

Precipitación de plata de efluentes electrolíticos

I. Rivera*, F. Patiño*, M. Cruells**, A. Roca** y J. Viñals**

Resumen La recuperación de plata contenida en efluentes electrolíticos es atractiva por su alto valor económico. Estos efluentes son catalogados como residuos tóxicos y no pueden ser evacuados a cauces públicos sin un tratamiento previo de detoxificación. Una de las vías propuestas para recuperar plata de este tipo de efluentes es la precipitación química utilizando ditionito de sodio, borohidruro de sodio o monohidrato de hidracina. En este trabajo, se discuten los aspectos más significativos de la utilización de estos reactivos para el citado objetivo. Se presentan resultados de la precipitación de plata con ditionito de sodio en efluentes base tiosulfato, sin eliminación de otras especies presentes. Se pone de manifiesto la capacidad de este reactivo de cumplir los objetivos de alcanzar una precipitación, prácticamente total, de la plata, dejando el metal en el efluente a niveles de < 1 ppm, sin introducir sustancias extrañas al sistema.

Palabras clave Plata. Efluentes electrolíticos. Ditionito de sodio. Minimización. Reciclado.

Silver precipitation from electrolytic effluents

Abstract The recovery of silver contained in electrolytic effluents is attractive due to its high economic value. These effluents are considered toxic wastes and it is not possible to dump them directly without any detoxification process. One of the most important way for silver recovery is the precipitation with sodium ditionite, sodium borohidride or hydrazine monohidrate. In this work, the most significant aspects related to the use of these reagents is presented. Results of silver precipitation with sodium ditionite from effluents containing thiosulfate without previous elimination of other species are also presented. Silver concentration in the final effluents was < 1 ppm.

Keywords Silver. Electrolytic effluent. Sodium ditionite. Minimization. Recycling.

1. INTRODUCCIÓN

La gestión de residuos, basada en un alto nivel de protección del medio ambiente, constituye un objetivo prioritario en todo el mundo y, muy especialmente, en la Unión Europea, que va adaptando su normativa en función de las experiencias adquiridas y del progreso científico y técnico alcanzado. Esta gestión no ha logrado aún la totalidad de los objetivos propios de una política ambiental dirigida a la protección del medio y a la mejora de la calidad de vida.

Los líquidos y lodos que contienen metales pesados se encuentran en varios procesos metalúrgicos: hidrometalurgia, electrólisis, afino, industria de recubrimientos metálicos, industria fotográfica, etc., y son catalogados como residuos tóxicos y peligrosos

no pudiendo ser vertidos a cauces públicos sin un tratamiento previo de detoxificación. En este contexto, se plantea el tratamiento de efluentes electrolíticos base plata-tiosulfato, procedentes del proceso de plateado como sustitutivos de los baños cianurados, o de los procedentes de la industria fotográfica. En ambos casos, los efluentes contienen kilogramos de plata por metro cúbico por lo que la plata que contienen las soluciones de descarte es recuperada por medios electrolíticos; sin embargo, esta recuperación no es total, quedando en el efluente cantidades importantes de este metal precioso.

En el presente trabajo, se discuten los aspectos fundamentales de la utilización de reactivos como el ditionito de sodio, borohidruro de sodio o hidrato de hidracina en la reducción de la plata contenida en los efluentes mencionados. Se incluye la

(*) Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma de Hidalgo, Crta. Pachuca-Tulancingo km 4,5, Pachuca, Hidalgo, México.)

(**) Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona.

estequiometría de precipitación de plata contenida en efluentes electrolíticos base tiosulfato, utilizando ditionito como agente reductor.

2. RECUPERACIÓN DE PLATA CONTENIDA EN AFLUENTES

Para la recuperación de plata se han propuesto diferentes procesos; en general, para disoluciones diluidas ($< 1\text{g/l}$), se procede a una concentración de las mismas mediante resinas de intercambio iónico^[2-6], adsorción con carbón activado ó extracción con disolventes^[7-9] que requieren de una etapa posterior de re-extracción o mediante ósmosis inversa y electrodiálisis que requieren de tecnología más sofisticada.

