos adicionales, los cuales requieren de un manejo adecuado, con el fin de evitar daños al electrodo, como es el caso de los electrodos DSA-O<sub>2</sub> [16].

En los últimos años, los reactores electroquímicos han sido utilizados en diversas aplicaciones, entre ellas la recuperación de metales preciosos [17-22]. En específico, los reactores filtro prensa, han mostrado la posibilidad de recuperar metales. Además, este tipo de unidad de proceso permite el empleo de electrodos planos como el acero inoxidable [23, 24], así como el uso de deflectores y promotores de turbulencia, los cuales favorecen el transporte de masa [25].

Es por ello, que en este trabajo se estudia la electrorecuperación de plata presente en los desechos sólidos de la industria fotográfica como son las placas radiográficas, mediante estudios voltamperométricos y cronopotenciométricos a diferentes corrientes y velocidades de flujo. Para ello se hace uso de un electrodo de titanio, con la finalidad de conocer el comportamiento que presenta este sustrato, bajo las condiciones en estudio. De esta forma, se pretende conocer las condiciones energéticas donde se lleva a cabo la electrorecuperación de plata sobre la superficie del titanio.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

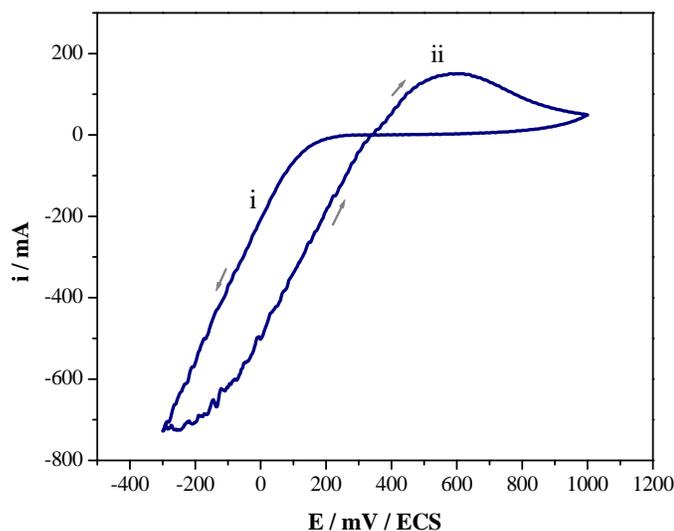
Se utilizó un reactor electroquímico tipo filtro prensa ER01-FP, con un sistema de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia). La capacidad del reactor es de 280 mL. Se utilizó Ti (área geométrica de 64.3 cm<sup>2</sup>) como electrodo de trabajo. Como referencia se utilizó un electrodo de Calomel saturado (ECS) y como contra electrodo titanio recubierto de óxido de rutenio. La solución utilizada en este estudio se preparó en el laboratorio, la cual consiste de ácido nítrico 5% en volumen con 250 g de placa radiográfica (denominada como DS-PR), con una concentración de Ag<sup>+</sup> de 2100 ppm.

Para la realización de los estudios voltamperométricos y cronopotenciométricos se utilizó un Potenciostato -Galvanostato marca PAR, modelo 263A. Las técnicas utilizadas se manejaron a través del software PowerSuit, proporcionado por la misma compañía.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Estudio Voltamperométrico de la Solución DS-PR

La Figura 1 presenta la respuesta voltamperométrica obtenida de la solución DS-PR sobre el electrodo de titanio, a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV seg}^{-1}$  y a una velocidad de flujo constante de  $10 \text{ Lmin}^{-1}$ .

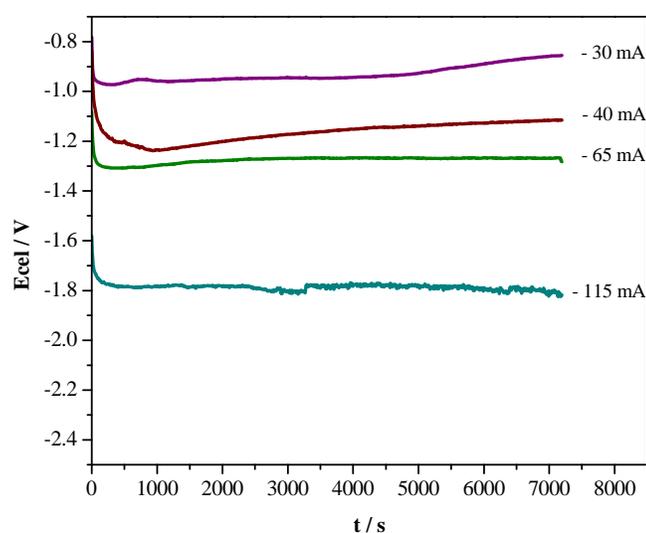


**Figura 1.** Voltamperograma obtenido sobre un electrodo de Titanio (Área de  $64.3 \text{ cm}^2$ ) de la solución DS-PR, a una velocidad de flujo constante de  $10 \text{ Lmin}^{-1}$ . Velocidad de barrido de  $25 \text{ mV seg}^{-1}$  y  $\text{pH}=3$ .

