

Aplicación de ultrasonidos a la recuperación electroquímica de la plata

Profesor T.J. Mason, Universidad de Coventry

Las películas y los papeles fotográficos contienen sales de plata (como bromuro y cloruro) sensibles a la luz. En el proceso de revelado en blanco y negro, los haluros de plata sin revelar (es decir, sin reaccionar) se eliminan con una solución fijadora. En el revelado en color se eliminan por la solución fijadora o por un fijador-blanqueador. La plata extraída de los fijadores y blanqueadores forma complejos, sobre todo tiosulfatos. Una pequeña parte de esa plata se presenta en forma de iones procedentes de la disolución de los complejos y son estos iones de plata los que se recuperan.

Hay dos razones que hacen que la recuperación de la plata de los ba-

ños de fijadores y blanqueadores sea muy importante:

a) El propio valor de la plata recuperada y el posible ahorro al obtenerla mediante procesos de reciclaje químico.

b) Los beneficios ecológicos de la recuperación, al reducir la cantidad de plata en los vertidos.

La recuperación del metal se hace normalmente mediante uno o más de estos métodos: desplazamiento por otros metales, intercambio iónico y electrolisis. El método más corriente de recuperación en la industria fotográfica es la electrolisis.

Desgraciadamente, la mayoría de la plata aparece en forma de iones complejos con carga negativa, que tienden a alejarse del cátodo. Esto re-

duce la concentración de iones de plata alrededor del cátodo y se produce otro proceso electrolítico, la reducción del ión biosulfato:

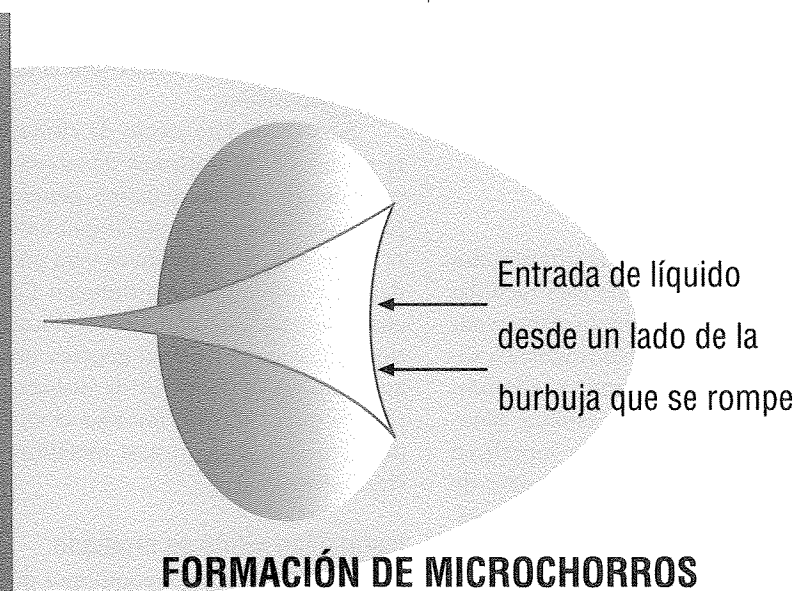
$(S_2O_3)^{2-} + 2e^- = (SO_3)^{2-} + S^=$ El ión *sulfuro* generado en la superficie del cátodo reacciona entonces con la plata existente en la solución haciendo que se deposite sulfuro de plata insoluble en el cátodo y sus alrededores, lo que evita la deposición de más plata y hace que la solución sea inadecuada para su posterior uso en fotografía. Si se pudieran mantener iones de plata en cantidad suficiente alrededor del cátodo, se evitaría esta *sulfurización*.

Agitación a gran velocidad

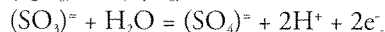
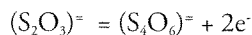
Una posibilidad sería agitar a gran velocidad la solución cerca del cátodo, lo que se puede llevar a cabo de tres maneras: haciendo girar rápidamente el cátodo (el método más corriente), haciendo girar los ánodos (en unidades de agitación muy pequeñas o muy grandes) o utilizando cátodos estáticos y ánodos en los que la solución se agita mediante potentes bombas. Esta última técnica se puede utilizar también junto con ánodos móviles.