Las disoluciones concentradas, generalmente, son tratadas por electrólisis, cementación ó por precipitación química. Estos tratamientos generan a su vez efluentes con bajos contenidos de metal que deberán ser reciclados o tratados para su vertido. Estas reacciones están fuertemente influidas por la actividad de los iones en disolución, pH, presencia de agentes complejantes, estado de oxidación y temperatura; además, una serie de reacciones secundarias pueden disminuir el rendimiento del proceso.

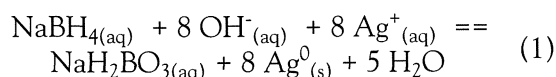
La cementación^[2 y 10] es el proceso por el cual se obtiene el metal por reducción con un metal más activo (polvo de hierro, de cinc o lana de hierro/acero). Por ello, estas reacciones deben realizarse bajo un estricto control de pH para evitar la generación de H_2 . Se trata de un proceso poco selectivo. Las disoluciones resultantes deberán ser tratadas posteriormente, para su vertido.

La electrolisis^[2, 11 y 12] permite la obtención directa del metal a partir de disoluciones concentradas y con pocas especies químicas en disolución. En estas disoluciones, después de la electrólisis, queda una plata residual en concentraciones de $0,1\text{-}1\text{ kg/m}^3$. En las disoluciones con tiosulfatos, se genera azufre y/o sulfuro a través de reacciones secundarias que dan lugar a plata impurificada por sulfuro de plata, provocando, además, una caída importante del rendimiento de corriente.

La recuperación de metales por precipitación química tiene dos vertientes importantes: por una parte, la obtención del metal por reducción y, por otra, la obtención de un sólido iónico (hidróxido, sulfuro, etc.) que deberá ser tratado posteriormente en una etapa de reducción. En este caso, el reactivo más adecuado es el sulfuro de sodio que disminuye los contenidos en plata de las disoluciones a

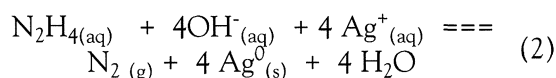
valores inferiores a 1 ppm, obteniendo un precipitado de Ag_2S ($K_s(25^\circ\text{C}) = 7,94 \times 10^{-51}$) que deberá ser tratado para la recuperación de la plata. La reacción deberá realizarse bajo un estricto control de pH para evitar la formación de H_2S . Los efluentes deberán ser tratados antes del vertido, debido a la presencia de iones sulfuro.

Los procesos de reducción y precipitación simultánea son mucho más interesantes puesto que, de ellos, se obtiene plata metálica. Entre los reactivos propuestos cabe citar al borohidruro de sodio^[13 y 14]. Este proceso se basa en la reacción:



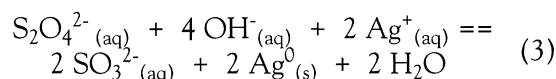
Para evitar el desprendimiento de H_2 debe realizarse un estricto control del pH. Por otra parte, en los efluentes residuales quedan concentraciones importantes de boro, que deberá ser eliminado antes del vertido.

También se puede utilizar monohidrato de hidracina^[2 y 13] según la reacción:



siendo los productos de la reacción nitrógeno y agua.

Finalmente, otro reactivo es el ditionito de sodio^[2 y 13] y la reducción transcurre según la reacción:

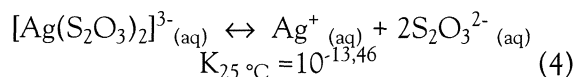


En los líquidos base tiosulfato no se introduce ningún catión nuevo y, según la bibliografía consultada, el ditionito se oxida a sulfito ya presente en el propio sistema. El proceso aparece, asimismo, como muy atractivo dado que utiliza un reactivo industrial.

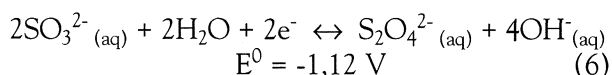
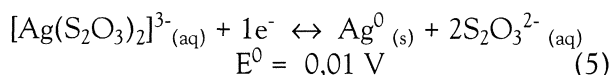
3. PRECIPITACIÓN DE PLATA CONTENIDA EN AFLUENTES BASE TIOSULFATO CON DITIONITO DE SODIO

3.1. Estudio termodinámico

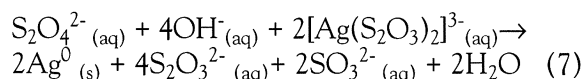
En las disoluciones de plata en presencia de tiosulfatos, el metal se encuentra fundamentalmente como complejo estable, con una constante de equilibrio que puede expresarse por:



lo que indica que, efectivamente, el complejo de plata es muy estable. Por otra parte, aceptando que el ditionito se oxida a sulfito, se deben considerar las reacciones:



siendo la reacción global:



En condiciones estándar, $\Delta E^0 = 1,13 \text{ V}$, lo que indica que el proceso se encuentra muy favorecido desde el punto de vista termodinámico.