En la Figura 1, se aprecian dos procesos, uno a partir de  $170 \text{ mV vs ECS}$  (i) y otro en el intervalo de  $350 \text{ mV a } 850 \text{ mV vs ECS}$  (ii), los cuales corresponden al proceso de reducción de la especie iónica de  $\text{Ag}^+$ , y al proceso de oxidación de la plata depositada. Por otra parte, el pico de oxidación presenta una corriente de  $150 \text{ mA}$ , el cual corresponde a la plata depositada sobre el electrodo de titanio. Lo anterior indica que el sustrato de Ti muestra una respuesta favorable para llevar a cabo la electrorecuperación de de plata presente en la solución DS-PR, debido que en un trabajo previo, se realizó un estudio voltamperométrico al electrolito sin la presencia de iones  $\text{Ag}^+$  y no se presentaron procesos de reducción y oxidación debidos al medio [11].

### 3.2 Estudio Cronopotenciométrico a Diferentes Corrientes

El estudio cronopotenciométrico se llevo a cabo durante 120 minutos, a una velocidad lineal de flujo de  $10 \text{ Lmin}^{-1}$ , utilizando un arreglo de dos electrodos. Cabe mencionar, que estas corrientes fueron obtenidas del estudio voltamperométrico. La Figura 2 muestra los transitorios galvanostáticos sobre un electrodo de Ti en el intervalo de corriente de -30 a -115mA. Se puede observa que los potenciales tienden a ser más catódicos conforme la corriente catódica se incrementa. Asimismo, se aprecia que para cada uno de los transitorios no se presenta una marcada variación del potencial en el tiempo de electrólisis estudiado, lo cual indica que la especie iónica de plata  $\text{Ag}^+$  presente en la solución no se ha consumido por completo, debido a la alta concentración de esta en la solución DS-PR.

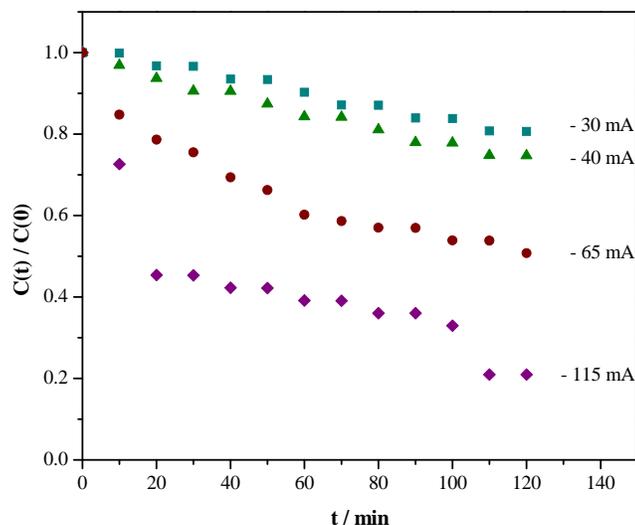


**Figura 2.** Cronopotenciogramas obtenidos para la reducción del  $\text{Ag}^+$  de la solución DS-PR, sobre un electrodo de Ti (área  $64.3 \text{ cm}^2$ ) a una velocidad de flujo de  $10 \text{ Lmin}^{-1}$ . Las diferentes corrientes impuestas al electrodo se ilustran en la figura.

### 3.3 Variación de la Concentración $\text{Ag}^+$ a Corriente Controlada

La Figura 3, muestra la variación de la concentración normalizada de  $\text{Ag}^+$  con respecto a la concentración inicial,  $C(t)/C(0)$ , en función del tiempo de electrólisis, al imponer una corriente constante en el intervalo -30 a -115 mA sobre el electrodo de Titanio, a una velocidad lineal de

flujo constante de  $10 \text{ Lmin}^{-1}$ , durante un tiempo de electrólisis de 120 minutos. La determinación de la variación de la concentración de  $\text{Ag}^+$  en la solución DSFR, se realizó por absorción atómica.