En el ánodo tienen lugar algunas reacciones químicas cuyo resultado neto es, en el caso de un baño de fijador, la reducción de la concentración

Generación de microchorros al romperse una burbuja de cavitación cerca de una superficie metálica



de iones tiosulfato y sulfito y la consiguiente disminución del pH. Las principales reacciones que se producen son:



Medio líquido

En los minilaboratorios y pequeñas unidades profesionales se utiliza el método de combinar los efluentes de todas las soluciones de fijadores y blanqueadores en un solo baño para su tratamiento. Se aplica la técnica de la electrolisis por ultrasonidos o "sonoelectroquímica", introduciendo un sonido de 20-100 kHz en el baño para producir cambios físicos y químicos en el medio líquido mediante la generación y posterior destrucción de las burbujas producidas por la cavitación. Como cualquier otra onda sonora, los ultrasonidos se propagan mediante una serie de ondas de compresión y expansión inducidas en las moléculas del medio en el que se producen. Con una potencia suficientemente alta, esa expansión puede superar la fuerza de atracción de las moléculas de líquido, lo que produce la cavitación y las consiguientes burbujas.

La desaparición de las burbujas en el siguiente ciclo de compresión genera la energía necesaria para los procesos químicos y mecánicos. En un sistema heterogéneo sólido-líquido, la explosión de las burbujas de cavitación produce importantes efectos mecánicos. La rotura de las burbujas cerca de su superficie se produce de modo asimétrico, haciendo que la superficie choque con el líquido procedente de ese lado. La mayor parte del líquido procede del lado más alejado de la superficie de la burbuja, lo que genera una especie de chorro sobre esa superficie con velocidades hasta de 110 m/s. El efecto de ese chorro equivale al de un chorro a alta presión y por eso se utilizan los ultrasonidos como método de limpieza. Este efecto activa además los catalizadores sólidos y aumenta el

peso y la transferencia de calor hacia la superficie, mediante la rotura de las capas interfásicas.

Como resultado primordial de este efecto, casi todos los procesos electroquímicos se pueden mejorar mediante ultrasonidos. Las ventajas de la sonoelectroquímica son:

(a) Menor acumulación de gas en la superficie de los electrodos.

(b) Rotura de la capa de difusión, lo que reduce la disminución de las sustancias electroactivas.

(c) Mejora del transporte de iones a través de la doble capa.

(d) Limpieza continua y activación de la superficie del electrodo.

Todos estos efectos se unen para dar mejor rendimiento y mayor eficacia eléctrica. En el proceso de cromado el ultrasonido es un parámetro muy importante para aumentar el espesor del metal depositado y la eficacia catódica. En todo proceso electroquímico es importante tener en cuenta que una de las acciones básicas de los ultrasonidos (como es la limpieza superficial) se da por su puesta independientemente de los demás parámetros.

Nueva técnica

Por tanto, el uso de ultrasonidos puede sustituir a las actuales medidas químicas que se adoptan para evitar los depósitos en los electrodos. La sonoelectroquímica supone, además, una nueva técnica para estudiar fenómenos como la adsorción superficial en los electrodos, el transporte de masas y la transferencia de electrones. El uso de ultrasonidos ha sido objeto de estudios por parte de la industria electrolítica desde hace muchos años. Esta técnica tiene ventajas como una

mayor dureza y espesor del revestimiento, mayor porosidad, mayor eficacia de las reacciones y velocidades de deposición, el poder utilizar soluciones electrolíticas menos tóxicas,

mayor adherencia y reducción de la necesidad de utilizar potenciadores, abrillantadores y otros aditivos.

El proceso de electrodeposición se puede considerar como una transferencia de iones entre dos superficies metálicas. Cuando se sumerge un metal en una solución acuosa se forma en la interfase metal/solución la llamada capa de difusión de Nernst. Se

sabe que los ultrasonidos reducen el espesor de la capa de difusión, aunque no es probable que lleguen a eliminarla. Los ultrasonidos afectan a las reacciones electroquímicas debido a la cavitación superficial y a la formación de un flujo unidireccional, fenómenos que contribuyen a la difusión hacia/desde la superficie metálica. Este movimiento suele ser el que sirve para regular la velocidad de los procesos electroquímicos, como el de electrodeposición.

Además de este efecto de *chorro*, la rotura de las burbujas de cavitación en un campo acústico genera presiones instantáneas que llegan hasta varios miles de atmósferas y las ondas de choque que se producen (al chocar contra las superficies metálicas sumergidas en el sistema) generan un aumento en la densidad de dislocación lo que, a su vez, favorece el endurecimiento de las capas metálicas electrodepositadas.

Instalación piloto de cromado

En el Centro de Sonoquímica de la Universidad de Coventry se ha desarrollado una instalación piloto con

«Si se pudieran mantener iones de plata en cantidad suficiente alrededor del cátodo, se evitaría esta "sulfurización"».

un baño de cromado por ultrasonidos a partir de una solución de cromo VI. Los resultados demuestran que se producen mejoras tanto en la eficacia de la corriente como en la velocidad de cromado, pero además se observa otra ventaja adicional: una drástica reducción de las nieblas de ácido crómico. Actualmente se trabaja para consolidar esta ventaja ecológica en colaboración con el **Health and Safety Executive** británico, por lo que se espera que esta tecnología se pueda utilizar dentro de poco en el cromado industrial.

Un ión metálico como el de plata en una solución acuosa es en realidad un catión con carga positiva rodeado de varias moléculas de agua. Durante la electrolisis, este ión es atraído desde la solución hacia el cátodo, entrando en la capa de difusión que rodea al electrodo. En esa capa se

aflojan las moléculas de solvatación y el ión se aproxima a la superficie metálica, sobre la que es adsorbido en forma de ión simple. Después, se difunde por toda la superficie, mezclándose con los electrones y descargándose.

Por tanto, los iones deben atravesar la capa de difusión y ese movimiento es el factor que regula la velocidad de deposición. Como la agitación por ultrasonidos reduce el espesor de dicha capa aumenta la velocidad de deposición y, a su vez, hace variar la composición de los depósitos durante el proceso. En el Centro de Sonoquímica de la **Universidad de Coventry** se ha inventado un nuevo método de recuperación de la plata, una combinación de electroquímica y ultrasonidos. Este Centro es el primero de Gran Bretaña que ha utilizado procesos sono-electroquímicos pa-

ra recuperar la plata de las soluciones fotográficas que contienen haluros de plata (AgBr y AgCl), tiosulfatos de sodio y amonio, bisulfitos de sodio y amonio y EDTA (etil-diamintetracetato) de sodio y hierro.

Para este proceso han desarrollado una nueva celda de acero inoxidable refrigerada por agua y utilizan varias fuentes de ultrasonidos a 20 kHz para mejorar la deposición. El Sistema funciona a una frecuencia dada pero con voltaje, densidad de potencia y temperatura regulable, para conseguir un proceso de electrodeposición muy eficaz. La plata se puede reducir con gran rapidez y eficacia en los residuos de papel y película fotográfica de más de 1.000 ppm a menos de 5 ppm. Variando las condiciones de la celda, también se pueden destruir los tiosulfatos antes de tirar los residuos. ■

INGEMAS

20

años participando en el desarrollo de empresas

INGEMAS, S.A. es una sociedad de ingeniería y gestión de proyectos, que ofrece a la industria un servicio técnico integral, desde la consultoría a la construcción de plantas industriales llave en mano.

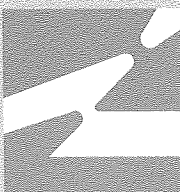
Nuestra calidad está avalada por la confianza de nuestros clientes.

SECTORES

Energía, Siderurgia, Metalurgia, Medioambiente, Cemento, Manutención, Plantas industriales en general

CLIENTES

Aceralía, Endesa, Duro Felguera, Babcock-Wilcox (española), Hunosa, Unelco, Potasas del Llobregat, Suria K Sales y Potasas, Cementos Tudela Veguín, Gibraltar Intercar, Compañía Sevillana de Electricidad, Elcogás, Papeteries de Gascogne (Francia), Encasur, Ence Pontevedra, Ebro Agrícola, Astunana de Zinc, Chilgener (Chile), Imenosa, Juliana Constructora Gijonesa, Cie. de Phosphates de Gafsa (Túnez), Mantequeras Arias S.A. Inespai (Alcoa), Hullera Vasco-Leonesa, Iberia, Carbonífera del Ebro, Celulosas de Las Ardenas (Bélgica), Hispasilos, Minas de Figaredo...



INGEMAS

Ingemas, S.A. Avda. José García Bernardo, 10. 33203. Gijón Asturias. España. Tél.: 985 13 15 16. Fax: 985 13 09 60. Email: comercial@ingemas.com - Web: www.ingemas.com

SOLUCIONES INTEGRALES PARA LA INDUSTRIA