En las condiciones experimentales, a 25°C , pH 10 y siendo las concentraciones de las distintas especies las siguientes:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,049 M	Na_2SO_3 $9,5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,132 M
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $9,27 \times 10^{-3} \text{ M}$	OH^- $1 \times 10^{-4} \text{ M}$	

resulta:

$$\Delta E = 1,13 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[0,132]^4 [9,5 \times 10^{-3}]^2}{[9,27 \times 10^{-3}]^2 0,049 [1 \times 10^{-4}]^4} = 1,02 \text{ V} \quad (8)$$

lo que confirma que el proceso, en las condiciones más usuales, está favorecido desde el punto de vista termodinámico.

3.2. Resultados y discusión

La obtención de plata a partir de efluentes residuales, se verá muy afectada por el pH del medio, por la temperatura, por la concentración de plata y por la presencia de agentes complejantes de la misma, lo cual puede influir, incluso, en la estequiometría de la reacción.

3.2.1. Naturaleza de la reacción

Para conocer la naturaleza de la reacción se realizó un experimento en las siguientes condiciones^[15]:

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Exp.1	0,049M	$9,3 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,151 M
	pH	rpm	T
	6	400 min^{-1}	25°C

Para que las concentraciones de reactivos, excepto la de la plata, se mantuvieran constantes durante la reacción, el pH se mantuvo, así mismo, constante mediante adición de NaOH 0,5 M. El avance de la reacción se determinó por análisis de plata por EAA. En la figura 1 se presenta la conversión de la plata frente al tiempo en la primera hora de reacción y en la figura 2 el mismo efecto después de 24 h.

La figura 1 muestra que la reacción transcurre en tres etapas: período de nucleación del precipitado, zona de precipitación progresiva y zona de estabilización a conversión prácticamente unidad. En las condiciones experimentales ensayadas, se determinó el tiempo de inducción (6 min) y la velocidad de precipitación del segundo tramo (pendiente de la recta en el segundo tramo) obteniendo una constante experimental, k_{exp} , de $0,0528 \text{ min}^{-1}$. La concentración residual de plata en el líquido fue $< 1 \text{ ppm}$ después de entre 30 y 60 min de precipitación.

En la figura 3 se muestra una imagen general del precipitado, obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB), y en la figura 4 un detalle de una de las partículas. Se confirma que éstas son

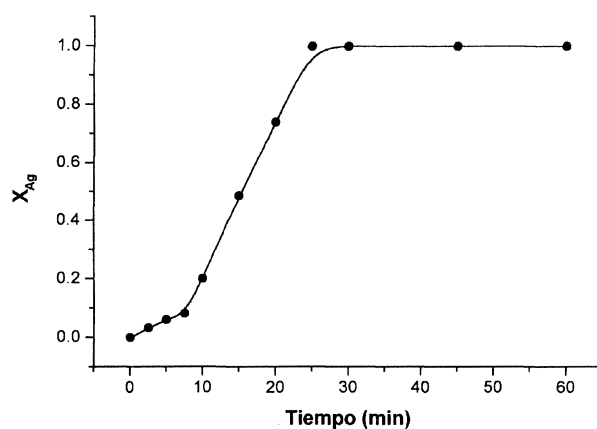


Figura 1. Precipitación de plata con ditionito de sodio hasta 60 min.

Figure 1. Silver precipitation with sodium ditionite up to 60 min.