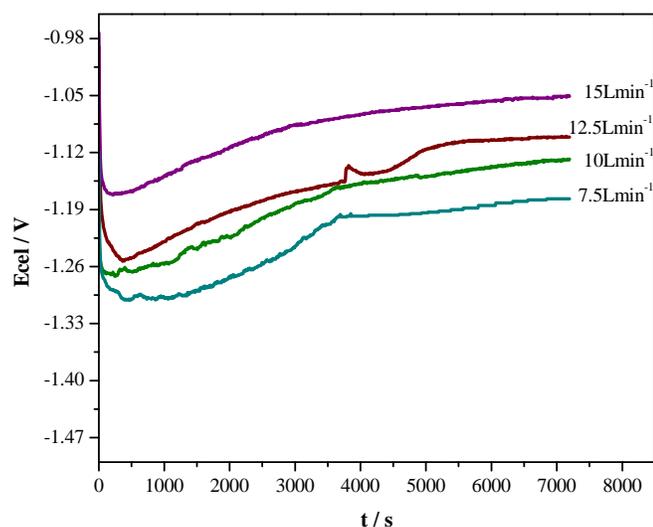
**Figura 3.** Variación de la concentración normalizada de  $\text{Ag}^+$  presente en la solución DS-PR, en función del tiempo de electrólisis cuando se impone una corriente constante en el intervalo de -30 a -115 mA, sobre el electrodo de titanio (área  $64.3 \text{ cm}^2$ ), a una velocidad de flujo de  $10 \text{ Lmin}^{-1}$ .

En la Figura 3 se puede observar que en todo el intervalo de corrientes impuestas sobre el electrodo de Ti, la variación de la concentración normalizada de  $\text{Ag}^+$  disminuye respecto al tiempo de electrólisis. También se observa que conforme la corriente adquiere valores más catódicos se presenta una mayor reducción de la concentración de la especie iónica de plata. Lo cual indica que se está realizando el depósito masivo de plata sobre la superficie del Ti. Este estudio permitió obtener depósitos homogéneos a lo largo de la superficie del titanio en el intervalo de corrientes estudiado, dicho depósitos son debidos a la plata, los cuales presentan similares morfologías a los obtenidos en trabajos previos, donde a través de estudios de MEB y difracción de rayos X, mostraron que se trata de plata [23, 24].

### 3.4 Estudio Cronopotenciométrico a Diferentes Velocidades de Flujo

En la Figura 4, se muestran los transitorios galvanostáticos obtenidos al imponer una corriente constante de -65mA sobre el electrodo de titanio, variando la velocidad de flujo en el

intervalo de 7.5 a 15 Lmin<sup>-1</sup>, durante un tiempo de electrolisis de 120 minutos. Es importante mencionar que se selecciono esta corriente con la finalidad de evitar en mayor grado la evolución de hidrógeno. Se puede observar en la Figura 4, que el potencial tiende a tomar valores menos negativos conforme se incrementa la velocidad de flujo de la solución DS-PR. Por otra parte, se observa que en cada uno de los transitorios, el potencial toma valores menos negativos conforme se incrementa el tiempo de electrólisis. Este comportamiento indica que la nucleación de la plata se está realizando sobre la plata ya depositada en la superficie del electrodo de Ti, lo cual conlleva a que se requiera una menor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de electrorecuperación.

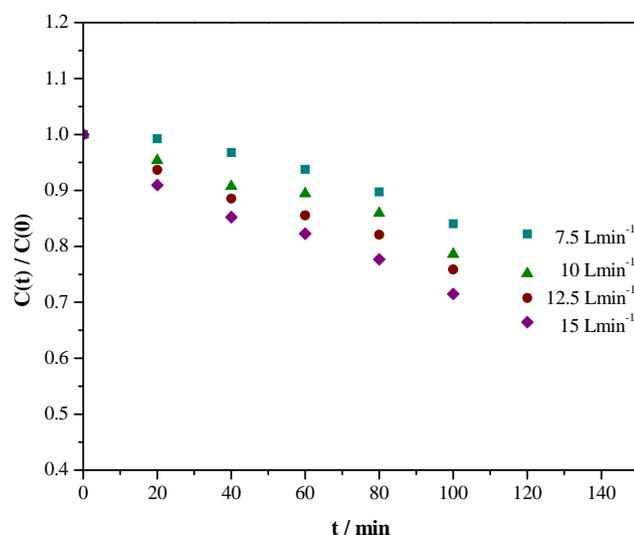


**Figura 4.** Cronopotenciogramas obtenidos a una corriente de -65 mA para la reducción del ion Ag<sup>+</sup> proveniente de la solución DS-PR sobre un electrodo de Ti, al variar la velocidad de flujo en intervalo de 7.5 a 15 Lmin<sup>-1</sup>.

### 3.5 Variación de la Concentración Ag<sup>+</sup> a Diferentes Velocidades de Flujo

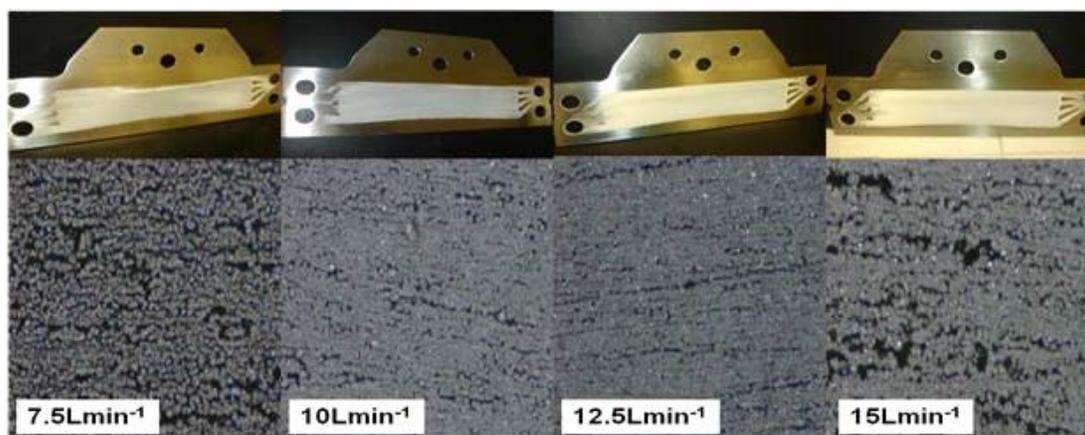
En la Figura 5, se presenta la variación de la concentración normalizada de Ag<sup>+</sup> con respecto a la concentración inicial, C(t)/C(0), en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una corriente constante de -65mA, en el intervalo de velocidad de flujo de 7.5 a 15 Lmin<sup>-1</sup> sobre el electrodo de Ti (64.3 cm<sup>2</sup>) y a un tiempo de electrólisis de 120 minutos.

En la Figura 5 se puede observar que la variación de la concentración normalizada de la especie iónica de plata disminuye con respecto al tiempo de electrólisis, para las cuatro velocidades de flujo impuestas. También, se observa que conforme se incrementa la velocidad de flujo de 7.5 a 15 Lmin<sup>-1</sup> se presenta incremento en la recuperación de plata, debido a que hay una mayor disminución de la concentración de la especie iónica de plata de la solución DS-PR. Los resultados de este estudio permitieron la obtención de depósitos homogéneos a lo largo de la superficie del titanio en todo el intervalo de velocidades impuestas, los cuales son similares a los obtenidos en el estudio cronopotenciométrico a diferentes corrientes.



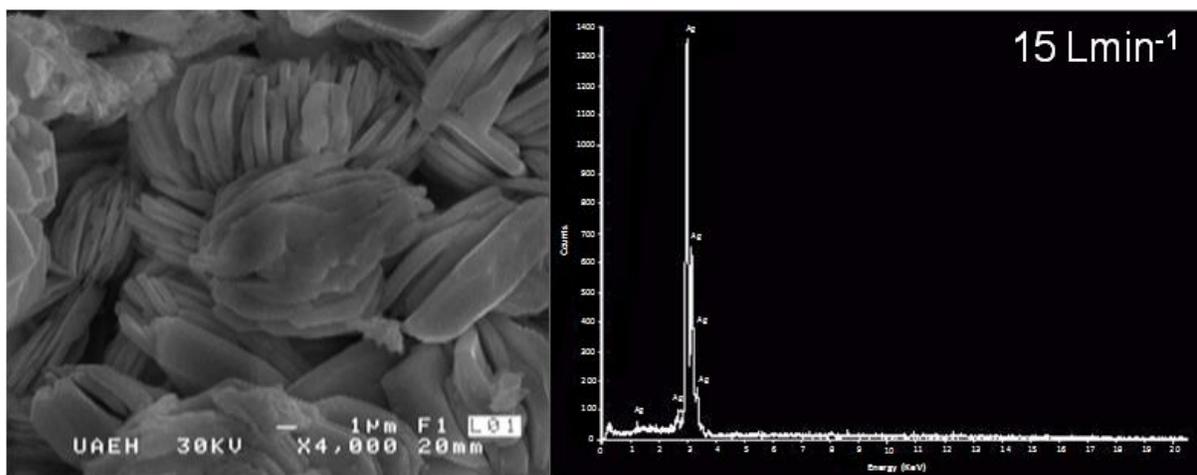
**Figura 5.** Variación de la concentración normalizada de la especie Ag<sup>+</sup> presente en la solución DS-PR en función del tiempo, cuando se impone una corriente constante de -65 mA sobre el electrodo de Titanio y se varía la velocidad de flujo de 7.5 a 15 Lmin<sup>-1</sup>.