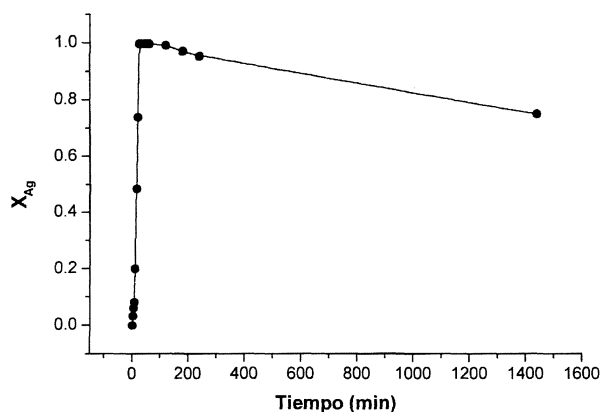


Figura 2. Precipitación de plata con ditionito de sodio hasta 24 h.

Figure 2. Silver precipitation with sodium ditionite up to 24 h.

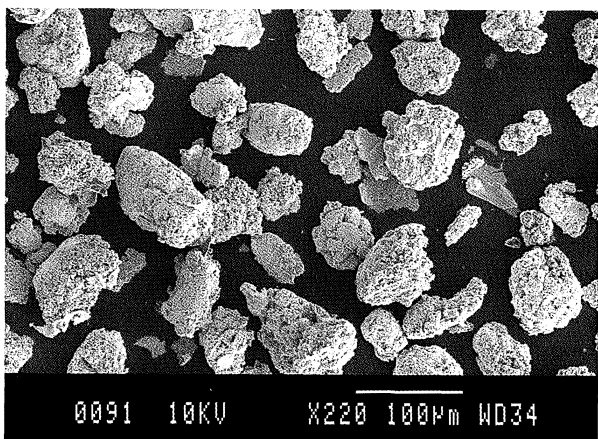


Figura 3. Imagen del polvo de plata obtenida por MEB.

Figure 3. Silver dust image obtained by SEM.

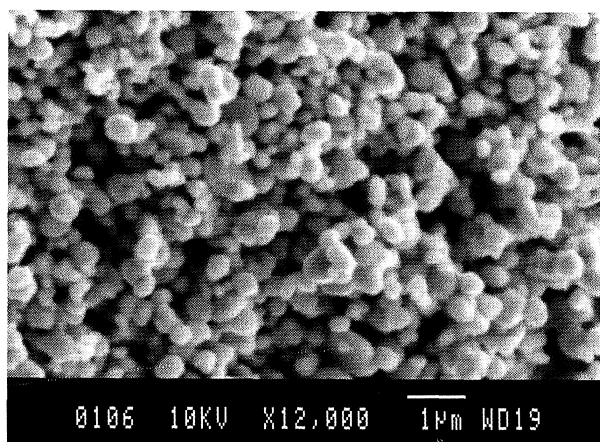


Figura 4. Detalle de una partícula de de plata obtenida por MEB.

Figure 4. Detail of a silver particle obtained by SEM.

372

agregados formados por partículas esferoidales inferiores a 1 µm.

Por difracción de rayos X se confirmó la obtención de un precipitado de plata metálica. El proceso de precipitación de plata es, pues, factible desde el punto de vista cinético, obteniéndose cristales de plata de alta pureza (MEB-EDS). Un proceso de redisolución de plata se presentó a tiempos superiores a 60 min (Fig. 2); en 24 h, la precipitación de plata disminuyó hasta una conversión de 0,78. Esta redisolución se atribuye a una reacción que transcurre en paralelo a la de precipitación de plata: la oxidación del ditionito por el oxígeno soluble en el sistema. La desaparición de ditionito, parte por la reacción de precipitación y parte por la oxidación, conduce a la redisolución de plata en el sistema $O_2/S_2O_3^{2-}$. En una aplicación industrial del proceso de precipitación de plata con ditionito, ésta, debe retirarse del sistema de reacción en un tiempo de, entre 30 y 60 min después del inicio de la reacción de precipitación.

3.2.2. Estequiometría de la reacción

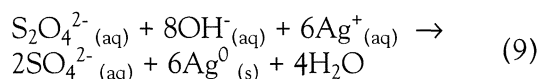
Para determinar la estequiometría de la reacción se realizaron experimentos en idénticas condiciones en presencia de Ag^+ y en presencia de $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. Las condiciones experimentales fueron^[15]:

	$Na_2S_2O_4$	$[Ag^+] / [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]_0$	
Exp.2	0,049M	—	1000 ppm
	pH	rpm	T
	6	400 min ⁻¹	25 °C
Exp.3	0,049M	1000 ppm	—
	pH	rpm	T
	6	400 min ⁻¹	25 °C

En el primer experimento, 1 ml de ditionito sódico se adicionó a un vial conteniendo 15 ml de la solución de $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. La precipitación de plata tuvo lugar consumiendo todo el ditionito presente. El exceso de plata se cuantificó por EAA. La relación plata precipitada/ditionito se estimó en 0,0112 moles de plata precipitada / 0,0057 moles de ditionito, es decir, 2 moles de plata / mol de ditionito, lo que confirma la estequiometría de la reacción (7).