La Figura 6 presenta los depósitos obtenidos sobre la superficie del Titanio, en el intervalo de velocidades de 7.5 a 15 Lmin<sup>-1</sup>. En la imagen se puede observar que conforme se incrementa la velocidad de flujo, se presenta una mayor cantidad de depósito sobre la superficie de titanio. También se observa, que a una velocidad de flujo de 15 Lmin<sup>-1</sup> se presenta zonas en donde el depósito es menor, indicando que la adherencia del depósito a esta velocidades de flujo no es muy estable.



**Figura 6.** Depósitos obtenidos sobre la superficie del Ti después de realizar los estudios cronopotenciométricos a una corriente constante de  $-65$  mA, variando la velocidad de flujo de  $7.5$  a  $15$  Lmin<sup>-1</sup>.

En la Figura 7 se presenta la imagen obtenida por MEB del producto de reducción retirado mecánicamente de la superficie del electrodo de Ti, cuando se impuso una corriente constante de  $-65$  mA durante un tiempo de electrolisis de 120 minutos, a una velocidad de flujo de  $15$  Lmin<sup>-1</sup>. En la imagen se puede observar la morfología del depósito, la cual es de forma de hojuelas. Este depósito fue analizado por medio de EDS para conocer su naturaleza real, confirmándose que en efecto se trata de plata (Figura 7).



**Figura 7.** Imagen obtenida por MEB y EDS, del depósito obtenido sobre la superficie del electrodo de Ti al imponer una corriente de  $-65$  mA y una velocidad de flujo de  $15$  Lmin<sup>-1</sup>. La imagen del depósito retirado de la superficie del Ti fue obtenida utilizando electrones secundarios a 30 kV.

Los resultados de eficiencia de corriente  $\phi^c$  ( $\phi^c = w_j/w_{total}$ ) obtenidos en este trabajo, mostraron que la superficie del electrodo de titanio se cataliza durante el procesos electroquímico ya que se obtuvieron valores de  $\phi^c$  superiores al 100%, indicando que la recuperación de plata se esta llevando por un proceso acoplado de electroless al proceso electroquímico, ya que la masa real transformada fue mayor a la masa que debería de ser obtenida bajo las condiciones en estudio. Dicho proceso acoplado no es caso de estudio en este trabajo de investigación. Por otra parte, los valores de consumo de energía  $E_s$  ( $E_s = -nFE_{cel}/\phi^c$ ) obtenidos resultaron ser bajos, ya que a una corriente de -65 mA y una velocidad de flujo constante de 15 Lmin<sup>-1</sup> el consumo de energía fue de 0.22 kWh/Kg. Estos resultados, indican que el reactor ER01-FP presenta una buena respuesta en la recuperación de plata, ya que presenta eficiencias de corriente altas y bajos consumos de energía con respecto a los trabajos reportados en la literatura [16]

#### 4. CONCLUSIONES

Los estudios indicaron que la electrorecuperación de plata presente en las placas radiográficas en un reactor electroquímico ER01-FP sobre un sustrato de Ti se lleva a cabo en el intervalo de corrientes de -30 a -115 mA, y que al incremental la velocidad de flujo de la solución DS-PR se presenta una mayor transformación de la especie iónica de plata, ya que se incrementó la cantidad de depósito obtenido sobre la superficie del electrodo de Ti. Mostrado, que este tipo de material permite la formación de depósitos homogéneos fáciles de desprender. Lo anterior, indica que el uso de electrodos planos de titanio, permite que los depósitos formados sean fácilmente removidos, sin causar daños a la superficie del electrodo, lo cual evita el uso de procesos posteriores para su remoción, los cuales ocasionan un incremento en el costo de recuperación. Por otra parte los altos valores de eficiencias de corriente y los bajos consumos de energía obtenidos, muestran la viabilidad de utilizar al ER01-FP como unidad de procesos en la electrorecuperación de plata presente en las placas radiográficas en electrodo planos de Ti.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al proyecto Fomix Hidalgo No. 97597 y a Implementos SIN 1 No 90821. Por su parte, P. Alberto Ramírez O. agradece al CONACYT por la beca otorgada para la realización de sus estudios doctorales (No. 203914).

## 6. REFERENCIAS

- [1] T. Chaize, *La producción de plata en el mundo*, [en línea]. 29 Febrero 2008 [citado 17 Abril 2008]. Disponible en Internet: <<http://www.dani2989.com/gold/worldagprod208es.htm>>.
- [2] AFP, Chaize, *Producción de oro, cobre y plata suben en el 2008*, [en línea]. 23 Enero 2009, Disponible en Internet: <[http://www.panoramadiario.com/finanzas/articulo/articulo/2/produccion-de-oro-cobre-y-plata-suben-en-el-2008/?no\\_cache=1](http://www.panoramadiario.com/finanzas/articulo/articulo/2/produccion-de-oro-cobre-y-plata-suben-en-el-2008/?no_cache=1)>.
- [3] C. Lara V., *Plenaria del XV Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*, Hermosillo Son., Mex, (2005).
- [4] K. Guenter, *Silver Recycling from photographic solutions: review of the methods*, Chemical Labor Betr, p. 40-48, vol. 32 (1981).
- [5] D. E. Kimbrough, W. P. Wong y J. Kim, *J. of solid waste Technology and Management*, 197-207, vol. 23 (1996).
- [6] M. T Oropeza, C. Ponce, y I. Gonzales, *Principios y Aplicaciones de los procesos Electroquímicos*, 1<sup>ra</sup> Ed., Sociedad Mexicana de Electroquímica (1995).
- [7] EASTMAN K.C, *The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities*, Environment Information from Kodak, J-212 (1999).
- [8] NOM-CCA-017-ECOL/1993, *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos*, NORMA Oficial Mexicana (1993).
- [9] M. Chatelut, E. Gobert y O. Vittori, *Hidrometallurgy*, 79-90, no 54 (2000).
- [10] A. 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, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2005).
- [11] P. A. Ramírez Ortega, *Estudio electroquímico preliminar para deposita Ag proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica*. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2005).
- [12] H. Zhouxiang, W. Jianying y H. Jifan, *Hidrometallurgy*, 148-151, no. 92 (2008).
- [13] V. Ajiwe y I. Anyadiegwu, *Separation and Purification Technology*, 89-92, no. 18 (2002).
- [14] S. Syed, S. Suresha, L. Sharma y A. Syed. *Hidrometallurgy*, 277-280, no. 63 (2002).

- [15] V. E. Reyes, P. A. Ramírez y M. A. Veloz, *Ag covering of A304 stainless steel from photographic and radiographic residues*, Theoretical and experimental advances in electrodeposition, p 179-192, Research Signpost, India (2008).
- [16] T. Raju, S. Joon y I. Shik, *Korean J. Chem. Eng.*, 1053-1057, 26(4) (2009).
- [17] F. Walsh y D. Robinson, *Chemical Technology Europe*, 16 (1995).
- [18] D. Pletcher y F. Walsh. *Industrial Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed, Chapman & Hall, p. 146 (1990).
- [19] F. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering*, p148, 273, The Electrochemical Consultancy, England (1993).
- [20] J. Arthur y J. Forrest, *Desalination*, 375, no. 149 (1889).
- [21] J. Gutiérrez Badillo y L. Horita Pérez, *Recuperación de Plata*. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (2003).
- [22] M.T. Oropeza, *Alternativas a la Recuperación no Contaminante de plata: Disolución y Formación de Electrodepósitos (Electrocristalización)*, Tesis Maestría en Química, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (1991).
- [23] V. E. Reyes, P. A. Ramírez y M. A. Veloz, *Memorias en extenso del XXIII Congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica y 1ª reunión de “Mexican section of the electrochemical society*, p. 29, Ensenada, B. C., Mex., (2008).
- [24] V. E. Reyes, P. A. Ramírez y M. A. Veloz, *Memorias en extenso del XXIV Congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica y 2<sup>da</sup> reunión de “Mexican section of the electrochemical society*, p. 29, Puerto Vallarta, Jal, Mex, (2009).
- [25] D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*. The Electrochemical Consultancy, N.Y., (1991).