En el segundo experimento, una muestra de 1 ml de ditionito sódico se adicionó a un vial conteniendo 50 ml de la solución de plata. La plata

remanente se analizó por EAA, resultando una relación de 0,0341 moles de plata precipitada / 0,0057 moles de ditionito, es decir, una relación de 6 moles de plata / mol de ditionito, lo que confirma un cambio en la estequiometría del proceso de precipitación, en estas condiciones. La reacción resultante puede ser:



4. CONCLUSIONES

- El proceso de la precipitación de plata contenida en efluentes base tiosulfato está favorecido desde el punto de vista termodinámico; los ensayos realizados confirman que el proceso es, asimismo, factible desde el punto de vista cinético.
- Durante la precipitación de plata se detectaron tres etapas: un período de nucleación del precipitado, una zona de precipitación progresiva y una zona de estabilización a conversión aproximadamente unidad. La precipitación se completó en 30 min. El precipitado consiste en agregados formados por partículas esféricas de tamaño inferior a 1 μm . Por difracción de rayos X se confirma que el producto obtenido es plata metálica.
- Para tiempos superiores a 60 min y, en las condiciones experimentales utilizadas, se produjo una redisolución parcial de la plata precipitada. Esta redisolución se atribuye a una oxidación parcial del ditionito durante la precipitación por acción del oxígeno disuelto; la desaparición del ditionito invierte el proceso de precipitación, produciéndose la redisolución citada.
- Durante la precipitación de plata con ditionito de sodio en medio tiosulfato, el ditionito se oxida a sulfito, de forma que, cada mol de reductor precipita dos moles de plata. En ausencia de tiosulfatos, el ditionito se oxida a sulfato; en estas condiciones, cada mol de reductor precipita seis moles de plata.

- La utilización de ditionito de sodio como agente precipitante de plata permite alcanzar una precipitación, prácticamente total, del metal, dejando contenidos inferiores a 1 ppm en el efluente final.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la subvención concedida a través del Plan Nacional PPQ 2001-3524 que ha permitido financiar una parte de este trabajo. I. Rivera desea agradecer, asimismo, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, de México y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo de México el apoyo brindado para realizar la tesis doctoral en este tema.

REFERENCIAS

- [1] O. HERREROS, G. FUENTES, R. QUIROZ Y J. VIÑALS, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 90-98.
- [2] D.E. KRIMBOUGH, P.W. WONG Y J. KIM, *J. Solid Waste Tech. Man.* 23 (1996) 197-207.
- [3] T. ISHIKAWA, Pat. JP 09034090 A2, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Japan, 1997.
- [4] A.A. TARASOVA, I.B. SEROVA Y Y.A. LEIKIN, *Zh. Prikl. Khim.* 67 (1994) 958-962.
- [5] F.J. ALGUACIL, A.G. COEDO, T. DORADO E I. PADILLA, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 306-311.
- [6] F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 348-352.
- [7] J. ZHAO, Z. WU Y J. CHEN, *Sep. Sci. Tech.* 34 (1999) 2.061-2.068.
- [8] F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 205-209.
- [9] F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 263-269.
- [10] B.T. BOOKER, US Patent 5,085,836, 1992.
- [11] A.V. KRAVCHENKO, V.D. VARSKIJ Y A.F. KUBLANOVSKIJ, *Z. Prikl. Khim.* 3 (1999) 447-450.
- [12] N. SATHAIYAN, P. ADAIKKALAM Y K.V. VENKATESWARAN, *Trans. Indian Inst. Met.* 51 (1998) 393-398.
- [13] ULLMAN'S, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. W. Gerhartz, Alemania, 2003.
- [14] L.B. FRIAR Y K.M. SMITH, US Patent 4,279,644, 1981.
- [15] I. RIVERA, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona,