

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**“RECUPERACIÓN DE PLATA DE LÍQUIDOS DE
LIXIVIACIÓN PROVENIENTES DE PANTALLA DE
TELEVISIÓN DE PLASMA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q.I. CESAR IVAN ZAPIAIN COBOS

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 084
Tijuana, B. C., a 20 de noviembre de 2012

C. Cesar Iván Zapiain Cobos
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por los C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo y MC. Gustavo Enrique Camargo Negrete

Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente, referido al tema "RECUPERACIÓN DE PLATA DE LÍQUIDOS DE LIXIVIACIÓN PROVENIENTES DE PANTALLA DE TELEVISIÓN DE PLASMA"

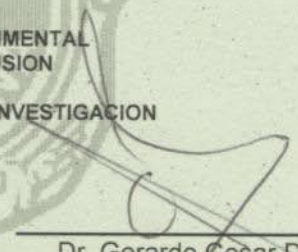
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

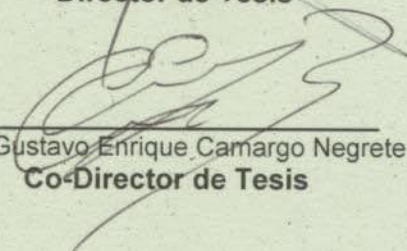
- I.- RESUMEN
- II.- INTRODUCCION
- III.- HIPOTESIS
- IV.- JUSTIFICACION
- V.- OBJETIVOS
- VI.- METAS
- VII.- IMPACTOS
- VIII.- ANTECEDENTES
- IX.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- X.- RESULTADOS Y DISCUSION
- XI.- CONCLUSIONES
- XII.- FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION
- XIII.- BIBLIOGRAFIA

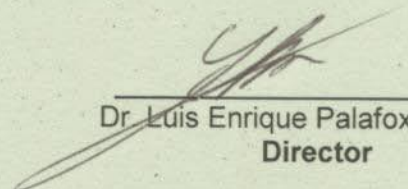

Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis


M.C. Gustavo Enrique Camargo Negrete
Co-Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

DEDICATORIA

A mis hijos Luis Enrique, Kathia Alejandra, José Ivan, Lesley Abigail

Pues fueron mi principal motivación e inspiración para lograr esta meta.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente todo el gran apoyo recibido por parte de mi director de tesis, Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo, por poder haber logrado el desarrollo del presente trabajo, brindarme sus grandes conocimientos, dedicarme parte de su valioso tiempo y por brindarme la oportunidad de comenzar mi vida como investigador en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.

A mi codirector de tesis M.C. Gustavo Enrique Camargo Negrete por su invaluable apoyo brindado para la conclusión del presente proyecto y sus constantes asesorías y compartimiento de su tiempo.

A la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán por el soporte de la realización de los estudios de electrodeposición, realizados en el Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto de Investigaciones Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana Baja California.

A los doctores que integran al subcomité de Medio Ambiente del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al personal de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, por la realización de la investigación en las instalaciones.

Finalmente, agradezco el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y de la Universidad Autónoma de Baja California para que la realización de la investigación fuera posible.

INDICE

DEDICATORIA	i
INDICE	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ABREVIATURAS	xi
RESUMEN	xiii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Antecedentes de estudios e investigaciones de recuperación de metales.	4
2.2 Funcionamiento de las pantallas de plasma	24
2.3 Formación de la imagen en una pantalla de plasma:	27
2.4 Fabricación de una pantalla de plasma:	28
2.5 Estructura básica de una pantalla de plasma:.....	33
2.6 Descripción de la estructura básica de una pantalla de plasma:	34
2.7 Situación del mercado	36
III. HIPÓTESIS	37
IV. JUSTIFICACIÓN	37
V. OBJETIVOS.....	38
5.1 Objetivo general	38
5.2 Objetivos específicos	38
VI. METAS	39
VII. IMPACTOS	40

7.1 Científico y Tecnológico.....	40
7.2 Ambiental y Socioeconómico.....	41
VIII. MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
8.1 Materiales	43
8.1.1 Equipos y Reactivos para obtención de muestra.....	43
8.1.2 Equipos y Reactivos para las reacciones de precipitación, Marchas Analíticas.	44
8.1.2.1 Prueba de identificación de Plomo Pb^{+2}	44
8.1.2.2 Prueba de identificación de Mercurio Hg_2^{+2}	45
8.1.2.3 Prueba de identificación de Plata Ag^+	45
8.1.2.4 Prueba de identificación de Bismuto Bi^{+3}	45
8.1.2.5 Prueba de identificación de Estroncio Sr^{+2} , Bario Ba^{+2} y Calcio Ca^{+2}	46
8.1.3 Equipo para el Análisis químico cuantitativo de la muestra.....	48
8.1.4 Equipos y materiales usados para la electrodeposición.....	49
8.1.4.1 Electrodo de Trabajo.	49
8.1.4.2 Electrodo de Referencia.	49
8.1.4.3 Contraelectrodo.	50
8.1.4.4 Voltametría Cíclica.....	51
8.1.4.5 Electrodeposiciones de la plata.	51
8.2 Métodos	52
8.2.1 Reacciones de Precipitación.....	52
8.2.2 Marchas Analíticas	53
8.2.3 Espectroscopía atómica de rayos X.....	55

8.2.3.1 Fluorescencia de rayos X.....	58
8.2.3.2 Espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X Siemens SRS 3000 :	60
8.2.3.3 Tipos de fluorómetros de rayos X.....	61
8.2.3.4 Análisis cuantitativo por WDFRX.....	62
8.2.3.5 Aplicaciones.....	62
8.2.3.6 Algunas aplicaciones cuantitativas de fluorescencia de rayos X.....	64
8.2.3.7 Ventajas y desventajas de los métodos de fluorescencia por rayos X	66
8.2.4 Voltametría	68
8.2.4.1 Voltametría Cíclica.....	69
8.2.4.2 Relación entre los potenciales correspondientes a los máximos de corriente para un proceso reversible.....	71
8.2.4.3 Corriente que pasa por el electrodo a medida que se modifica el potencial .	72
8.2.4.4 Respuesta a la corriente al potencial aplicado.....	74
8.2.4.5 energías del nivel de Fermi y las orbitales fronteras.....	75
8.2.4.6 Equipo es necesario para los experimentos de voltametría	76
IX. RESULTADOS Y DISCUSIONES	79
9.1 Métodos Analíticos.....	79
9.1.1 Prueba de identificación del Plomo Pb^{+2}	79
9.1.2 Prueba de identificación del Mercurio Hg_2^{+2}	80
9.1.3 Prueba de identificación de la Plata Ag^+	80
9.1.4 Prueba de identificación del Bismuto Bi^{+3}	81
9.1.5 Prueba de identificación del Estroncio Sr^{+2} , Bario Ba^{+2} y Calcio Ca^{+2}	82

9.1.6 Prueba de identificación del Bismuto Cr^{+3}	83
9.1.9 Resultados del análisis químico cuantitativo de las muestras de vidrio de PDP85	
9.2 Métodos Electroquímicos.	87
9.2.1 Voltametría cíclica	87
XII. BIBLIOGRAFÍA	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de celdas.....	24
Figura 2. Componentes de una pantalla CRT y su explicación.....	25
Figura 3. Componentes de una pantalla de plasma.....	26
Figura 4. Formación de imagen en una pantalla de plasma.....	28
Figura 5. Pantalla de plasma.....	29
Figura 6. Unión de pantalla frontal y trasera de una pantalla de plasma.....	29
Figura 7. Composición interna de un pantalla de plasma (parte media entre el vidrio de panel frontal y trasero)	30
Figura 8. Descripción grafica de la formación del plasma.....	31
Figura 9. Fotografía de un panel de pantalla de plasma de 42 pulgadas.....	32
Figura 10. Distribución de la capa de pantalla de plasma.....	33
Figura 11. Fase uno de la fluorescencia de rayos X.....	58
Figura 12. Fase dos de la fluorescencia de rayos X	59
Figura 13. Fase tres de la fluorescencia de rayos X.....	59
Figura 14. Fase final de la fluorescencia de rayos X	60
Figura 15. Potencial -200 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	90
Figura 16. Potencial -250 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	90
Figura 17. Potencial -300 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	91
Figura 18. Potencial -350 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	91
Figura 19. Potencial -450 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	92

Figura 20. Potencial -500 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	92
Figura 21. Potencial -550 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N	93
Figura 22. Imagen de área superficial del electrodo de grafito sin electrodeposición.	95
Figura 23. Imagen bajo luz normal y polarizada de área superficial del electrodo de grafito después de electrodeposición en solución al 1 %.	95
Figura 24. Imagen bajo luz polarizada del electrodo de grafito antes y después de la electrodeposición en solución diluida al 20%.....	96
Figura 25. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/20 minutos en concentración al 20 %.....	97
Figura 26. Imagen bajo luz polarizada y normal del electrodo de grafito antes y después de la electrodeposición en solución diluida al 10%.....	98
Figura 27. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/20 minutos en concentración al 10 %.....	99
Figura 28. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada	100
Figura 29. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/15 minutos en concentración al 10 %.....	101
Figura 30. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/10 minutos en concentración al 10 %.....	103
Figura 31. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 200 mV/20 minutos en concentración al 10 %.....	104
Figura 32. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 200 mV/10 minutos en concentración al 10 %.	106

Figura 33. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 200 mV/5 minutos en concentración al 10 %.....	107
---	-----

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Resumen Prueba y Resultados Marchas Analíticas	86
Cuadro 2. Análisis semi cuantitativo con un espectrómetro secuencial de FRX, Siemens SRS 3000.....	86
Cuadro 3. Barridos voltampometricos a diferentes potenciales	89

ABREVIATURAS

PDP	Pantallas de Plasma (Plasma Display Panel)
EPA	Agencia de Protección Ambiental
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
pH	Potencial de Hidrogeno
°C	Grados Celsius
FRX	Fluorescencia de Rayos X
Cm	Centímetros
Mm	Milímetros
cm ²	Centímetro Cuadrado
g/L	Gramos Sobre Litro
mA	Mili Amperes
Min	Minuto
M	Molar (moles sobre litros)
A/m ²	Amperes Sobre Metros Cuadrados
Ppm	Partes por Millon (miligramos sobre litro)
UV	Rayos Ultravioletas
CRT	Tubo de Rayos Catódicos (Cathode Ray Tube)
LCD	Pantallas de Cristal Líquido (Liquid Cristal Display)
WDXRF	Fluorescencia de Rayos X por Longitud de Onda Dispersiva
EDXRF	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

Eo	Potencial Inicial
Ea	Potencial de Corte Anódico
Ec	Potencial de Corte Catódico
Ipa	Corriente de Pico Anódico
Ipc	Corriente de Pico Catódico
mV	Mili Volts
mV/s	Mili Volts por Segundo
RPM	Revoluciones por Minuto
MEB	Micrografías Electrónicas de Barrido

RESUMEN

El uso de productos electrónicos ha crecido sustancialmente durante las últimas dos décadas, cambiando la forma y la velocidad en que nos comunicamos y cómo obtener información y entretenimiento.

Este crecimiento trae consigo el incremento de generación de residuos que por su composición son de riesgo para el medio ambiente, como el vidrio residual de las pantallas planas de los televisores de plasma cuya disposición final actualmente es confinamiento directo sin obtener un valor agregado.

Un proyecto de investigación realizado anteriormente se logro la recuperación del vidrio de televisiones de plasma, mediante la remoción de los metales que componen las capas de los recubrimientos de la pantalla utilizando sustancias ácidas en la cual quedaron los metales removidos.

Este proyecto dejo como futura línea de investigación la recuperación de elementos de valor económico mediante la extracción selectiva de los metales de las soluciones corrosivas residuales.

En la presente investigación se buscaron metodologías para la remoción de los metales presentes en la solución y la recuperación de la plata.

Identificación mediante métodos de precipitación usando como metodología las marchas analíticas.

Para poder lograr la extracción electroquímica de la plata, inicialmente se utilizo el método electroquímico de voltametría cíclica con el propósito de determinarse los

potenciales de oxidación y reducción; diseñando una celda de trabajo usando como electrodo de trabajo varillas de grafito, electrodo de AgCl/KNO₃ (electrodo de plata sumergido en una disolución de KNO₃ saturada de AgCl), un contraelectrodo de alambre compuesto de platino como electrodo de referencia.

La muestra fue diluida por presentar pH ácido de la procedencia de la remoción con agua regia (dilución 9:1 / 90% de agua: 10% líquido de lixiviación).

Diseñada la celda de trabajo se llevaron a cabo las voltametrías con un potenciostato, realizando barridos voltamperométricos a diferentes potenciales como se muestran en Cuadro 3.

Para la búsqueda del potencial de trabajo fue necesario la agregación de AgNO₃ 1N, obteniendo como datos un potencial de trabajo para la electrodeposición de la plata de 200 a 250 mV con una corriente de aproximadamente 0.7 amperes.

Las voltamperogramas (gráficas) obtenidas son discutidos en el presente trabajo.

Con el potencial de trabajo en el proceso de voltametría cíclica, se realizaron las electrodeposiciones de la plata utilizando la técnica de Cronoamperometría, usando un potenciostato y el diseño de una celda con tres electrodos compuesta de un electrodo de trabajo (varilla de grafito), un electrodo de referencia (AgCl/KNO₃) y un contraelectrodo (alambre de platino).

Las electrodeposiciones de la plata fueron observadas en un Microscopio Óptico, las imágenes de las electrodeposiciones de plata obtenidas en este proceso a diferentes concentraciones y tiempos son discutidos en la presente investigación.

I. INTRODUCCIÓN

El mercado de las pantallas de televisores se está viendo invadido por nuevas tecnologías, actualmente la gran mayoría de los equipos de televisión que se fabrican a nivel mundial son con pantalla plana.

El re-uso de residuos de equipo eléctrico y electrónico también llamado e-residuos (e-waste) y/o desechos electrónicos, han generando sobre el mundo un gran interés¹.

Considerando que el equipo eléctrico y electrónico es un residuo peligroso que ha crecido rápidamente, los gobiernos occidentales han revisado directivas que involucra el manejo de sus residuos y su re-uso para asegurar una seguridad medioambiental^{2,3}.

Por ejemplo los desechos electrónicos en la Unión europea representan aproximadamente 7.5 millones de toneladas cada año.

Como una consecuencia, los monitores de computadoras y la TELEVISION representa aproximadamente 80% de la pérdida electrónica total⁴.

De acuerdo con la Asociación Electrónica del Consumidor de los Estados Unidos, los estadounidenses son dueños de aproximadamente 24 productos electrónicos por hogar⁵.

¹ (Yot & Méar, 2011)

² (United States Environmental Protection Agency, 2012)

³ (United States Government Accountability Office, 2012)

⁴ (Andreola, Barbieri, Corradi, Lancellotti, Falcone, & Hreglich, 2005)

México debe estar muy atento a esta problemática debido a que, después de Brasil, es el segundo productor más importante de aparatos electrónicos en América Latina.

El diagnóstico sobre la generación de desechos electrónicos afirma que México genera 150 mil toneladas de desechos cada año⁶.

En relación con la durabilidad o vida útil de los televisores y las toneladas de residuos contabilizadas en los últimos años, se estima que en cinco años la cantidad de residuos se duplicara o triplicara⁷.

Estudios recientes suponen que la vida útil de los televisores es de 10 años, aunado a que en algunos hogares cuentan con más de un aparato televisor.

Actualmente el vidrio residual proveniente de las pantallas planas de plasma (PDP) se produce en una gran cantidad los cuales son enviados a disposición por confinamiento directo sin reciclarse o reutilizarse.

Dentro de los compromisos ambientales a nivel mundial, se encuentran el aumento de la valoración de los residuos que se generan.

Según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos, entre 2003 y 2005, alrededor del 80 al 85% de los residuos peligrosos electrónicos terminaron en los sitios de disposición final de confinamiento directo dentro de los Estados Unidos⁸.

⁵ (EPA), 2007)

⁶ (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2011)

⁷ (Román & Aguilar, 2002)

⁸ (Kahhat, Kim, Xu, Allenby, Williams, & Zhang, 2008)

Durante el 2009 en la empresa SAMSUNG SDI México se generaron un total de 265,769 kg y hasta Noviembre del 2010 se generaron un total de 442,495 kg 60% más⁹. Esta situación favorece a la contaminación debido a la baja tasa de degradación de los metales pesados.

El problema de toxicidad radica en la composición de las pantallas. Para las empresas es conveniente disponer de sus residuos con los costos mínimos posibles o tener un ingreso por su aprovechamiento al reutilizarse, reciclarse y/o venderse.

Mediante un proyecto de investigación realizado anteriormente se logro la recuperación del vidrio de televisiones de plasma¹⁰.

La remoción se llevo a cabo utilizando sustancias ácidas en la cual quedaron los metales removidos, por lo que durante esta investigación se buscará analizar los tipos de metales existentes en la solución residual, así como la recuperación de la plata presentes en la solución.

La demanda mundial actual de los consumidores de equipos de audio y video para tener pantallas con mejor calidad en imagen ocasiona que las grandes compañías en este ramo realicen nuevos diseños para producir televisores de pantallas planas con una tecnología necesaria para cumplir con este propósito; no obstante, toda esta tecnología genera residuos peligrosos compuestos de metales pesados difícilmente recuperables.

⁹ (Samsung Economic Research Institute, 2009)

¹⁰ (Camargo-Negrete, 2009)

II. ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes de estudios e investigaciones de recuperación de metales.

La conciencia por la preservación del medio ambiente ha adquirido gran fuerza en diversas naciones, temas como la generación de enormes cantidades de residuos peligrosos por no poder ser recuperables un potencial económico de enormes gastos por su disposición y un fuerte impacto negativo al medio ambiente.

Metales preciosos de gran valor en el mercado como la plata son algunos de los elementos metálicos presentes en residuos peligrosos provenientes de equipos y materiales electrónicos.

La problemática radica en que muchas de las técnicas utilizadas para aprovechar estos residuos son caras y en muchas de las ocasiones no es redituable económicamente hacerlo.

Es por ello que en la actualidad existen diversos métodos que han sido utilizados para tratar este tipo de desechos, siendo los métodos usados más comunes los métodos químicos y los métodos electroquímicos como una solución a esta problemática.

Trabajos de recuperación de metales de valor consideran que los métodos electroquímicos son los más convenientes a usar por el bajo costo de inversión para la recuperación de los metales^{11,12}.

Diversos estudios que han abordado la problemática de la contaminación por la poca recuperación de los metales provenientes de equipos electrónicos, así como la problemática de la recuperación de plata de los residuos peligrosos generados en aplicaciones fotográficas y radiográficas, han mostrado que algunas soluciones como la utilización de 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 que se lleve a cabo una buena electrodeposición de la plata^{13,14}.

Existe un trabajo de electrorecuperación de plata contenida en los desechos sólidos de la industria fotográfica como son las placas radiográficas, usando métodos electroquímicos voltamperométricos y cronopotenciométricos a diferentes corrientes y velocidades de flujo, usando un electrodo de titanio, con la finalidad de llevar a cabo la electrorecuperación de plata sobre la superficie del titanio en condiciones energéticas¹⁵.

¹¹ (Guenter, 1981)

¹² (Eastman Kodac Company, 2011)

¹³ (Ramírez Ortega, 2005)

¹⁴ (Reyes, Ramírez, & Veloz, 2007)

¹⁵ (Reyes, Ramírez, & Veloz, Electrorecuperación de Ag⁺ sobre Ti en un reactor electroquímico filtro prensa., 2010)

Chen y Yu, 2000; Chen et al, realizaron estudio de investigación de remoción de plata y cobre proveniente de aguas residuales mediante un método de reducción utilizando la hidracina como agente reductor.

Para la recuperación de los metales fueron considerados factores que controlan el proceso de reducción, tales como el pH, la concentración de metales, la demanda de oxígeno, así como la presencia de ácido húmicos.

La recuperación de los iones metálicos fue mayor a $\text{pH} > 11$, por lo que se concluye que el pH fue el factor más importante sobre el proceso de recuperación¹⁶.

Otro antecedente que se tiene de sobre la recuperación de metales preciosos por un método de deposición electroquímica se estableció a mediados de la década de 1980; se observó una tendencia al uso de este tipo de método, por la remoción para la recuperación de oro de los chips de computadora debido a su flexibilidad, la facilidad y el bajo costo mediante el uso de agua regia para lograr una lixiviación fue seleccionada por Sheng y Etsell P.P.

En el estudio de Sheng, la lixiviación del oro constaba de tres etapas. Durante la etapa uno los chips de las placas de circuito impreso eran tratados con ácido nítrico para logara la lixiviación.

La segunda etapa fue usar agua regia, para finalmente en la tercera etapa con la aplicación de temperatura se lograba la remoción del oro¹⁷.

¹⁶ (Chen & Lim, 2002)

¹⁷ (Sheng & Etsell, 2007)

Quinet et al, llevaron a cabo su modelo a escala de extracción un estudio sobre la aplicabilidad de la hidrometalúrgica, económicamente viable, mediante rutas de procesamiento para recuperar metales preciosos de residuos provenientes de los teléfonos móviles. El material de partida contenía 27,37% cobre, 0,52% plata, 0,06% de oro y 0,04% de paladio. Este material fue triturado en un molino de corte, y la materia triturada se separó en cuatro grupos con tamaño de partícula; La porción de tamaño más pequeño fue tratado por una serie de rutas de procesamiento hidrometalúrgicos, tales como lixiviación con ácido sulfúrico, lixiviación con cloruro, la lixiviación tiourea, lixiviación con cianuro, cementación, precipitación, intercambio iónico, y la adsorción con carbón activado. El diagrama de flujo propuesto por Quinet et al se pudo recuperar 93% de la plata, 95% del oro y 99% del paladio¹⁸.

Chmielewski et al trabajaron en un proceso de recuperación del oro de los residuos sólidos generados en la electrónica y la industria de la joyería; el proceso hidrometalúrgico consta de los siguientes pasos¹⁹:

- a) Carbonización y el tostado de los residuos a baja temperatura
- b) Lixiviación con solución de ácido nítrico para remover los metales plata y otros
- c) Lixiviación con agua regia
- d) Extracción selectiva del oro con el disolvente dietil malonato

¹⁸ (Quinet, Proost, & Van Lierde, 2005)

¹⁹ (Chmielewski, Urbtiski, & Migdal, 1996)

e) Separación de oro metálico de la fase orgánica por reducción.

Existe una investigación china realizada por Zhou et al en la que se describe un proceso para la recuperación de metales preciosos (Ag, Au, Pd) provenientes de residuos electrónicos contenidos en plástico. Los residuos son tratados a temperaturas entre 400 a 500°C para quemar los plásticos, posteriormente los residuos de metal se tratan con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico a una temperatura de 90°C para disolver los metales.

Después de una filtración, el residuo se lixivia con ácido nítrico a una temperatura de 60°C para disolver la plata. Finalmente se utiliza ácido clorhídrico y clorato de sodio para la lixiviación de oro y paladio²⁰.

Kogan patentó una técnica hidrometalúrgica para la recuperación de metales preciosos provenientes de los residuos de los equipos electrónicos. En esta técnica se usa una solución que contiene ácido clorhídrico y cloruro de magnesio durante 3 horas a temperatura de 80 a 95°C obteniendo la extracción en la solución el aluminio, estaño, plomo y zinc. Para recuperar el cobre, el residuo sólido se trató con una solución de ácido sulfhídrico y cloruro de magnesio durante 2.5 horas a una temperatura de 80°C²¹.

Veit et al publicaron una investigación de recuperación del cobre a partir de residuos de placas electrónicas. En el proceso de electrorrecuperación, dos soluciones diferentes se utilizaron para la recuperación de cobre: agua regia y

²⁰ (Zhou, Zheng, & Tie, 2005)

²¹ (Kogan, 2006)

ácido sulfúrico. Se demostró que el contenido de cobre en solución decayó rápidamente en todas las pruebas. Para las muestras disueltas con ácido sulfúrico, esta disminución se produjo en un intervalo de tiempo menor que para las muestras disueltas con agua regia. Este fenómeno fue explicado por la presencia del ion nitrato (NO_3^-) en agua regia que puede actuar como un agente oxidante, disminuyendo la eficacia del tratamiento de electrodeposición²².

La recuperación de cobre, plomo y estaño a partir de residuos de tarjetas electrónicas se ha conseguido por Mecucci y Scotts utilizando una combinación de lixiviación, electroquímico de intercambio iónico y electrodeposición. Con la aplicación de una solución de ácido nítrico para el proceso de separación lograron la precipitación para la extracción selectiva de cobre y plomo; la precipitación de estaño con ácido metaestánico. Finalmente los metales lixiviados fueron removidos por el método de electrodeposición²³.

Investigadores coreanos trabajaron en la recuperación de metales valiosos como el níquel, cobre, estaño y plomo a partir de residuos de placas electrónicas, utilizando métodos de extracción con disolventes, precipitación, electrodeposición y cementación; utilizado ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico para la lixiviación de los metales con la aplicación de temperatura^{24,25}.

Macucci y Scott, reportaron recuperaciones de metales base cobre, plomo y estaño, presentes en desechos electrónicos utilizando técnicas de lixiviación ácida

²² (Veit, Bernardes, & Ferreira, 2006)

²³ (Mecucci & Scott, 2002)

²⁴ (Kim, Lee, & Kim, 2007)

²⁵ (Lee, Ahn, & Ahn, 2003)

y electroquímicas. Los investigadores ponen de manifiesto la reducción de tamaño de los residuos de los desechos de tarjetas electrónicas impresas, como factor preponderante para el logro de la lixiviación de los metales base; en cuanto a la electrodeposición, los autores concluyen que las recuperaciones de cobre y plomo dependen del pH²⁶.

Honorio Oliveros Gómez, recuperaron metales preciosos de oro, plata y grupo del platino (platino, paladio, iridio y rodio), presentes en desechos electrónicos. En el cual se caracterizaron los materiales electrónicos mediante técnicas analíticas de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y absorción atómica, reduciendo el tamaño del material en dos etapas de molienda; se desarrollaron operaciones de separación magnética y electrostática; también fueron realizados lixivaciones para un componente electrónico en particular y de esta forma recuperar metales en solución²⁷.

Oishi llevó a cabo la investigación sobre la recuperación de cobre a partir de residuos de placas electrónicas mediante técnicas de hidrometalurgia. El proceso propuesto en la investigación consta de lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición²⁸.

Dario E. Chaverra A. realizó un trabajo de investigación en la recuperación de cobre metálico a partir de tarjetas electrónicas provenientes de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos en este caso de computadoras. El procesamiento

²⁶ (Mecucci & Scott, Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2002)

²⁷ (Oliveros Gómez, 2011)

²⁸ (Oishi, Koyama, Alam, Tanaka, & Lee, 2007)

completo consistió de una preparación, reducción de tamaño y clasificación, separación magnética y electrostática, lixiviación electroquímica y electrodeposición del cobre.

Para el proceso de lixiviación, el cobre fue lixiviado en una solución diluida de ácido sulfúrico, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Para el proceso de electrodeposición en esta investigación se utilizó como cátodo una placa de acero 304 y dos ánodos de plomo comercial.

La comprobación y caracterización se llevo a cabo mediante análisis químico, en donde muestras fueron disueltas en agua regia y el análisis de cobre se hizo por adsorción atómica, a lámina de cobre obtenida en el proceso de electrodeposición fue sometida a análisis de FRX²⁹.

L. A. Castro and A. H. Martins trabajaron en la extracción y recuperación del estaño y el cobre de residuos de placas electrónicas provenientes de computadoras obsoletas por medio de método de lixiviación y precipitación.

Los componentes de las tarjetas se cortaron en trozos pequeños, y se introduce en un molino, el polvo obtenido se lixivio con una solución de ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico. En esta investigación se concluye que el ácido clorhídrico y nítrico fueron los sistemas de lixiviación más adecuado para recuperar estaño y cobre (resultados mostrados en análisis de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X análisis); mientras que el porcentaje de estaño y el cobre

²⁹ (Chaverra Areas & restrepo Baena)

extraído de la lixiviación con el ácido sulfúrico fueron más bajos entre los sistemas de lixiviación³⁰.

Yu Xiao-hua et al, analizaron el comportamiento del arsénico en la recuperación electrolítica del Zinc con la adición de arsénico en una solución de ácido sulfúrico; la parte experimental se llevó a cabo en tres celdas electrolíticas utilizando como cátodo un electrodo de platino con un área de 1 cm², un electrodo de aleación de Pb-Ag fue utilizado como electrodo auxiliar, y un electrodo de calomelanos saturado fue utilizado como el electrodo de referencia³¹.

Un trabajo de remoción electroquímica de cadmio por A.J.B. Dutra et al en Rio de Janeiro Brasil en la región de la Bahía de Guanabara, proveniente de los efluentes de las industrias de galvanoplastia, así como plantas metalúrgicas, ubicadas en varias ciudades alrededor de la Bahía. La remoción del cadmio fue a partir de soluciones ácidas en celdas con sistemas rotativos utilizando un electrodo de carbono de un diámetro de 4 milímetros, un alambre de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos saturado³².

Otro trabajo dedicado a la reducción de impactos negativos al medio ambiente es el realizado por P. Fornari et al quienes trabajaron en la recuperación selectiva de cobre y níquel de los efluentes industriales de las industrias electrónica y galvánica. En este trabajo un enfoque alternativo es propuesto, en base a la

³⁰ (Castro & Martins, 2009)

³¹ (Xiao-hua, Gang, Rong-xing, Yong-gang, & Ying, 2010)

³² (Dutra, A., & P.P., 2000)

lixiviación y electro tratamientos; utilizando ácido sulfúrico en una concentración adecuada y aplicación de temperatura para la lixiviación de lodos industriales.

Usando una celda electrolítica, malla de platino como electrodo de trabajo y como electrodo de referencia un electrodo de platino calomelanos saturados. La reducción de cobre por electrodeposición se realiza en la solución de lixiviación ácida a aproximadamente pH 2.0 a 40°C. Para la deposición de níquel, un método alternativo, se propone utilizar complejo de níquel amoniacal a pH básico, a 40°C³³.

F.A. Lemos et al, trabajaron en la electro-obtención de cobre y oro, haciendo mediciones voltamperométricas para los ensayos electroquímicos; en este trabajo fue utilizado como electrodo de trabajo un disco de acero inoxidable giratorio, como contra electrodo un alambre de platino en forma de espiral y un calomelano saturado.

El electrolito se preparó a partir de grado analítico con cianuro de cobre, cianuro de sodio, hidróxido de sodio y oro. Antes de cada ensayo, el electrolito fue burbujeado en nitrógeno durante al menos 2 horas para evitar la influencia de oxígeno disuelto, a una temperatura de 25°C.

El sistema de electro-obtención fue constituido por un ánodo de titanio con cubierta con óxido de iridio, cátodo de espuma de níquel o un cátodo de carbono vítreo y una membrana catódica de intercambio. La función de la membrana es

³³ (Fornari & Abbruzzese, 1999)

evitar la oxidación anódica de los iones cianuro liberado durante la reducción catódica del cobre u oro³⁴.

En Brasil A.J.B. Dutra, et al, trabajaron en una celda electrolítica a escala de laboratorio para retirar el cobre de las descargas de aguas residuales de procesos de electro chapado, permitiendo su reutilización y disminuyendo la cantidad de lodos residuales.

En este trabajo se hicieron pruebas de voltametrías utilizando equipos potenciostato y galvanostato conectados a un microordenador con el software. El electrodo de trabajo utilizado fue un disco rotatorio de acero inoxidable, como contra electrodo se utilizó un alambre de platino y una saturada de calomelanos. El electrolito se preparó a partir de cianuro de cobre, cianuro de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio y un aditivo orgánico, Antes de cada ensayo, el electrolito fue burbujeado nitrógeno durante al menos 2 horas para evitar la influencia de oxígeno disuelto, a una temperatura entre 25°C y 50°C.

El sistema de electro-obtención mediante la remoción electrolítica de cobre se llevó a cabo en una célula acrílica con cinco ánodos de titanio y cuatro cátodos de acero inoxidable³⁵.

Huang Hui, trabajó en la electro-obtención de cobre mediante la adición de ion cobalto usando polianilina dopada y Pb-Ag como ánodos y un cátodo de acero inoxidable.

³⁴ (Lemos, Sobral, & Dutra, 2006)

³⁵ (Dutra, Rocha, & R., Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte, 2008)

Para analizar la influencia de la adición de ion cobalto fue utilizada la voltametría de barrido lineal.

La parte experimental de la electrodeposición se llevo a cabo en una celda de electrólisis con un cátodo de acero inoxidable (8, 5 y 0.2 cm), los ánodos de Pb-Ag utilizados fueron de la mismas dimensiones; con un espacio de 3 cm entre los electrodos. La electrodeposición se realizó durante 2 horas a una temperatura de 45°C utilizando una solución electrolítica que contiene 40 g/L de Cu^{2+} y 170 g/L de ácido sulfúrico. Después de la electrólisis, el cátodo se lavó con agua y acetona. La eficacia de la corriente fue calculado a partir de la masa de cobre obtenida por el cátodo³⁶.

Barbosa, et al trabajaron en la electrodeposición del oro con distintas soluciones de cianuro.

Este estudio tuvo como objetivo investigar el efecto de algunos parámetros en la electrodeposición directa de oro a partir de soluciones de cianuro y un estudio comparativo de dos tipos de electrodos tridimensionales. La eficacia de la corriente y el consumo de energía también se analizaron teniendo en cuenta que compiten tres reacciones catódicas: la deposición de oro, reducción de oxígeno disuelto y el desprendimiento de hidrógeno.

³⁶ (Hui, Ji-yu, & Zhong-cheng, 2010)

La deposición de oro se estudió en un electrodo de carbono vítreo de disco rotatorio; como contraelectrodo se uso un alambre de platino en forma de espiral y un electrodo de referencia de calomelanos saturado³⁷.

Masahiko Matsumiya y Haruaki Matsuura investigaron la movilidad interna para metales alcalinos, alcalinotérreos y algunas cantidades de tierras raras; revelaron la posibilidad de recuperarlos selectivamente por métodos electroquímicos como la electromigración y la electrodeposición.

En el método de electromigración, el ánodo fue hecho de una varilla de grafito superfina de un diámetro con 5 mm. El compartimiento catódico, que consiste en carbón vítreo de un diámetro de 3 mm fue conectado con la varilla de grafito con el aglutinante de cerámica para la protección contra la corrosión.

Los tubos de migración se hicieron del cristal de cuarzo; la parte superior del tubo de la migración tenía una salida de cloro gas. La parte inferior del tubo de la migración era lleno de polvo de alúmina para prevenir la convección de la masa fundida en el tubo de la migración.

Para el proceso de electrodeposición se utilizó como electrodo de referencia un alambre de platino, antes de los experimentos de electroquímica pre-electrólisis fueron llevados a cabo con un alambre de tungsteno de un diámetro de 1 mm a fin de eliminar impurezas y óxidos de metales. Como contra-electrodo se uso un crisol

³⁷ (Barbosa, Sobrala, & Dutra, 2001)

de grafito, como electrodos de trabajo se utilizaron tres tipos de electrodos líquidos (plomo, potasio, zinc)³⁸.

Hugo Marcelo Veita, et al trabajaron en la recuperación de cobre de residuos de tarjetas electrónicas por tratamiento mecánico y electrometalurgia.

En la primera etapa de este trabajo fue la preparación, trituración y la separación por tamaño mediante separación magnética y electrostática; mediante este proceso fue posible obtener una fracción concentrada en metales (principalmente Cu, Pb y Sn) y otra fracción que contiene polímeros y materiales cerámicos.

En la segunda etapa, la fracción se concentró en metales se disolvió con ácidos y para posteriormente recuperar los metales en especial el cobre por un proceso electroquímico.

Las pruebas de electrodeposición se llevaron a cabo por un potencióstato. La electrodeposición se hizo con dos soluciones (ácido sulfúrico al 20% y agua regia 20%).

La celda fue creada usando una placa de cobre como cátodo y una placa de platino como ánodo, la distancia entre electrodos fue de 4 cm; la electro-obtención se llevó a cabo a temperatura ambiente ($\pm 20^{\circ}\text{C}$) aplicando una corriente de 40 mA/cm^2 ; tres pruebas de electro diferente duración se evaluaron: 30, 60 y 120 min. Después de cada prueba la celda electroquímica fue reconstruida con solución nueva y nuevos electrodos.

³⁸ (Matsumiya & Matsuura, 2005)

Finalmente concluyen Hugo Marcelo Veita, et al.; que con las pruebas de electrodeposición, se puede observar que es posible para recuperar los metales por separado, especialmente de cobre; Así como el cobre, otros elementos metálicos (Sn y Pb, por ejemplo) puede ser recuperado por este método³⁹.

Oishi, et al.; examinaron y compararon los resultados del comportamiento de los elementos de impurezas durante un proceso de recuperación de cobre a partir de residuos de placas electrónicas usando amoníaco, sulfato de amonio y cloruro de amonio.

La lixiviación de placas se llevó a cabo por las soluciones que contienen cobre (II) complejos de amina como agente oxidante; el cobre se disuelve selectivamente pero la solución de lixiviación también contenía zinc, plomo y manganeso, además de cobre en mayor proporción; posteriormente la solución fue purificada por extracción usando disolventes (alquil sustituido 8-hidroxi-quinolina) que típicamente extrae mas del 95% de los elementos de impureza.

La selectividad en los procesos de lixiviación y purificación fue mayor en los sistemas de sulfato que en el sistema de cloruros. Finalmente, el cobre se recupera de la solución por electrodeposición de los sistemas de sulfato y cloruro respectivamente.

La solución purificada fue transferida a una celda electrolítica sin exposición al aire, y después se somete a electrodeposición en una celda separada por un intercambio en una membrana de intercambio de aniones, la solución de lixiviación

³⁹ (Veit, Moura Bernardes, Zoppas Ferreira, Soares Tenorio, & Malfatti, 2006)

antes de extracción con disolventes también se utilizó para electrodeposición para el propósito de comparación.

Debido a que el principal objetivo de este trabajo era estudiar la electrodeposición de impurezas en el electrodepositado de cobre, la solución de lixiviación se añadió sólo al compartimiento catódico, mientras que el compartimiento anódico se llena con el electrolito de fondo (amoníaco 5 M, sulfato de amonio 1 M o cloruro de amonio 4 M). Para la electrodeposición se utilizó como cátodo y ánodo placas de platino, como electrodo de referencia Ag/AgCl/3.33M KCl fueron conectados con el compartimiento del cátodo utilizando un puente salino. Un sistema electroquímico controló la corriente y midió el potencial del cátodo.

La electrodeposición se realizó bajo una condición galvanostático durante 22 horas a una densidad de corriente de 250 A/m^2 a temperatura ambiente. Esta densidad de corriente es similar o ligeramente mayor que el de la convencional a la electrodeposición del cobre a partir de ácido sulfúrico/cobre (II).

Oishi et al, con el fin de evitar la oxidación por el oxígeno, introduce a la celda electrolítica gas argón para desplazarlo antes y durante la electrodeposición.

Los resultados de la espectrometría de masas de descarga luminiscente de la electrodeposición del cobre reveló que el cobre electrodepositado contenida 24 y 1.1 ppm de impurezas en los sistemas de sulfato y cloruro, con el plomo como el elemento principal impureza en ambos sistemas, esto fue debido a la pureza del depósito de cobre del sistema de cloruro fue alta; este proceso de reciclaje del

cobre de los residuos tiene el potencial para recuperar cobre de alta pureza a partir de desechos con un bajo consumo de energía⁴⁰.

Kim, et al realizó un trabajo de investigación en la recuperación selectiva del oro de los residuos de las placas de los teléfonos móviles, mediante lixiviación por electro generados, utilizando aluminio como oxidante y su recuperación por un proceso de intercambio de ion. Los experimentos se llevaron a cabo por lixiviación mediante el empleo de reactor de lixiviación separado conectado con el compartimiento anódico de un generador de cloro gas; la lixiviación del oro aumentó con el aumento de la temperatura y la concentración inicial de cloro, y fue favorable, incluso a baja concentración de ácido, mientras que la lixiviación de cobre aumentó con el aumento de concentración de ácido y disminución de la temperatura. El trabajo se desarrollo en un proceso de lixiviación de dos etapas.

Durante la primera etapa, el cobre fue disuelto en su mayoría (97%) en 165 minutos a una temperatura de 25°C; la lixiviación fue en acido clorhídrico por electro generación de Cloro a una densidad de corriente de 714 A/m² junto con una recuperación menor de oro (5%).

En la segunda etapa el oro fue lixiviado (93%) a partir del residuo de la primera etapa por la electro generación de Cloro en Acido Clorhídrico.

La recuperación del oro del líquido de lixiviación por intercambio iónico utilizando una resina de intercambio ionic⁴¹.

⁴⁰ (Oishi, Koyama, Alam, Tanaka, & Lee, Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, 2007)

⁴¹ (Kim, Kim, Lee, & Pandey, 2011)

Chatelut et al trabajaron en una investigación electroquímica utilizando al zirconio como cátodo en la recuperación de la plata de las soluciones de fijación fotográficas; estas fueron estudiadas por voltametría cíclica. Un sistema de fluidez se ensayó para simular la electrólisis industrial y determinar la eficiencia de recuperación, la compactidad y pureza de la plata recuperada. Se estudió la influencia de la velocidad de flujo volumétrico y la deposición potencial. La electrodeposición de plata es posible con la aplicación de un potencial de 0.9 V entre el cátodo y un ánodo de grafito. Un 98% de la plata total se recuperó y la plata depositada fue muy fácil de retirar del electrodo.

En este trabajo se estudió por primera vez las propiedades electroquímicas de unas soluciones de fijación comercial mediante voltametría cíclica sobre electrodos de zirconio y plata. El mismo estudio fue realizado después de una adición de iones de plata utilizando electrodo circonio recién pulido y la eficiencia también se probó con un electrodo más oxidado de circonio. Finalmente una celda circulante de flujo y una solución fijadora gastada, disponible a partir de un laboratorio fotográfico, fueron utilizada para simular las condiciones industriales. Las condiciones experimentales fueron estudiadas con el fin de limitar la reducción de la solución de fijación y la contaminación de plata depositada.

Equipos para la voltametría cíclica y cronoamperometría fueron llevados a cabo usando un potencióstato de tres electrodos.

Las caracterizaciones de los depósitos se hicieron por microscopía electrónica de barrido de energía, espectroscopia dispersiva y difracción de rayos X.

Para estudios de voltametría, el electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo de disco rotatorio, varillas de plata y circonio fueron compradas con Aldrich EE.UU con un 99% de pureza; se incluyeron en una varilla de teflón, el área geométrica del electrodo fue 0.0314 cm^2 para la plata y 0.196 cm^2 para el circonio. Antes de cada experimento fueron pulidas cuidadosamente, luego fueron enjuagadas con agua destilada, se secó rápidamente e inmediatamente se inmerso en la solución bajo investigación.

El electrodo auxiliar fue un alambre de Platino y el electrodo de referencia fue calomelanos saturado, con un puente de sal llenó con 0.1 M de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4).

Para los experimentos realizados en la celda de flujo, el cátodo utilizado en este trabajo fue de 3.14 cm^2 de circonio, usado como recibidor, sin pulir, pero sólo fue limpiado con acetona; el ánodo usado fue una placa de grafito.

Durante los estudios preliminares, el electrodo de disco rotatorio fue elegido en lugar de un cilindro giratorio principalmente por tres razones:

- primero, sería difícil de reproducir estados de la superficie de pulido de un cilindro;
- en segundo lugar la recuperación de los depósitos era más fácil desde el disco;
- y la tercera, por las condiciones hidrodinámicas de disco giratorio se acercaban más a la obtenida en el sistema de flujo de circulante.

Chatelut et al concluye que a partir de estos experimentos parecía que el circonio fue un interesante material de cátodo para la electro-obtención de la plata de las soluciones de fijación; la capa de óxido natural, lejos de ser una desventaja, permitió que la plata se fije débilmente y por tanto, era fácilmente removido del electrodo.

Concluye también que el alto costo es un obstáculo para el uso de circonio, pero podría ser justificado por su gran resistencia a la corrosión, especialmente cuando los iones de cloruro o bromuro están presentes, como ocurre en solución fijadora gastado⁴².

La pantalla de plasma (PDP) fue inventada en 1964 en la Universidad de Illinois por Donald L. Bitzer, Gene Slottow y el estudiante Robert Wilson⁴³.

El PDP (Plasma Display Panele) es un dispositivo de display que utiliza el fenómeno de liberación de rayos ultravioleta (UV) de los gases cuando se aplica voltaje, las cuales al reaccionar con el fósforo produce los rayos visibles⁴⁴.

Un panel de PDP esta compuesta por millones de celdas, las cuales poseen fósforo y están entre 2 placas de vidrio en vacío y llenos de gases (xenon, neon, argon, helio), por las cuales atraviesan un par de electrodos horizontales y un electrodo vertical.

⁴² (Chatelut, Gobert, & Vittori, 2000)

⁴³ (Wikipedia, (Historia y Tecnología del Tv de Pantalla de Plasma, http://es.wikipedia.org/wiki/Pantalla_de_plasma)

⁴⁴ (TECHNOLOGY)

En la figura 1 se muestra gráficamente la composición de las celdas de una pantalla de plasma.

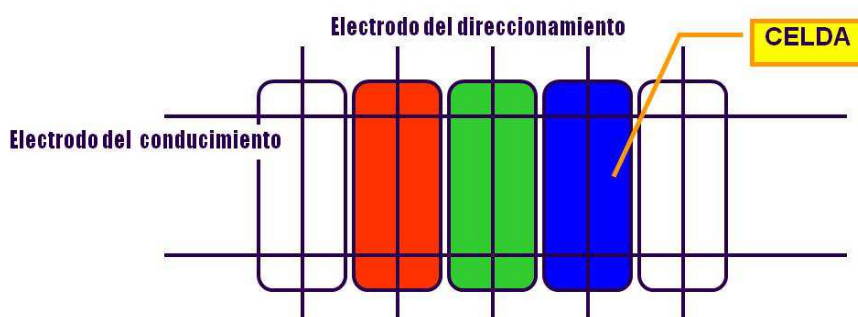


Figura 1. Representación de celdas.

El tiempo de vida de la última generación de pantallas de plasma está estimado en unas 100 000 horas (o 30 años a 8 horas de uso por día), éste es el tiempo de vida medio estimado para la pantalla, el momento en el que la imagen se ha degradado hasta la mitad de su brillo original.⁴⁵.

2.2 Funcionamiento de las pantallas de plasma

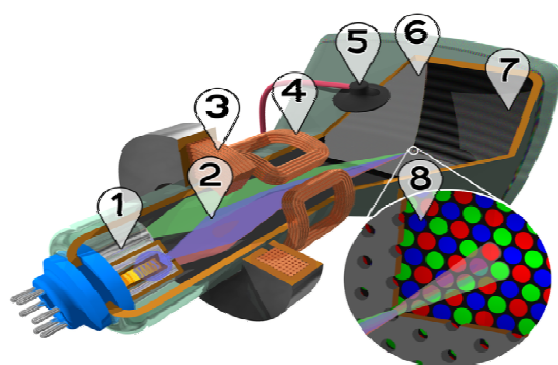
En los últimos años, las tradicionales pantallas CRT han venido siendo desplazadas como medios principales de visualización de datos arrojados por un computador.

Estos dispositivos han venido siendo reemplazados por pantallas de cristal líquido (LCD, Liquid Crystal Display) y pantallas de plasma (PDP, Plasma Display Panel); a continuación, se explicara brevemente el funcionamiento de este último dispositivo.

⁴⁵ (Samsung Economic Research Institute, 2009)

Para comprender el funcionamiento de esta nueva tecnología, cabe explicar el funcionamiento de las tradicionales pantallas CRT. El componente principal de estas pantallas es un tubo "evacuado" (vaciado de aire) que en su interior contiene una fuente de electrones y una pantalla fluorescente⁴⁶.

En la figura 2 se muestra el principio del funcionamiento de las pantallas de CRT.



1. Cañón de electrones (Cátodo).
2. Electrones disparados.
3. Solenoides de enfoque.
4. Solenoides de deflexión.
5. Ánodo.
6. Capas de separación para la presentación de la imagen en colores rojo, verde y azul.
7. Capa de fósforo.
8. Acercamiento a la capa de fósforo.

Figura 2. Componentes de una pantalla CRT y su explicación.

El cañón de electrones dispara una ráfaga de estos a través de los solenoides con el de enfoque y deflexión con el fin de golpear con estos a diferentes sectores de la pantalla. Cuando los electrones tocan diversos sectores de la pantalla, el fósforo tendrá una reacción de excitación mostrando un color visible para el usuario. Para lograr las combinaciones, la pantalla cuenta con 3 capas de fósforo que se reaccionan en diferentes frecuencias mostrando los colores rojo, verde y azul, cuya combinación muestra la imagen final visible para el usuario⁴⁷.

⁴⁶ (Rojas P.)

⁴⁷ (Romo, 2003)

A diferencia de las pantallas CRT, los monitores de plasma carecen de un cañón de electrones y de superficies de fósforo; en cambio, usan una combinación de gases neón y xenón para lograr la visualización de imágenes. Estos gases se encuentran encapsulados en pequeñas celdas con revestimiento de fósforo, para lograr la estimulación del gas. Cada una de estas celdas representa un píxel de la imagen.

En la Figura 3 se pueden apreciar los componentes de una pantalla de plasma, cada píxel esta definido por una tripleta de celdas.

En estas pantallas, el papel del cañón de electrones (cátodo) viene a ser representado por los electrodos direccionales que se encuentran tras cada fila de celdas, mientras que el papel del ánodo viene a ser representado por la fila de electrodos verticales⁴⁸.

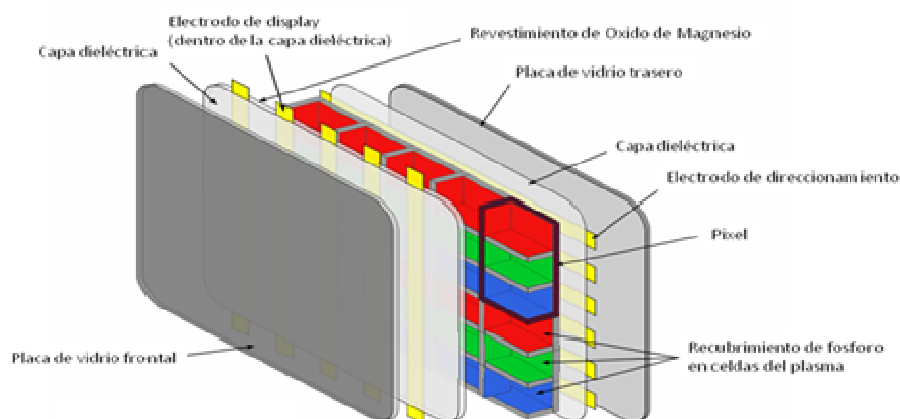


Figura 3. Componentes de una pantalla de plasma.

⁴⁸ (Cook & Das, 2003)

En estas pantallas, el papel del cañón de electrones (cátodo) viene a ser representado por los electrodos direccionales que se encuentran tras cada fila de celdas, mientras que el papel del ánodo viene a ser representado por la fila de electrodos verticales⁴⁹.

2.3 Formación de la imagen en una pantalla de plasma:

Los gases xenón y neón en un televisor de plasma están contenidos en cientos de miles de celdas diminutas entre dos pantallas de cristal.

Los electrodos también se encuentran entre los dos cristales, en la parte frontal y posterior de la celda.

Ciertos electrodos se ubican detrás de las celdas, a lo largo del panel de cristal trasero y otros electrodos, que están rodeados por un material aislante dieléctrico y cubierto por una capa protectora de óxido de magnesio, están ubicados en frente de la celda, a lo largo del panel de cristal frontal.

El circuito carga los electrodos que se cruzan en cada celda creando diferencia de voltaje entre la parte trasera y la frontal y provocan que el gas se ionice y forme el plasma.

Posteriormente los iones del gas corren hacia los electrodos donde colisionan emitiendo fotones⁵⁰.

⁴⁹ (Rojas Pinzon, 2008)

⁵⁰ (Technology, 2009)

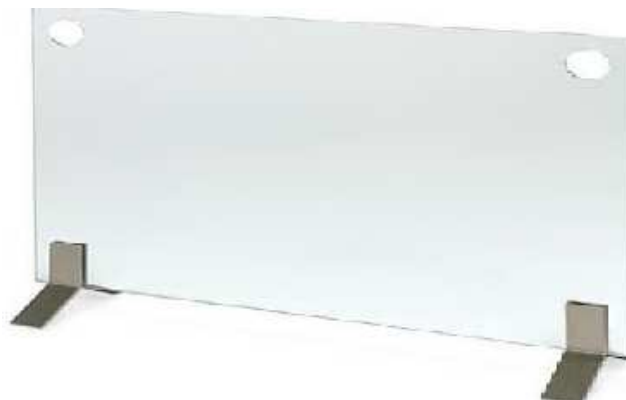


Figura 5. Pantalla de plasma.

2. Después de este proceso, se recurre a la unión de los 2 cristales en forma de sándwich, dejando un espacio libre a su vez entre estos 2 cristales.

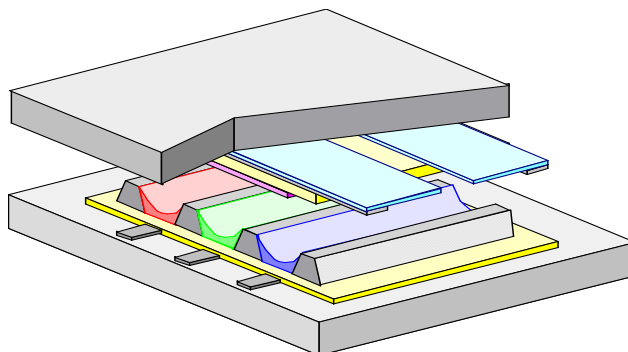


Figura 6. Unión de pantalla frontal y trasera de una pantalla de plasma.

3. Ahora, se procede a extraer el aire que pudiese quedar entre estas 2 capas, para posteriormente, con ayuda de un aditamento, se inyecta el Xenón y el Neón en el interior de la pantalla. Los gases xenón y neón en un televisor de plasma están contenidos en cientos de miles de celdas diminutas entre dos pantallas de cristal.

Los electrodos también se encuentran "emparedados" entre los dos cristales, en la parte frontal y posterior de las celdas.

Ciertos electrodos se ubican detrás de las celdas, a lo largo del panel de cristal trasero y otros electrodos, que están rodeados por un material aislante dieléctrico y cubierto por una capa protectora de óxido de magnesio, están ubicados en frente de la celda, a lo largo del panel de cristal frontal.

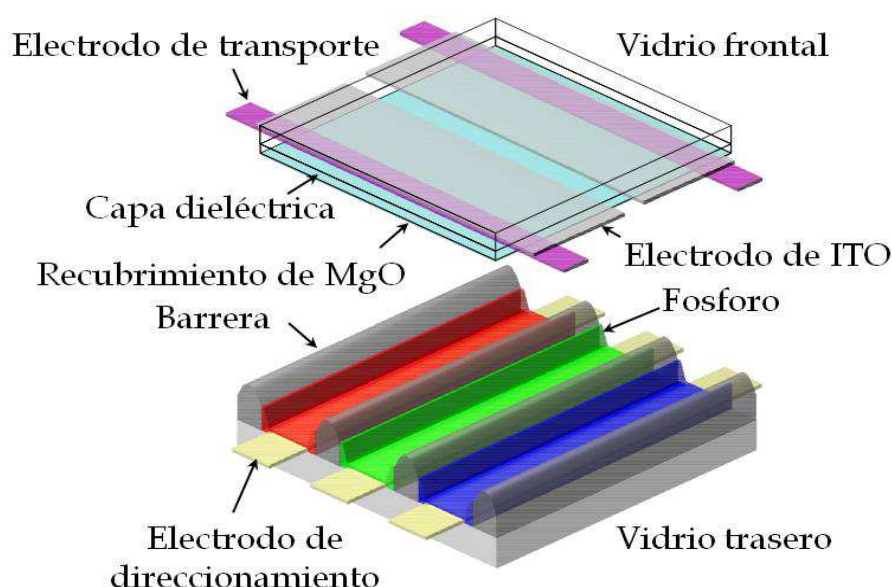


Figura 7. Composición interna de una pantalla de plasma (parte media entre el vidrio de panel frontal y trasero)

Para la creación del plasma dentro de la pantalla, es necesario que se aplique una cierta tensión eléctrica entre los gases mezclados, para que este se ionice y cree el plasma, el cual es visible al ojo humano.

Cabe destacar que el plasma es un estado de la materia, el cual tiene átomos cargados eléctricamente, un flujo libre de iones.

En condiciones normales, el plasma está constituido de partículas no cargadas.

Es decir, que los átomos individuales de cada gas contienen el mismo número de electrones y protones cargados positivamente en su Núcleo, y con Neutrones balanceando su carga, por lo que se muestra una carga eléctrica igual a 0.

4. Para Comprobar hasta este punto a las pantallas, se energiza el circuito que carga los electrodos que se cruzan en cada celda creando diferencia de voltaje entre la parte trasera y la frontal y provocan que el gas se ionice y forme el plasma. Posteriormente, los iones del gas corren hacia los electrodos donde colisionan emitiendo fotones.

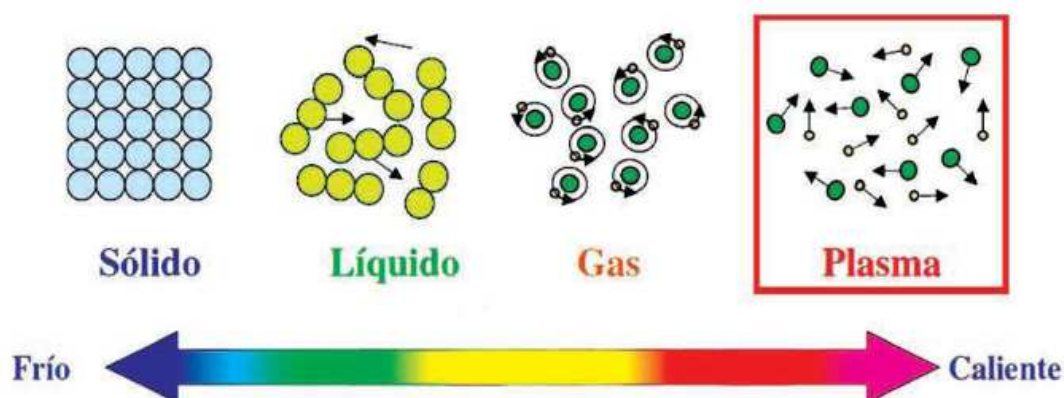


Figura 8. Descripción grafica de la formación del plasma

5. Hasta este punto, se tiene fabricado solo la pura pantalla, la cual está lista para anexarse a su sistema de control, sintonizador de canales, etc.



Figura 9. Fotografía de un panel de pantalla de plasma de 42 pulgadas.

6. En este proceso de fabricación, o incluso con el uso de la pantalla por parte del usuario, una exposición prolongada de una imagen estática puede provocar que los objetos que se muestren en ella queden marcados en la pantalla durante un tiempo.

Esto es debido al hecho de que los compuestos fosforescentes que emiten la luz pierden su luminosidad con el uso, esto se conoce como pantalla quemada.

Las pantallas LCD por el contrario no suelen sufrir el denominado "efecto fantasma" típico de las pantallas CRT y plasma.

2.5 Estructura básica de una pantalla de plasma:

La pantalla de plasma está constituida por dos placas de vidrio que contienen capas de óxidos metálicos.

A continuación se indican las características de las capas de cada vidrio:

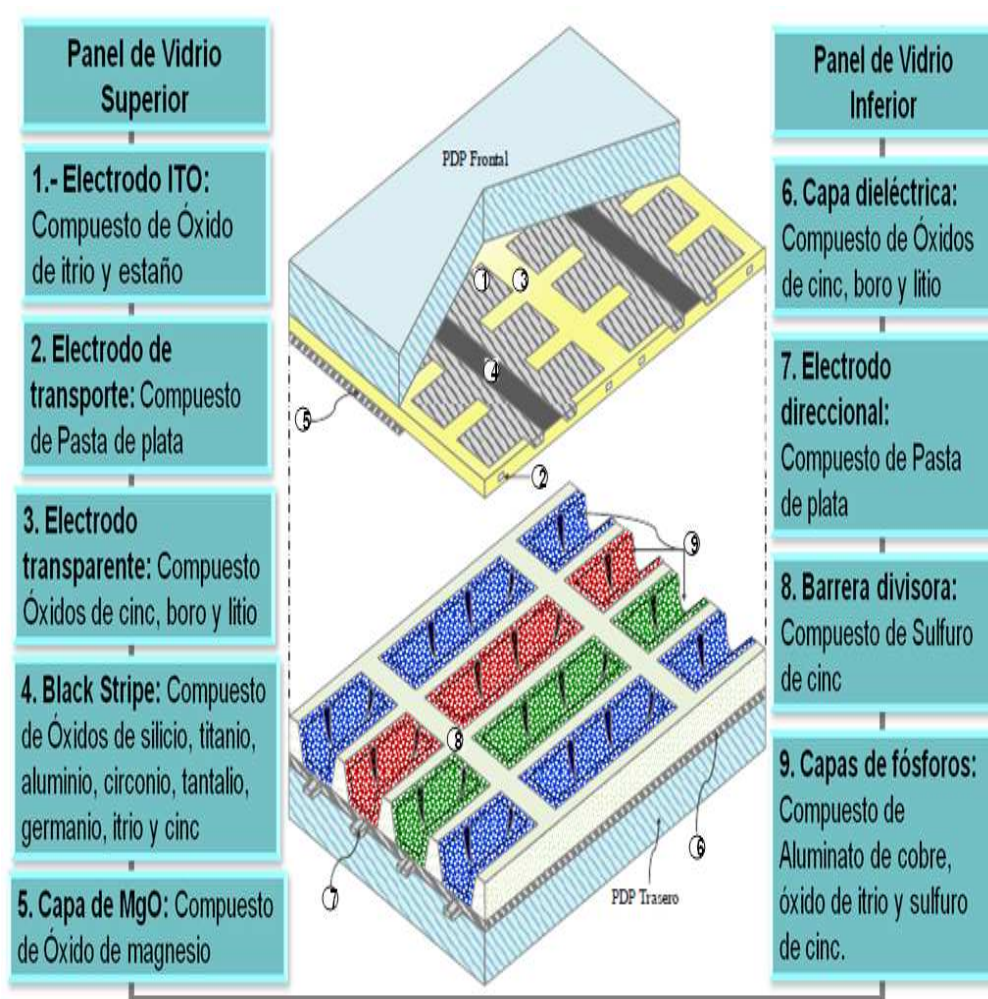


Figura 10. Distribución de la capa de pantalla de plasma

2.6 Descripción de la estructura básica de una pantalla de plasma:

Electrodo de ITO (electrodo transparente)

Compuesto por óxido de itrio y estaño, su función es inducir la descarga dentro de la celda y mantiene el voltaje. La transmisión de la luz visible es alta.

Electrodo de transporte

Compuesto de una pasta de plata, su función es conductora de conducir la corriente.

Electrodo transparente

Compuesto de óxidos de cinc, oro y litio, su función es obligar la descarga de corriente. Se mantiene el aumento de la descarga. Produce la carga acumulada en la placa.

Black Stripe

Compuesto de óxidos de silicio, titanio, aluminio, circonio, tantalio, germanio, itrio y cinc, su función es elevar la escala oscura de la imagen.

Capa de MgO.

Compuesto de óxidos de magnesio, es una capa dieléctrica transparente para protección de la colisión de iones, disminuyendo la descarga de voltaje.

Capa Dieléctrica

Compuesto de óxidos de cinc, boro y litio, protege al electrodo direccional. Proporcionando un gran refuerzo de insulación y está formada por el blanco que tiene alto grado de reflejidad para mejorar el brillantez.

Electrodo Direccional

Compuesto por una pasta de plata, su función es bajar la resistencia de electrodo.

Barrera Divisora

Compuesto de sulfuro de cinc, su función es formar espacio que asegura la descarga en cada celda de fósforos aislados evitando su mezcla.

Capas de Fósforos

Compuesto de aluminato de cobre, óxido de itrio y sulfuro de cinc, su función es recibir los rayos ultravioleta generados por la descarga y los transforman en luz visible (color rojo, verde y azul). Tienen una excelente transformación de luz, lo cual produce una gran pureza de color⁵¹.

⁵¹ (Samsung Economic Research Institute, 2009)

2.7 Situación del mercado

Debido al creciente uso de tecnología para mejorar la calidad de los productos producidos para logran una mayor satisfacción de cliente y mejores y mayores ventas, las empresas generan diversos tipos de residuos, los cuales pueden o no ser recuperados y reciclados con técnicas de uso convencional.

Los residuos de interés para la situación en el mercado de residuos electrónicos son los "residuos peligrosos", los cuales son generados en la industria manufacturera y de transformación y no son recuperados o reciclados en la región por falta de la infraestructura de tratamiento.

La generación de residuos en Baja California ha sido constante debido a la creciente actividad industrial en la región.

En la generación de sólidos, la generación de vidrio residual y de los lodos, tienen gran importancia en volumen, debido a que en la región se encuentran instaladas importantes empresas manufactureras de televisiones.

Aproximadamente el 78% de los residuos peligrosos es exportado a empresas en Estados Unidos, por lo que una empresa instalada que maneje los residuos en la región tendría ventaja competitiva al disminuir el precio del servicio y producto debido al bajo costo de transportación.

III. HIPÓTESIS

Se pueden extraer selectivamente Plata de la remoción de las capas superficiales de sustancias químicas del vidrio de las pantallas PDP residuales de televisión, por métodos de precipitación y métodos electroquímicos.

IV. JUSTIFICACIÓN

Los residuos peligrosos de las pantallas de PDP provocan a las empresas un alto gasto por su disposición debido a los metales pesados que contiene, los cuales son regulados legalmente.

El vidrio residual tiene una especial importancia, ya que para la industria de las pantallas de televisión, la matriz vítrea tiene impurezas de bario y/o plomo para absorber radiaciones de alta energía producidas en el proceso de generación de la imagen.

Con este proyecto se planteó una metodología en la cuantificación de los metales para posteriormente hacer una selección y remoción de los metales que poseen un valor agregado.

V. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Extraer selectivamente los metales provenientes de las soluciones corrosivas residuales generadas en el proceso de recuperación de vidrio PDP mediante métodos de precipitación y métodos electroquímicos, para aumentar el valor económico del residuo.

5.2 Objetivos específicos

5.2.1 Recuperar la plata del lixiviado.

5.2.2 Diseñar el proceso de extracción selectiva a nivel laboratorio por dos métodos; precipitación convencional y electroquímico.

VI. METAS

1. Continuar la investigación realizada a partir de 1988 que se ha estado iniciando en la Universidad Autónoma de Baja California en el área de materiales mineralógicos no-metálicos primordialmente en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y que ha generado la conformación del Cuerpo Académico de Química Aplicada y dentro de este, la formación de recursos humanos a nivel licenciatura y posgrado, proyectos nacionales e internacionales y la consolidación de la línea de investigación a nivel institucional.
2. Promover la continuidad en tratamiento de residuos sólidos de composición inorgánica, puntualmente vidrio de pantalla de TV y una vez tratado para eliminar componentes metálicos, analizar el líquido lixiviado conteniendo plata como uno de los elementos mayoritarios y considerar extraer más del 90% de plata existente en la muestra.
3. Proponer el diseño a nivel laboratorio de la recuperación de plata proveniente de los residuos de vidrio de PDP aplicando dos procesos; precipitación convencional y electroquímica.
4. Difundir la investigación a nivel nacional e internacional por medio de publicaciones y participación en congresos.
5. Realizar y concluir con éxito la tesis para obtener el grado de maestría en ciencias.

VII. IMPACTOS

7.1 Científico y Tecnológico

El manejo de residuos peligrosos que no son reutilizados, basados en un alto nivel de protección al medio ambiente, contribuye un objetivo prioritario en todo el mundo y debe de ser atendido por México, que ha ido adaptando con su normativa en función de las experiencias adquiridas y del progreso científico y técnico alcanzado.

La recuperación de metales de valor de los residuos peligrosos de origen electrónico es un tema que en la actualidad tiene mucha importancia e interés científico en México y en el mundo entero ya que en la búsqueda del desarrollo sostenible de nuestro planeta se le deben de dar solución a muchos problemas ocasionados por los residuos peligrosos generados en el mundo entero y en este sentido el reciclaje de metales de valor a partir de residuos peligrosos provenientes de pantallas de televisores de plasma apunta muy bien en ese sentido.

Actualmente son pocos los procesos propuestos para recuperar metales de valor como la plata contenidos en una pantalla plana de plasma.

A pesar de que la presente investigación está propuesta a nivel experimental y se centra básicamente en la extracción de la plata por métodos

electroquímicos, es un proyecto prometedor con impactos científico y tecnológico positivos.

7.2 Ambiental y Socioeconómico

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), cuyo objeto es la minimización de la generación, la valorización y el manejo seguro y ambientalmente adecuado de los residuos, en su Artículo 1, referida a la protección al ambiente en materia de prevención y gestión integral de residuos, tiene por objeto garantizar el derecho de toda persona al medio ambiente adecuado y propiciar el desarrollo sustentable a través de la prevención de la generación, la valorización y la gestión integral de los residuos peligrosos; prevenir la contaminación de sitios con estos residuos.

La LGPGIR en el Artículo 31 entre sus disposiciones preliminares, del Reglamento aborda como sigue la consideración de la forma en que se espera que los diferentes actores y sectores que juegan un papel fundamental en la generación de residuos peligrosos, desarrollen conductas tendientes a su minimización, en la búsqueda de la valorización de los residuos susceptibles de aprovechamiento.

Artículo 27 de la LGPGIR refiere se establezcan planes de manejo para fines y objetivos en la promoción de la prevención de la generación y la valorización de los residuos así como su manejo integral, a través de medidas que reduzcan los costos

de su administración, faciliten y hagan más efectivos, desde la perspectiva ambiental, tecnológica, económica y social, los procedimientos para su manejo⁵².

Es por todo lo arriba mencionado que si se logran los objetivos planteados y buscados en este proyecto el impacto ambiental y social será positivo, ya que el residuo de las pantallas de plasma podrán ser reutilizadas, otorgándoles un valor agregado, evitándose gastos por la disposición de los residuos con posibilidades de obtener una ganancia por el reciclado de las pantallas. Logrando alcanzar el desarrollo sustentable.

⁵² (LGPGIR, 2007)

VIII. MATERIALES Y MÉTODOS

8.1 Materiales

8.1.1 Equipos y Reactivos para obtención de muestra

Para poder obtener la muestra que se analizo durante este proyecto inicialmente con el uso de un cortador de vidrio se cortan muestras de vidrio PDP frontal y trasero, posteriormente se utilizo una balanza analítica para el pesaje de muestra de vidrio cortadas.

En un Matraz Aforado de 250 ml se prepara una solución de agua regia utilizando Acido Clorhídrico y Acido Nítrico (Por cada gramo de vidrio PDP se requieren 3 ml de agua regia).

Los trozos de vidrio se colocan dentro de un Matraz Erlenmeyer de 600 ml, el agua regia preparada es vaciada dentro del Matraz, este es colocado dentro de un equipo limpiador ultrasónico con agua, el matraz es sujetado con un soporte universal y pinzas para soporte.

El tratamiento con agua regia en el lavador ultrasónico es de 10 a 20 minutos, el agua regia es colocada en un frasco de vidrio, de esta manera obtenemos nuestra muestra a analizar de la cual se recuperara la plata removida de las capas de recubrimientos de las muestras de vidrio PDP.

En el proceso de remoción de la capas de recubrimiento de la muestra de vidrio, se obtuvo un lixiviado y un precipitado.

8.1.2 Equipos y Reactivos para las reacciones de precipitación, Marchas Analíticas

8.1.2.1 Prueba de identificación de Plomo Pb^{+2}

Para la metodología de precipitación e identificación del Plomo Pb^{+2} se utilizo como reactivo el Dicromato de Potasio 0.1 M $K_2Cr_2O_4$.

El precipitado obtenido en el proceso de remisión de las capas de la muestra de vidrio se fue filtrado utilizando un embudo y papel filtro, se piensa que en el precipitado tenemos la presencia de $AgCl$, $PbCl_2$ y Hg_2Cl_2 debido a la aplicación de agua regia (1:3 en volumen de HNO_3 y HCl) siendo el HCl el agente precipitador.

El sólido es removido del papel filtro mediante la adición de agua destilada a presión con el apoyo de una piceta, el líquido es depositado en un tubo de ensayo.

Con la ayuda de un equipo de centrifuga, el líquido es centrifugado durante 5 minutos; con una pipetas de plástico se agrega al tubo de ensayo unas gotas de $K_2Cr_2O_4$.

Por segunda ocasión la mezcla es centrifugada por 5 minutos, después de la centrifugación con una pipeta de plástico se agregan de 2 a 3 gotas de $K_2Cr_2O_4$ 0.1 M.

8.1.2.2 Prueba de identificación de Mercurio Hg_2^{+2}

Para la segunda técnica utilizada de identificación del Mercurio Hg_2^{+2} , se utilizó Hidróxido de Amonio NH_4OH como reactivo.

Con una pipeta graduada se toma muestra del líquido lixiviado obtenido en la etapa de remoción, se deposita en un tubo de ensayo.

Con una pipeta de plástico se agregaron unas gotas del reactivo Hidróxido de Amonio NH_4OH .

8.1.2.3 Prueba de identificación de Plata Ag^+

Para esta técnica se utiliza como reactivo Yoduro de Potasio IK 0.5 M.

Al tubo de ensayo proveniente de la prueba de identificación de Mercurio se agregaron unas gotas de IK con el apoyo de una pipeta de plástico.

8.1.2.4 Prueba de identificación de Bismuto Bi^{+3}

En esta técnica el reactivo utilizado fue el Tioacetamida al 10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$.

Debido a que la muestra del lixiviado se encuentra acida el pH es ajustado, colocando en un vaso de precipitado 25 ml de agua destilada y 5 ml de muestra medidos con una pipeta graduada; finalmente se agregan NH_4OH .

En un tubo de ensayo se coloca un poco de muestra, con una pipeta de plástico se agregan unas gotas de Tioacetamida al 10%.

El tubo de ensayo se coloca dentro de un vaso de precipitado con agua, es colocado sobre una malla y un trípode, con el soporte de un mechero Bunsen se aplica temperatura durante 7 minutos, la muestra se coloca en una gradilla, se deja enfriar y posteriormente con un embudo y papel filtro el precipitado obtenido es filtrado.

Con una pipeta de plástico se agregan unas gotas de NH_4OH al líquido sobrenadante, el tubo de ensayo es colocado en una centrifuga para ser centrifugado durante 10 minutos.

8.1.2.5 Prueba de identificación de Estroncio Sr^{+2} , Bario Ba^{+2} y Calcio Ca^{+2}

Se analiza la muestra del líquido del tubo de ensayo centrifugado proveniente de la prueba del bismuto.

Debido a que la muestra contiene un exceso de reactivos anteriores como son las Sales Amoniacales y el Ácido Sulfhídrico es conveniente eliminarlos antes de proceder la marcha.

Para eliminarlos con una pipeta de plástico se agregan unas gotas de Ácido Nítrico, posteriormente el tubo de ensayo es colocado dentro de un vaso de precipitado y este es colocado sobre una parrilla eléctrica para iniciar con el calentamiento hasta que la muestra comience a bullir y evaporizarse hasta la mitad del volumen inicial.

Utilizando una pipeta de plástico se agrega al tubo de ensayo unas gotas del reactivo Cloruro de Amonio (NH_4Cl).

Posteriormente se agrega al tubo de ensayo unas gotas de Carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2M.

Se deja el tubo de ensayo en un baño de agua caliente durante 3-5 minutos, se coloca en una gradilla y deja enfriar el tubo durante unos minutos, una vez enfriado el tubo es colocado en una centrifuga para ser centrifugado durante 10 minutos.

VII.1.2.6 Prueba de identificación de cromo Cr^{3+}

Para esta prueba se utiliza como reactivo el Cloruro de Amonio NH_4Cl e Hidróxido de Amonio NH_4OH .

Se toma una muestra en un tubo de ensayo y con una pipeta de plástico se agregan unas gotas de NH_4Cl y NH_4OH .

Con el uso de una centrifuga, el tubo de ensayo es centrifugado durante 10 minutos.

8.1.2.7 Prueba de identificación de Aluminio Al^{+3}

Como reactivo para la identificación del Aluminio es utilizada la Tioacetamida al 5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$.

Se analiza la muestra del líquido del tubo de ensayo centrifugado proveniente de la prueba del cromo.

Con una pipeta graduada se toma una muestra en un tubo de ensayo y se le agregan unas gotas de T% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ al 5%.

El tubo es colocado dentro de una centrifuga y es centrifugado a 1,000 RPM durante 10 minutos, con papel filtro y un embudo el precipitado obtenido es filtrado.

8.1.3 Equipo para el Análisis químico cuantitativo de la muestra

El sólido del precipitado obtenido en la remoción de las capas superficiales de las muestras de vidrio fue analizado cuantitativamente con un espectrómetro secuencial de FRX, Siemens SRS 3000 en el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México.

8.1.4 Equipos y materiales usados para la electrodeposición

Para esta etapa del presente proyecto fue necesario preparar los electrodos de trabajo y de referencia el cual se describe a continuación:

8.1.4.1 Electrodo de Trabajo.

En un vaso de precipitado se agrega Resina Epoxica y Endurecedor Epoxico en proporciones 5 a 1, se mezclan aplicando agitación con una varilla de vidrio.

Como moldes se usan unas jeringas de plástico, a las cuales se les aplica un poco de aceite a las paredes internas para evitar que se pegue con resina cuando esta se seque.

Un poco de la mezcla de resina y endurecedor son vertidos en las jeringas, se introduce una varilla de grafito dejándose en una gradilla por unas horas hasta que se endurece la resina.

El molde utilizado (la jeringa) es retirada, quedando de esta forma quedan preparados los electrodos que serán utilizados como de trabajo en la electrodeposición.

8.1.4.2 Electrodo de Referencia.

En un vaso de precipitado con agua destilada, con una espátula se agrega Cloruro de Potasio (KCl) hasta que la solución quede saturada.

Dos alambres de plata son colocados dentro del vaso con la solución saturada de AgCl, ambos extremos de los alambres son conectados a una fuente de poder, un alambre es conectado del polo positivo (corriente) y el otro alambre es conectado del polo negativo (tierra).

Se aplica voltaje (5 volts) durante 1 hora o hasta que se forme una capa de color café o rosa en uno de los alambres de plata.

En un tubo de ensayo se prepara otra solución de AgCl, en el extremo inferior de un catéter se coloca un pequeño pedazo de algodón para taponearlo, dentro del catéter se vierte la solución de AgCl, con una espátula se agrega mas AgCl hasta sobresaturar la solución presencia de cristales.

El extremo del alambre de plata con la capa formada, es colocado dentro del catéter con la solución de AgCl sobresaturada de modo que parte del extremo del alambre de plata salga del catéter , finalmente el extremo superior del catéter es tapado con papel parafina.

De esta manera queda diseñado el electrodo referencia (electrodo de AgCl).

8.1.4.3 Contraelectrodo.

Este electrodo fue hecho con un alambre de platino.

8.1.4.4 Voltametría Cíclica.

Para la etapa de barridos voltampometricos se diseño una celda electroquímica compuesta por un vaso tequilero y los tres electrodos preparados (electrodo de trabajo hecho de grafito, electrodo de referencia electrodo de AgCl/KNO_3 y contraelectrodo realizado de alambre de platino).

Los electrodos se conectaron a un potencióstato, se introdujo dentro del vaso un agitador magnético; el vaso con los electrodos se puso encima de una parilla agitador para agitar la muestra y se aplica gas nitrógeno.

Antes de iniciar con las voltampometrias fue necesario diluir la muestra por presentar un pH muy bajo y podría interferir con este método, Por tal motivo, con una probeta graduada y un vaso de precipitado la muestra fue diluida 9:1 (10% de muestra en 90% de agua).

8.1.4.5 Electrodeposiciones de la plata.

En este proceso se utilizo la misma celda y electrodos usados en la técnica de voltametría, así como las mismas condiciones de agitación y burbujeo de Nitrógeno.

Antes de iniciar con las electrodeposiciones el extremo del electrodo de grafito fue pulido con una lija numero 600 y fueron observados en un Microscopio óptico para tener la imagen del área de trabajo del electrodo de grafito sin hacer la electrodeposición.

Finalmente se realiza la electrodeposición mediante la técnica de Cronoamperometría y al final de la electrodeposición el electrodo de grafito fue observado en el Microscopio óptico para capturar la imagen del antes y después de la electrodeposición.

8.2 Métodos

8.2.1 Reacciones de Precipitación

La aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien por adición de un reactivo que forme un producto insoluble con alguno de los iones de la disolución, por cambio de disolvente o de sus propiedades, o bien por eliminación del mismo hasta sobrepasar la saturación, recibe el nombre de precipitación, y se llama precipitado al producto sólido que se ha originado.

Podemos considerar el proceso de precipitación como un fenómeno por el cual se cambia el tamaño de las partículas; se pasa de tamaño de partícula inferior a 10^{-7} cm (dispersión molecular) a tamaño superior a 10^{-4} cm (suspensiones).

Debido a este cambio de tamaño en la partícula, el fenómeno de precipitación, así como el de disolución de precipitados, ocupan un lugar preminente en la "Química Analítica Cualitativa" y dos son sus principales aplicaciones, identificaciones y separaciones.

En efecto, gran cantidad de especies químicas pueden ser identificadas por los precipitados que forman, poniéndose de manifiesto la aparición de un tamaño de partícula visible y que en algunos casos, además tiene color⁵³.

8.2.2 Marchas Analíticas

Se entiende por marcha analítica un conjunto de reglas prácticas que, en fundándose en el conocimiento de las propiedades de los iones, las leyes por las que se rigen las reacciones y de las circunstancias en que estas se verifican, tiene por objeto separar de una manera sistemática los diversos iones contenidos en un problema para proceder a su definitivo reconocimiento⁵⁴.

Las marchas analíticas son el método ideal para la determinación de la presencia de un cierto ión en una solución, consiste en utilizar reactivos específicos de dicho ión, ello implica disponer de una cierta cantidad de reactivos, uno para cada ión, lo que es bastante difícil de lograr.

Con el fin de utilizar el mínimo número de reactivos y que además no se produzcan interferencias, se han desarrollado las llamadas "Marchas Analíticas", ya sea de aniones o cationes.

La marcha analítica de cationes más empleada, es la que desarrollara Bunsen en el siglo pasado. En dicha marcha, se clasifican los cationes de cinco

⁵³ (Burrien M., Arriba J., Lucena C., & Hernández M., 2007)

⁵⁴ (Burrien M., Arriba J., Lucena C., & Hernández M., 2007)

grupos. Cada grupo es separado de los demás, mediante el agregado de reactivos específicos de cada grupo, los cuales precipitan los cationes correspondientes en forma específica, es decir, el reactivo de un grupo precipita los cationes correspondientes a dicho grupo, pero los cationes de los demás grupos quedan en solución.

Una secuencia de reactivos es más o menos selectiva si se produce con más o menos problemas. Un reactivo es específico (más selectivo) cuando reacciona con muy pocos cationes y aniones. Se van a llamar reactivos generales (menos específicos) cuando reaccionan con muchos cationes y aniones. Se puede cambiar la selectividad de un reactivo por tres diferentes métodos:

- Por variación del pH: Ejemplo el H_2S es un reactivo general que a pH neutro o básico origina precipitados con casi todos los cationes del Sistema Periódico; sin embargo, a pH ácido se produce un efecto ión común, disminuye la concentración del anión S^{2-} y sólo precipitan a pH ácido los sulfuros más insolubles, que son los sulfuros de los denominados Grupos I y II de la marcha analítica.
- Por cambio del estado de oxidación: Ejemplo el catión Ni^{2+} origina un compuesto coloreado de color rosado con dimetilglioxima, pero si tenemos en el medio Fe^{2+} con dimetilglioxima genera un color rosado rojizo; sin embargo,

si añadimos H_2O_2 el Fe^{2+} pasa a Fe^{3+} , el cual no reacciona con la dimetilglioxima y podemos detectar el níquel.

- Enmascaramiento de cationes: Ejemplo el Cu^{2+} y Cd^{2+} son dos cationes muy semejantes; sin embargo, se pueden identificar.

Si añadimos H_2S precipitan CuS (negro) y CdS (amarillo). Al problema que contiene se le añade KCN , formando $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ y $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, ambos incoloros.

Si añadimos H_2S entonces el $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ no reacciona, ya que es muy estable; sin embargo, el $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ es menos estable, reacciona con el H_2S y origina CdS (amarillo)⁵⁵.

8.2.3 Espectroscopía atómica de rayos X

En los últimos años se han desarrollado técnicas muy sofisticadas de análisis que nos permiten llevar a cabo el estudio de muestras complejas de una manera eficiente y en tiempos muy cortos.

Una de ellas es la espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFR-X) o también conocida como fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés).

⁵⁵ (Luna, 2010)

Estas técnicas se han aplicado en la industria para determinar el contenido y la composición elemental con el fin de optimizar su explotación comercial o bien para control de calidad.

Además es muy utilizada en diversas áreas como la farmacéutica, geología, materiales, forense, arqueología y análisis ambientales, entre otros.

Es por esto que la EFR-X o XRF como herramienta de análisis resulta importante tanto desde el punto de vista científico como desde su aplicación a escala industrial.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopía atómica.

Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que queremos analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo.

La cuantificación o análisis cuantitativo de diferentes elementos o compuestos se puede llevar a cabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión.

Los de absorción atómica se basan en la cantidad de energía que absorbe el analito al pasar de un estado de menor energía a otro de mayor energía.

En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía.

En este caso específico se requiere de una radiación de rayos X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación.

Entre las técnicas de espectroscopia atómica utilizadas convencionalmente para el análisis elemental (de elementos) están las de absorción atómica y la de inducción de plasma acoplado.

Estas dos tienen la gran desventaja de ser destructivas; esto es, la muestra es destruida durante su análisis, lo que se traduce en la pérdida de la muestra.

Cuando se dispone de muy poca cantidad de muestra o bien es una muestra valiosa desde el punto de vista económico, histórico, religioso o artístico es deseable contar con técnicas que nos permitan su análisis sin destruirlas.

En áreas como la medicina forense, arqueología, numismática o en el análisis de valiosas obras de arte entre otras, es deseable esta característica y la fluorescencia de rayos X nos la brinda⁵⁶.

8.2.3.1 Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X se produce al irradiar una muestra con rayos X,

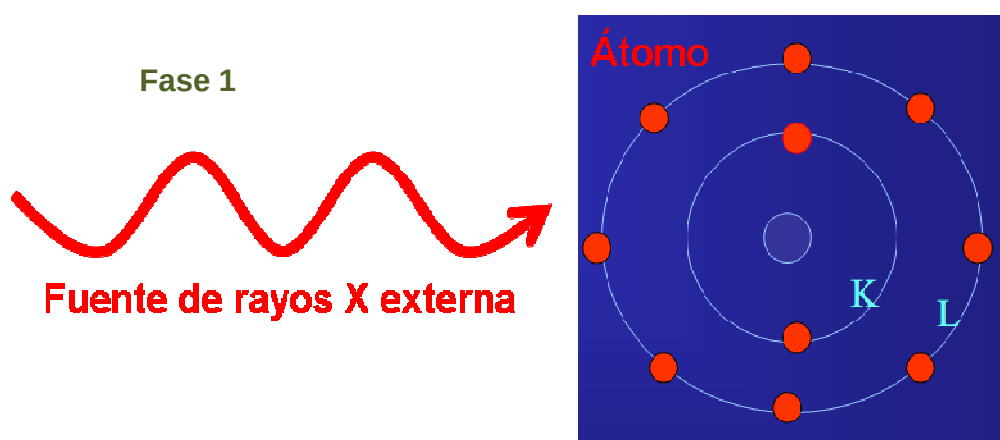


Figura 11. Fase uno de la fluorescencia de rayos X

Esto provoca la expulsión de electrones de capas interiores del átomo,

⁵⁶ (Meléndrez P. & Camacho D., 2009)

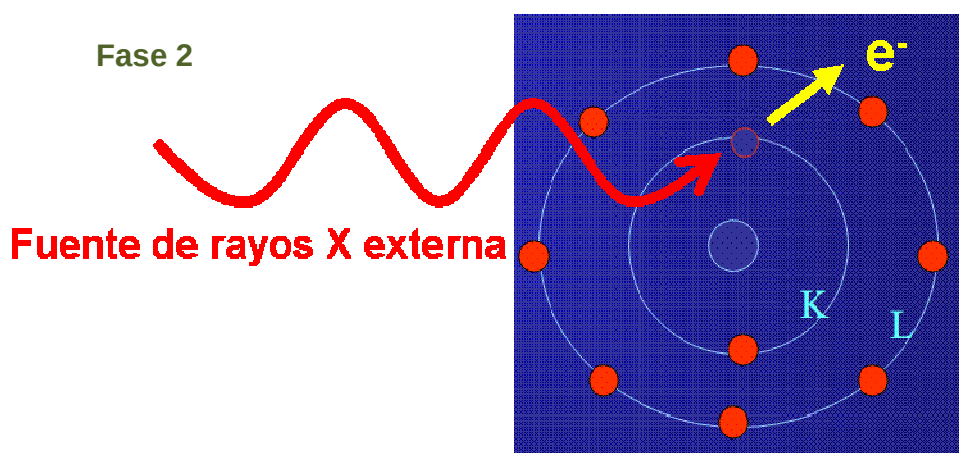


Figura 12. Fase dos de la fluorescencia de rayos X

Dando lugar a que los electrones de las capas más externas ocupan su lugar.

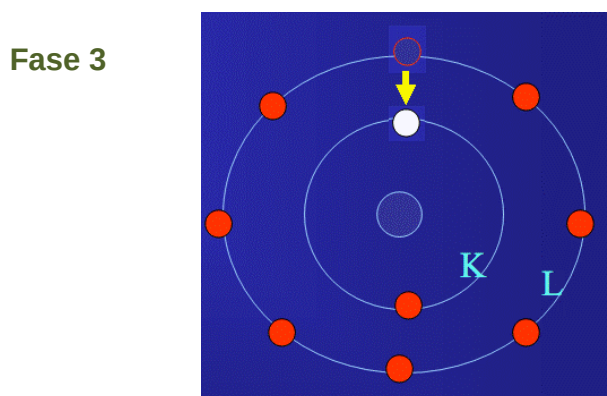


Figura 13. Fase tres de la fluorescencia de rayos X

El exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones (radiación X) cuya energía es característica para cada elemento químico, y cuya intensidad depende de su concentración⁵⁷.

⁵⁷ (Nuclear, 2003)

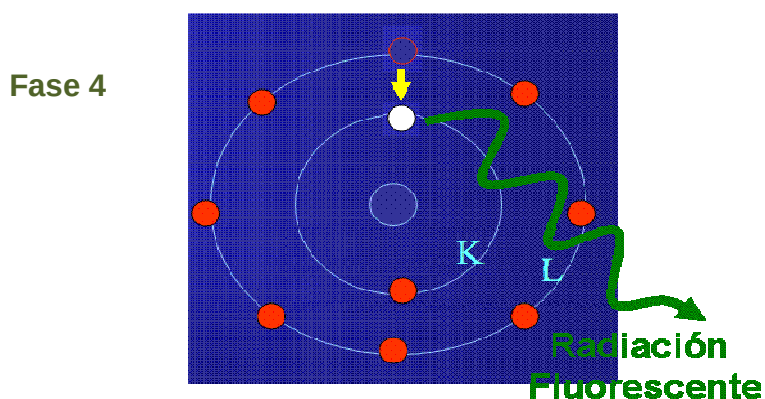


Figura 14. Fase final de la fluorescencia de rayos X

8.2.3.2 Espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X Siemens SRS 3000 :

Existen espectrómetros secuencial de rayos X (Siemens SRS 3000) equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 125 micras, utilizado en la determinación de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P) y elementos traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb) de muestras de rocas, minerales, sedimentos y suelos. Los errores estimados en las determinaciones son menores a 1% en elementos mayores y menores a 4% en elementos traza.

En todos los casos las curvas de calibración han sido construidas con estándares emitidos por instituciones de reconocido prestigio internacional⁵⁸.

⁵⁸ (México)

8.2.3.3 Tipos de fluorómetros de rayos X

Los análisis cualitativo y cuantitativo pueden ser realizados usando la energía o la longitud de onda de los rayos X emitidos. Cuando las longitudes de onda son detectadas, la técnica es llamada fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF) y cuando la energía es detectada se conoce como fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF). Este artículo se enfocará en los EDXRF porque esta técnica es más utilizada en equipos portátiles.

Resulta menos cara que WDXRF y actualmente existen más publicaciones citando EDXRF que WDXR.

Los primeros instrumentos de laboratorio de mesa de EDXRF estuvieron en el mercado a finales de 1960.

Desde entonces, grandes avances en instrumentación han ocurrido, lo que ha permitido que EDXRF sea cada vez más ampliamente utilizado.

Como cualquier espectrómetro, los fluorómetros de rayos X dispersivos de energía, portátiles o de mesa, cuentan con una fuente de excitación, un sistema óptico y un detector. Esta es básicamente la instrumentación que permite la aplicación de esta técnica en diferentes áreas⁵⁹.

⁵⁹ (Meléndrez P. & Camacho D., 2009)

8.2.3.4 Análisis cuantitativo por WDFRX

El análisis cuantitativo se obtiene mediante la medida de las intensidades de las energías emitidas por la muestra.

Siendo la intensidad de la emisión (número de fotones) proporcional a la concentración del elemento.

En 1913 Henry Moseley demostró que el valor de la energía es característico del átomo que lo produce, y por tanto, diferente para cada elemento químico, según lo indica la ecuación matemática:

$$1/\lambda = k (Z - 1)^2$$

Siendo λ la longitud de onda y Z el número atómico.

La única condición para obtener un análisis cuantitativo preciso es el disponer de estándares que se aproximen lo más posible a las muestras tanto en composición química como física o bien contar con los métodos adecuados para considerar y corregir los efectos de la matriz que constituyan la muestra⁶⁰.

8.2.3.5 Aplicaciones

Dentro de las áreas en las que ha tenido más aplicación la fluorescencia de rayos X tenemos: arqueología, ciencias forenses, medicina, geología, recubrimientos, materiales, electrónica, farmacéutica y medio ambiente, entre otros. A continuación se hace un breve detalle de estas aplicaciones.

⁶⁰ (AltuzarCoello)

En arqueología, al analizar los objetos encontrados, conviene conocer los materiales utilizados en su manufactura para no llegar a dañarlos.

También en los museos especialmente a los curadores de obras de arte esta técnica les resulta de mucha utilidad, ya que no daña de ninguna manera las pinturas, además de que permite identificar los pigmentos, tintas o colorantes utilizados, saber su procedencia y verificar su autenticidad.

También ha sido utilizado en aplicaciones forenses. Esta técnica es muy útil cuando se dispone de muy poca muestra.

Un ejemplo es el análisis de residuos de descarga por arma de fuego para compararlos con los de alguna víctima o escena de un crimen.

También se utiliza en la identificación de explosivos.

En la medicina se ha usado para ver metales traza como mayoritarios en diferentes tejidos como piel o hueso o bien identificar la presencia de piedras en la vesícula.

Por otra parte, en la geología se utiliza en la identificación de meteoritos y minerales. La propia naturaleza de penetración de los rayos X en los materiales permite su utilización en la industria de los recubrimientos, ya que se pueden analizar al mismo tiempo múltiples capas de recubrimiento; en el análisis de pinturas es muy importante.

En la industria electrónica se utiliza con la finalidad de identificar contaminantes, como metales (plomo, cromo mercurio, cadmio y bromo) en los circuitos electrónicos, la cuantificación puede ser debajo de 5 mg/Kg.

En la industria farmacéutica apoya en el control de calidad, tanto de medicamentos como cremas, pastas dentales, cosméticos y talcos entre otros. Sirve para medir la homogeneidad de los productos o la calidad de mezclado de los ingredientes de las muestras o bien en la cuantificación de posibles contaminantes residuales en los productos finales.

Otra aplicación importante es en las ciencias ambientales; estas pueden ir desde análisis de contaminantes en el suelo (plomo, cadmio, mercurio), identificación de elementos radiactivos (uranio), caracterización de materiales para reciclado y análisis de partículas en el aire por medio de análisis de filtros⁶¹.

8.2.3.6 Algunas aplicaciones cuantitativas de fluorescencia de rayos X

La espectrometría de fluorescencia por rayos X es una de las herramientas más potentes por la rápida determinación cuantitativa de los elementos, excepto los más ligeros, en muestras complejas, con la adecuada corrección de los efectos de la matriz.

⁶¹ (Meléndrez P. & Camacho D., 2009)

Por ejemplo William I. Rose, Theodore J. Bornhorst y Seppo J. Sivonen en el 2005 publicaron una investigación, haber podido obtener de forma automatizada fluorescencia de rayos X (FRX) el análisis de pastillas prensadas de roca en polvo. Demostraron que se puede determinar 22 elementos en muestra de rocas pulverizadas mediante un espectrómetro comercial de fluorescencia por rayos X y dispersión de energía en alrededor de 2 horas (1 hora de tiempo de instrumento), proceso que comprende el molido de la roca y la elaboración de bloques.

Las desviaciones estándar relativa del método son mejores que 1% para los elementos principales y mejores que 5% para los elementos traza⁶².

Los métodos de fluorescencia de rayos X se adaptan con facilidad a muestras líquidas.

Por consiguiente como ya se mencionó, se han determinado métodos para la determinación cuantitativa directa de plomo y bromo en muestras de combustible para aviones.

De manera similar, se ha determinado calcio, bario y cinc en aceites lubricantes al excitar la fluorescencia en muestras de hidrocarburos líquidos.

El método es también adecuado para la determinación directa de pigmentos en muestras de pinturas.

⁶² (Rose, Bornhorst, & Sivonen, 2005)

Los métodos de fluorescencia por rayos X se han aplicado ampliamente en el análisis de contaminantes atmosféricos.

Otro campo de aplicación de la fluorescencia por rayos X y dispersión de energía es en la determinación de elementos que componen los alimentos.

Otro indicio de la versatilidad de los métodos de fluorescencia por rayos X es su uso en la determinación cuantitativa de elementos más pesados que el sodio en rocas y suelos contaminados cerca del lugar de aterrizaje de la misión Pathfinder que se envió a Marte⁶³.

8.2.3.7 Ventajas y desventajas de los métodos de fluorescencia por rayos X

La fluorescencia de rayos X ofrece extraordinarias ventajas.

Los espectros son relativamente sencillos, por lo que la interferencia de líneas espectrales es mínima.

⁶³ (Skoog, Crouch, & James H., 2008)

En general, el método no es destructivo y, por tanto puede utilizarse para analizar pinturas, muestras arqueológicas, joyas monedas y otros objetos de valor si dañar la muestra. Además, los análisis se pueden llevar a cabo en muestras que van desde partículas a penas visibles hasta objetos enormes.

Otras ventajas son la velocidad y cantidad de procedimiento, que permite realizar un análisis de varios elementos en pocos minutos.

Por último, la exactitud y precisión son iguales o superiores a las de otros métodos.

Los métodos de fluorescencia por rayos X no son adecuados para los elementos más ligeros; las dificultades en la detección y en la medición aumentan progresiva a medida que los números atómicos se hacen menores que 23 (vanadio), debido en parte a un proceso competitivo llamado emisión Auger que reduce la intensidad de la fluorescencia.

El límite inferior de número atómico de los instrumentos comerciales actuales es de 5 (boro) o de 6 (carbono).

Otro inconveniente del procedimiento de emisión de rayos X es el elevado costo de los instrumentos, que va de menos de 10,000 dólares para un sistema

dispersor de energía con una fuente radioactiva a más de 50,000 dólares para un sistema automático y con computadora que dispersa las longitudes de onda⁶⁴.

8.2.4 Voltametría

La técnica voltamétrica es una técnica electroanalítica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo (denominado electrodo de trabajo) sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad eléctrica que circula por este electrodo. La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente.

Las técnicas voltamétricas tienen su origen en el año 1922, cuando el químico Jaroslav Heyrovsky desarrolló la polarografía, una técnica voltamétrica. Por esto recibió el Premio Nobel de Química en 1959. Se sigue empleando el término de polarografía para la voltametría que emplea electrodos de mercurio.

Según el tipo de barrido que se realice se distinguen varias técnicas. Las más usuales son las siguientes:

- Voltametría de barrido lineal
- Voltametría de onda cuadrada
- Voltametría de triangular ó cíclica

⁶⁴ (Skoog, Crouch, & James H., 2008)

- Voltametría de impulsos
- Diferencial
- De onda cuadrada
- Voltametría de redisolución
- Voltametría cíclica

Cuando se emplea un potencial constante y se mide la intensidad, la técnica se denomina amperometría. Si se mide la intensidad respecto al tiempo se habla de cronoamperometría⁶⁵.

8.2.4.1 Voltametría Cíclica

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, etc. estudio de intermediarios de reacción, etc.

No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

Dado que se trata de una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial, el nombre correcto es

65

"voltamperometría", sin embargo por comodidad se la conoce con el nombre mas corto.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial.

Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f .

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería mas adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial E_o , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la figura. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida

totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (ipa) y corriente de pico catódico (ipc), respectivamente.

La respuesta mostrada sería la que se obtendría si se empleara por ejemplo una velocidad de 100 mV/s

8.2.4.2 Relación entre los potenciales correspondientes a los máximos de corriente para un proceso reversible

Si un proceso es reversible, es decir que la transferencia de electrones es más rápido que los demás procesos, por ejemplo la difusión, la separación de los potenciales de pico, E_{pa} y E_{pc} deben cumplir con la relación:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2,303 \frac{RT}{nF}$$

Es decir que a 25°C la separación de picos debería ser aproximadamente de 60 mV por electrón intercambiado.

A mayor separación de picos se tendrá un proceso cada vez más irreversible.

El potencial formal de reducción para una cupla reversible está dado por la relación

$$E^0 = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

Otra relación importante para un proceso reversible es la relación entre la corriente de pico, la concentración de la especie que reacciona y la velocidad de barrido

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \pi^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

donde i_p es la corriente de pico en Amperes, A el área del electrodo en cm^2 , D el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, C la concentración en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ y v la velocidad de barrido en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Es decir que para analizar la reversibilidad de un sistema es posible realizar barridos a distinta velocidad y observar si se obtiene una línea recta cuando se grafica i_p versus $v^{1/2}$

8.2.4.3 Corriente que pasa por el electrodo a medida que se modifica el potencial

Para analizar que sucede con la corriente que circula por el sistema a medida que se modifica el potencial del electrodo, es necesario emplear un sistema de tres electrodos, uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar.

Como fue mencionado antes, se desea analizar la variación de la corriente con el tiempo, pero, dado que el potencial cambia continuamente con el tiempo, es mas ilustrativo analizar cómo es la respuesta en un gráfico corriente-potencial.

Regresando al ejemplo del metal Mn^{+} , si se hace un barrido lento, digamos 4-5 mV/s, a medida que el potencial del electrodo se hace más negativo, pero sin alcanzar el valor termodinámico donde ocurre la reducción, es de esperar que no se aprecie corriente de tipo faradaica.

Si se observara esta corriente corresponderá seguramente a la reacción de impurezas sumada a la corriente de tipo capacitiva, aunque como mencionamos antes, esta última tiene un valor pequeño.

A medida que el potencial del electrodo se aproxime al correspondiente a la reducción, la corriente comenzará a aumentar proporcionalmente a la cantidad de especie que esté reaccionando. Si luego de este aumento de corriente se continúa el barrido de potencial en sentido catódico, se observará que la intensidad de corriente alcanza un valor estable, un valor límite.

Esta última situación se explica de la siguiente manera: si de los tres mecanismos de transporte mencionados antes se permite que sólo actúe la difusión (esto se consigue manteniendo en reposo la solución para evitar convección y agregando un electrolito fuerte, llamado electrolito soporte, para evitar la migración); ocurrirá que al alcanzarse el valor de potencial adecuado los

iones que se encuentren inmediatamente próximos a la superficie del electrodo lógicamente serán los primeros en reaccionar, una vez que se consumen estas especies, es necesario que el ión Mn^{+} "viaje" desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo (impulsado por el gradiente de concentración establecido). Si la reacción de transferencia de carga es rápida (es decir que no requiere de catalizadores ni sobrepotenciales), la velocidad global (y por lo tanto la densidad de corriente) dependerá solamente de facilidad con que el ión llegue a la superficie del electrodo. Se establece entonces, un "control difusional"; y esta es la razón de obtener una corriente constante aunque el potencial tome valores cada vez mas catódicos⁶⁶.

8.2.4.4 Respuesta a la corriente al potencial aplicado

La corriente surge de la transferencia de electrones entre los niveles de energía del electrodo de trabajo y los niveles de energía molecular del sistema bajo estudio. Esta corriente se refiere a menudo como la corriente farádica.

Transferencia de electrones de los orbitales de electrodos llenos de vacíos orbitales moleculares se conoce como reducción, mientras que la transferencia de electrones de los orbitales moleculares a orbitales vacíos de electrodos que se conoce como oxidación.

⁶⁶ (Vazquez)

Si la oxidación o reducción puede ocurrir depende de las energías relativas del nivel de Fermi del electrodo (es decir, la energía de las más altas del electrodo ocupada orbital) y los orbitales moleculares frontera, por ejemplo, la reducción puede ocurrir si el nivel de Fermi es mayor que el más desocupadas orbitales moleculares, mientras que la oxidación que requiere el nivel de Fermi es menor que el más alto ocupado de los orbitales moleculares.

8.2.4.5 energías del nivel de Fermi y las orbitales fronteras

El nivel de Fermi está determinada por el potencial aplicado al electrodo, es decir, variando los cambios de potencial aplicada la oxidación / reducción de la capacidad del electrodo.

Por ejemplo, los potenciales más negativos aumentan la capacidad de reducir el electrodo.

Por el contrario, las energías de las orbitales moleculares fronteras son determinadas por la estructura molecular y puede ser considerada como constante. Por lo tanto, un enfoque común en los experimentos de voltametría es variar el potencial aplicado, y para registrar el potencial en que se detecta una respuesta actual, es decir, la energía a la que se produce la oxidación o reducción.

El potencial redox es una medida de esta energía.

¿Todas las moléculas tienen un potencial redox se puede medir?

A pesar de todas las moléculas tienen orbitales de frontera, en la práctica estos no siempre son accesibles en un experimento de voltametría.

Moléculas que pueden ser un potencial redox medido se les conoce como electroquímicamente activos. Ejemplos de moléculas electroquímicamente activos incluyen moléculas orgánicas con extenderse p-sistemas (por ejemplo, las moléculas aromáticas) y los complejos de metales de transición.

También hay que señalar que algunos sistemas tienen la capacidad de experimentar más de una oxidación o reducción, y por lo tanto tiene más de un potencial redox.

8.2.4.6 Equipo es necesario para los experimentos de voltametría

En primer lugar, un potencióstato se requiere para controlar el potencial aplicado, y un convertidor de corriente a voltaje se requiere para medir la corriente. Estas están contenidas dentro de la ϵ .

Una interfaz de usuario es necesaria para definir la forma en que se aplica el potencial - la forma de ondas posibles.

Hay un número de diferentes formas de onda posibles, y estos se conocen por nombres característicos, por ejemplo, voltametría cíclica, y voltamperometría de pulso diferencial.

Estas diferentes formas de onda de potencial (o técnicas) se describen con más detalle en la sección correspondiente.

El epsilon debe estar conectado a la celda electroquímica. Este contiene los tres electrodos sumergidos en una solución electrolítica de la molécula.

Agitación de la solución tiene un efecto significativo en la respuesta actual, ya que afecta a la velocidad a la que las moléculas de electroactivos son traídos de la solución a granel a la superficie del electrodo (este proceso se conoce como el transporte de masa).

En los experimentos de voltametría muchos, no hay agitación, y la única forma de transporte masivo es la difusión (esto da lugar a la forma del pico de cola observada en voltametría cíclica).

Estos se conocen como técnicas de solución estacionaria.

En otros experimentos, se agita la solución, ya sea por una barra de agitación o un electrodo de rotación (esta última es preferible, debido al control más preciso de la velocidad de rotación). Estos se conocen como técnicas de hidrodinámica.

El oxígeno es electroactivos, y se puede reducir con bastante facilidad. Por lo tanto, deben ser removidos de la solución si el sistema en estudio es reducible.

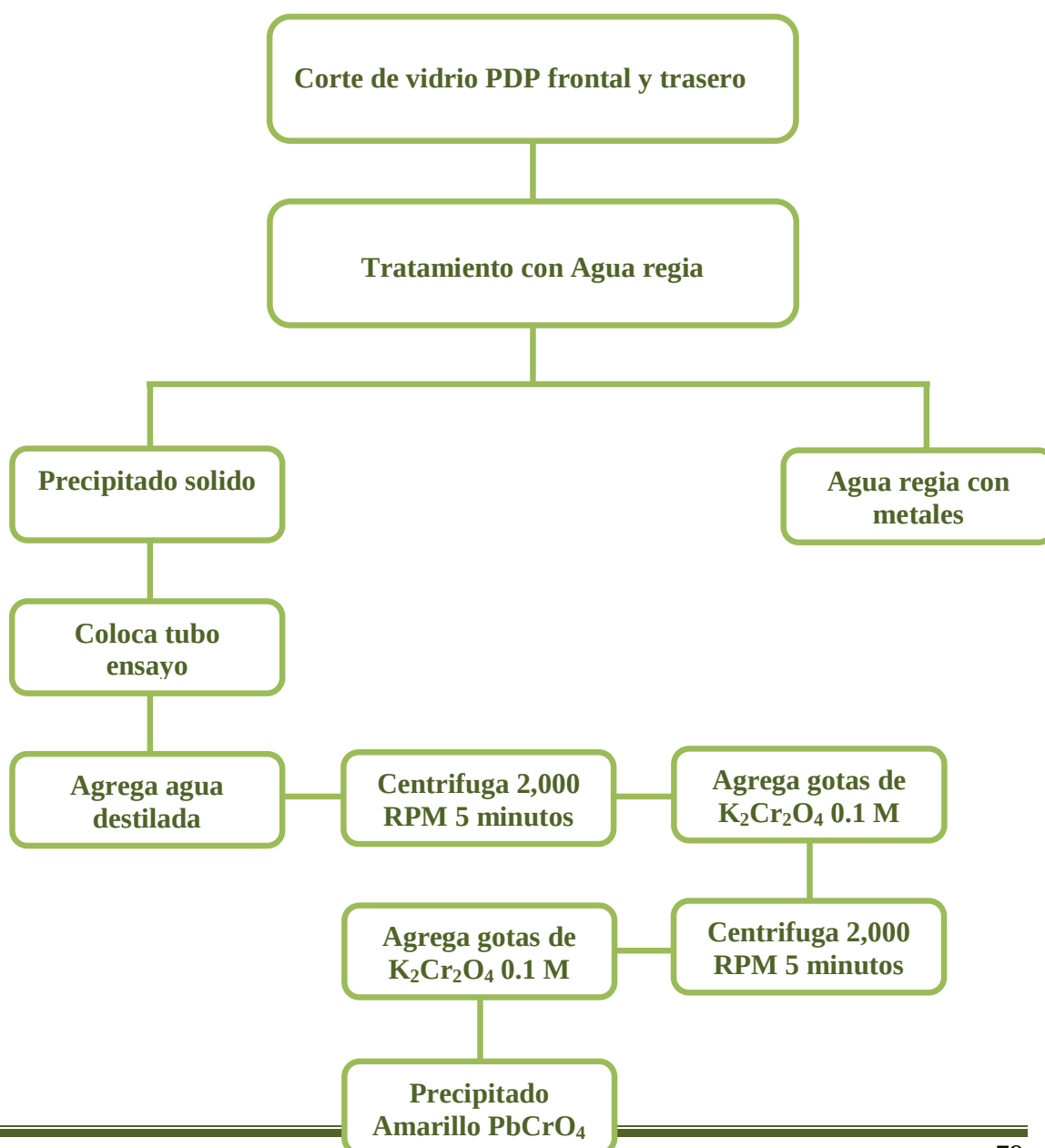
El oxígeno es normalmente se elimina por burbujeo de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), a través de la solución durante unos 10 minutos.

Si un experimento solución estacionaria se va a realizar, es importante que la agitación se detiene y la solución es permitir que se convierta en reposo antes de que el experimento se ha iniciado (aunque una capa cubriendo de gas inerte en la solución puede ser mantenida durante el experimento).

IX. RESULTADOS Y DISCUSIONES

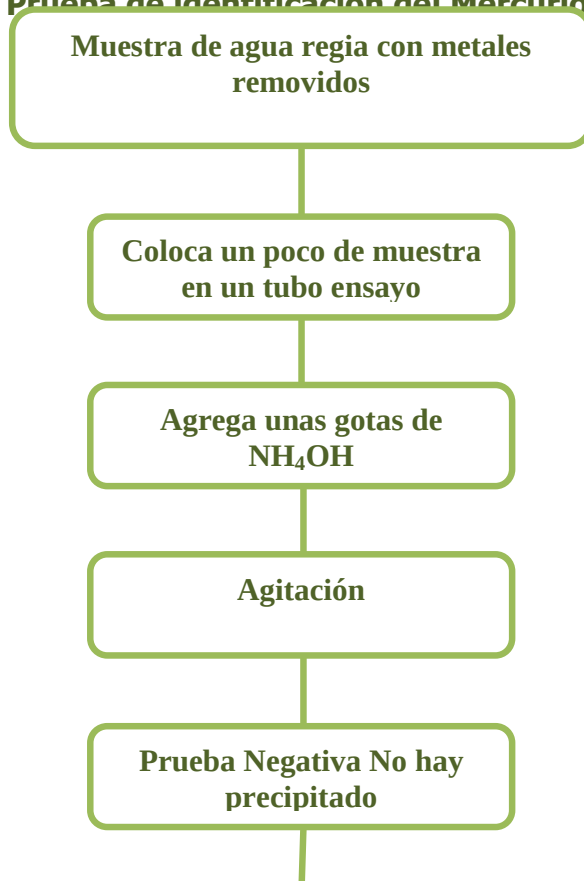
9.1 Métodos Analíticos.

9.1.1 Prueba de identificación del Plomo Pb^{+2}

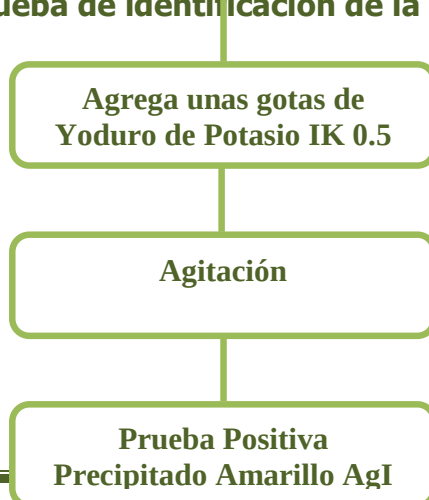




9.1.2 Prueba de identificación del Mercurio Hg_2^{+2}



9.1.3 Prueba de identificación de la Plata Ag^+





9.1.4 Prueba de identificación del Bismuto Bi^{+3}

Muestra de agua regia con metales removidos

Dilución de 5 ml de muestra en 25 ml de agua

Ajuste de pH con Hidróxido de Amonio

Coloca un poco de muestra diluida en tubo de ensayo

Agregan gotas tioacetamida $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ al 10%

Agrega temperatura durante 7 minutos

Se enfría y filtra el precipitado

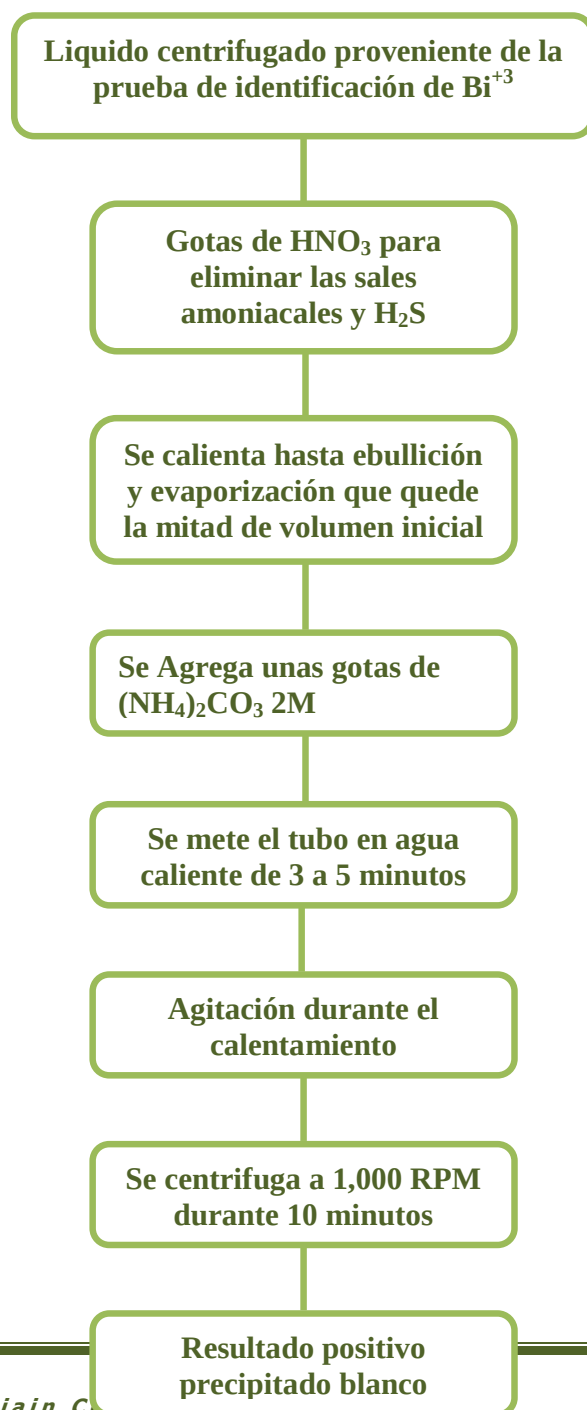
Se agrega NH_4OH al líquido sobrante

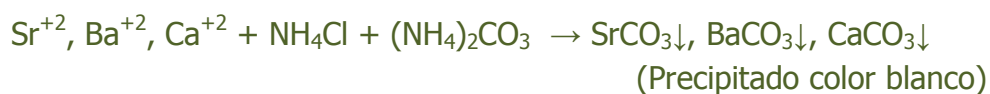
Centrifuga 1,000 RPM durante 10 minutos

Prueba positiva Precipitado color pardo

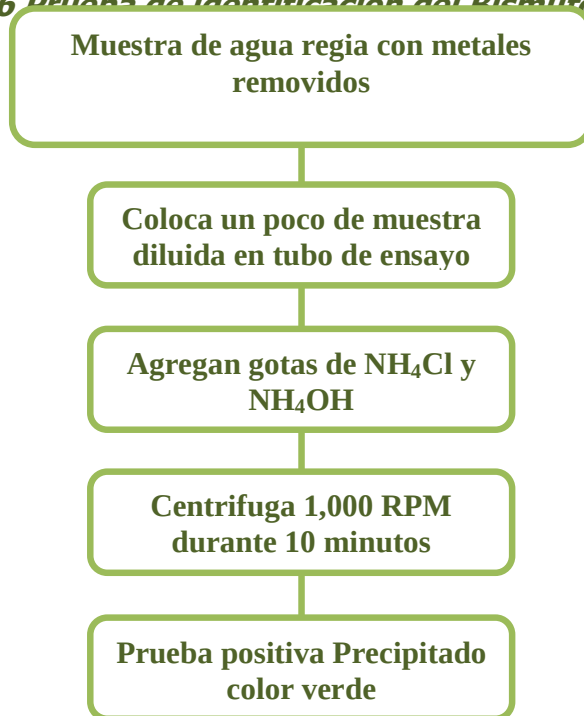


9.1.5 Prueba de identificación del Estroncio Sr^{+2} , Bario Ba^{+2} y Calcio Ca^{+2}

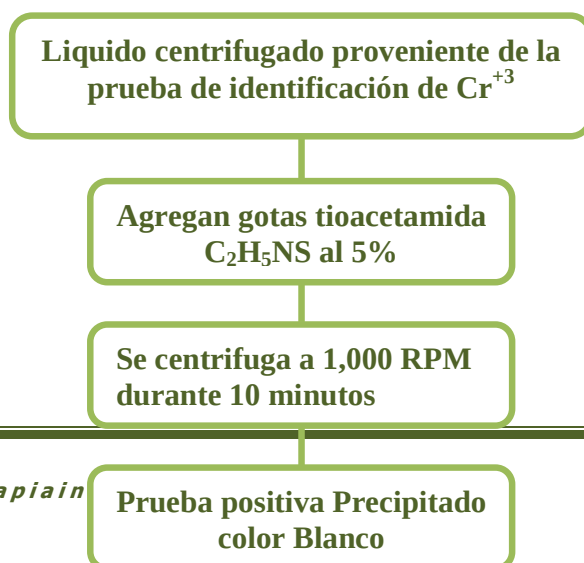




9.1.6 Prueba de identificación del Bismuto Cr^{+3}



9.1.8 Prueba de identificación del aluminio Al^{+3}





Cuadro 1. Resumen Prueba y Resultados Marchas Analíticas.

Prueba de identificación	Reactivo	Resultado
Identificación Plomo Pb+2	Dicromato de Potasio 0.1 M K ₂ Cr ₂ O ₄	Positiva precipitado o turbidez amarilla
Prueba de identificación Mercurio Hg ₂ +2	hidróxido de amonio NH ₄ OH	Negativa
Prueba de identificación Plata Ag+	Yoduro de potasio 0.5 M IK	Positiva precipitado de color amarillo claro
Prueba de identificación Bismuto Bi+3	Tioacetamida al 10% C ₂ H ₅ NS	Positiva precipitado de color pardo
Prueba de identificación Estroncio Sr+2, Bario Ba+2 y Calcio Ca+2	Carbonato de amonio (NH ₄) ₂ CO ₃ 2M	Positiva precipitado de color blanco
Prueba de identificación Cromo Cr ₃ +	Cloruro de Amonio NH ₄ Cl / Hidróxido de Amonio NH ₄ OH	Positiva precipitado de color verde
Prueba de identificación Aluminio Al+3	Tioacetamida al 5% C ₂ H ₅ NS	Positiva precipitado de color blanco

9.1.9 Resultados del análisis químico cuantitativo de las muestras de vidrio de PDP

Resultados del análisis químico cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X permite el determina la presencia de elementos como óxidos de producto residual de lavados en medio ácido (Agua Regia) de vidrio de pantalla de TV, frontal y trasero.

Se puede apreciar un dominio de SiO_2 ya que se está tratando un residual de vidrio, 22.2% de Oxido de Titanio (TiO_2) y 12.5% de Oxido de Plata AgO , por lo que es recomendable considerar la extracción de estos metales por el valor que tienen. En el Cuadro 2, se ofrecen la relación porcentual de cada material obtenido.

Cuadro 2. Análisis cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X.

Oxido	Mezcla de Vidrios (frontal y trasero) residuales tratados	Mezcla de Vidrios (frontal y trasero) residuales tratados y lavado	Vidrio trasero residual tratado y lavado
Ag₂O	0,041	0,318	12,5
TiO₂	0,869	3,92	22,2
ZrO₂	Nd	nd	0,053
SiO₂	90,5	69	48,7
Al₂O₃	3,28	6,4	5,88
MgO		2,52	1,25
CaO	0,318	0,423	0,732
Na₂O	Nd	0,13	0,277
K₂O	0,357	0,597	0,864
SO₃	Nd	0,149	0,051
SrO	Nd	0,099	1,8
BaO	2,46	4,8	2,91
Pt	Nd	0,218	nd
BiO₂	Nd	8,05	nd
Cr₂O₃	0,8	0,427	Nd
Cl	1,38	3,01	2,83
CeO₂	Nd	nd	nd
TOTAL	100,005	100,061	100,047

nd: elementos no fueron detectados

9.2 Métodos Electroquímicos.

9.2.1 Voltametría cíclica

Para poder determinar el potencial de oxidación y reducción de la plata, se realizaron voltametrías de una muestra del líquido de lixiviación proveniente de una pantalla de televisión de plasma.

Usando un vaso de precipitado se diseñó una celda electroquímica constituida de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo (varilla de grafito),
- Electrodo de referencia: es un electrodo de AgCl/KNO_3 ; Consta de un electrodo de plata sumergido en una disolución de KNO_3 saturada de cloruro de plata.
- Contraelectrodo: Hecho de alambre de platino; Se utiliza platino debido a que es relativamente inerte.

La muestra fue colocada dentro de la celda, posteriormente los electrodos fueron conectados al potencióstato (EC Epsilon), el cual se encuentra interconectado a una computadora que cuenta con un software, dentro de la celda fue ingresado un agitador magnético; la celda fue puesta sobre una parrilla agitador la cual fue encendida durante un minuto para agitar la muestra.

Con el objetivo de evitar que el oxígeno disuelto presente en la muestra, se burbujee nitrógeno gas por un lapso de 1 minuto aproximadamente.

Diseñada la celda de trabajo se procedió a realizar las voltametrías, inicialmente se busco el potencial del circuito para fijar los límites del barrido de potencial.

Debido a que el liquido lixiviado se encontraba demasiado acido por contener agua regia ocasionando dificultad en las voltametrías, haciendo que no se distinguieran electronegatividades de posibles trazas por la presencia de la plata en el liquido lixiviado, esto no significaba la ausencia del metal sino que probablemente, el arreglo cristalino no permite detectar el proceso redox de la plata por este método.

Por tal motivo, la concentración de la muestra fue diluida 9:1 (90% de agua: 10% liquido de lixiviación)

El criterio utilizado para realizar la clasificación fue la medida de la diferencia de potencial a la cual se presenta una misma corriente (región catódica), entre un barrido positivo y un barrido negativo (partiendo siempre del potencial del circuito abierto), realizando varios barridos, la serie de condiciones de trabajo se muestran en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Barridos voltamperométricos a diferentes potenciales

Barridos	Potencial (mv)	Barridos	Potencial (mv)
1	550	12	-550
2	500	13	-500
3	450	14	-450
4	400	15	-400
5	350	16	-350
6	300	17	-300
7	250	18	-250
8	200	19	-200
9	150	20	-150
10	100	21	-100
11	50	22	-50

El siguiente paso fue buscar de las bandas obtenidos en los voltamperogramas (graficas) cual correspondía a la plata por lo que se preparo una solución de AgNO_3 1N. Se añadieron 0.5 ml a la muestra dentro de la celda, luego se aplico agitación y se burbujeó nitrógeno.

Obtenida las voltamperometrias estas fueron comparadas con y sin adición de 0.5 mL. de solución de AgNO_3 1 N, realizando el análisis comparativo como se muestra de la las Figuras 15 a la 21 a potenciales de 200 y 250 mv. hay un incremento en el pico, lo que indica que ese pico corresponde a la presencia de la

plata, lo cual permite el considerar un potencial de electrodeposición entre 200 y 250 mV. Con una corriente de aproximadamente 0.7 amperes.

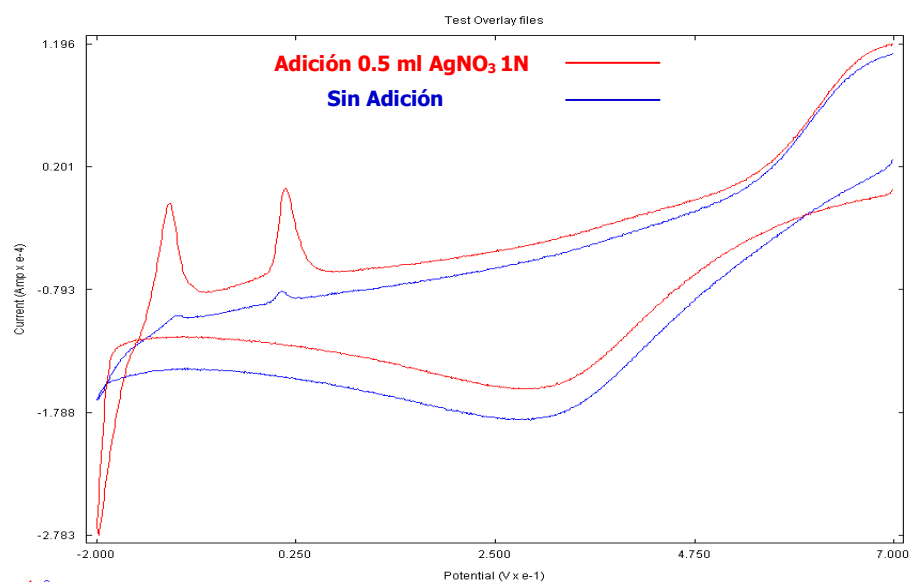


Figura 15. Potencial -200 mv muestra sin AgNO₃ Vs Adición AgNO₃ 1N

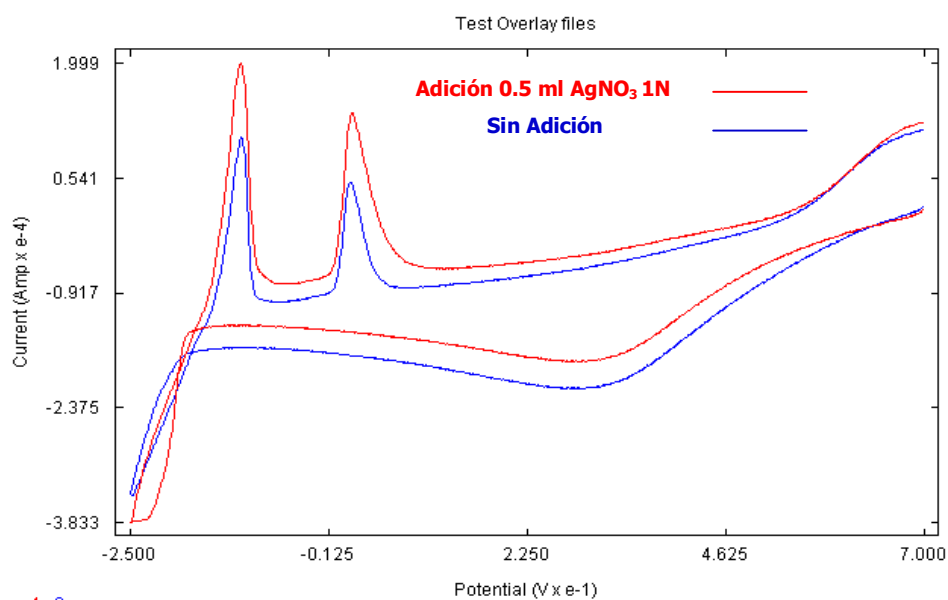


Figura 16. Potencial -250 mv muestra sin AgNO₃ Vs Adición AgNO₃ 1N

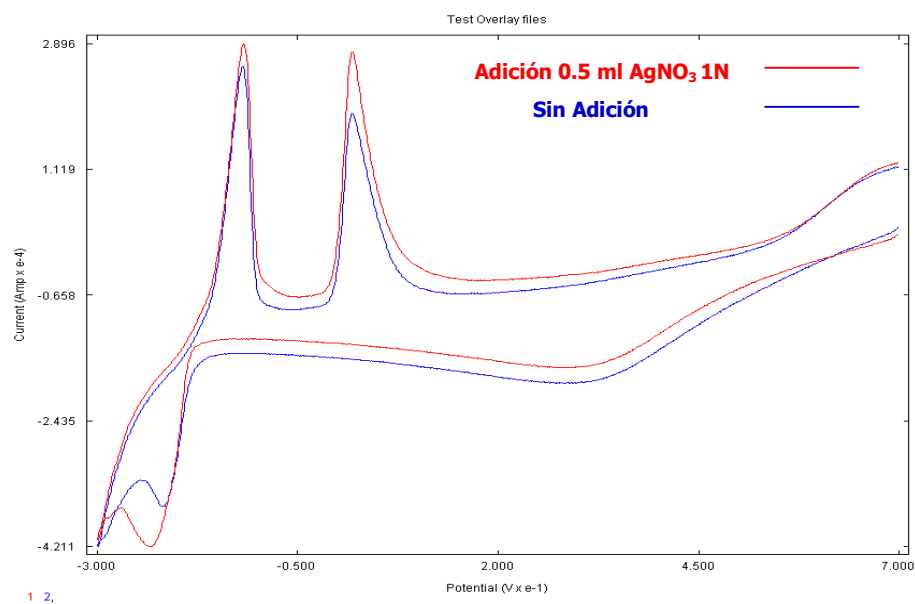


Figura 17. Potencial -300 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N

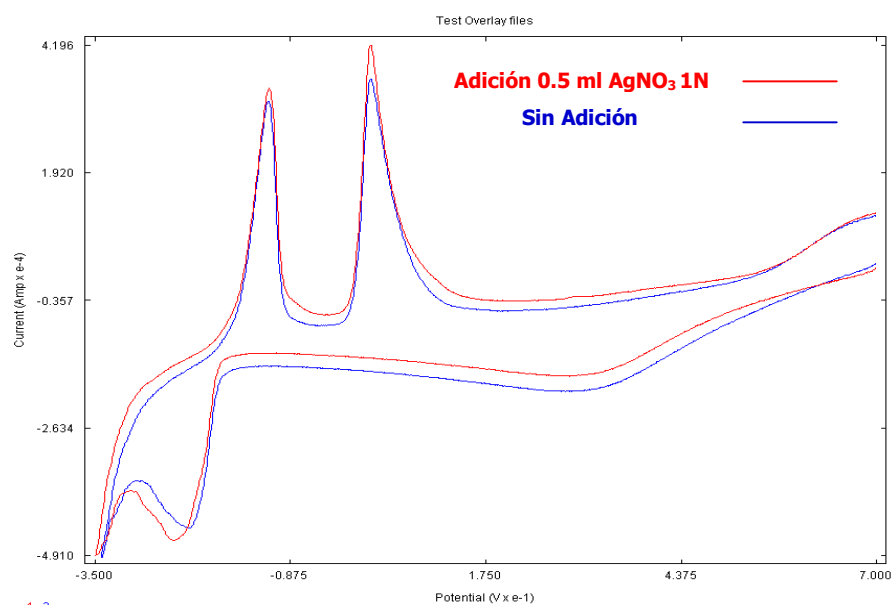


Figura 18. Potencial -350 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N

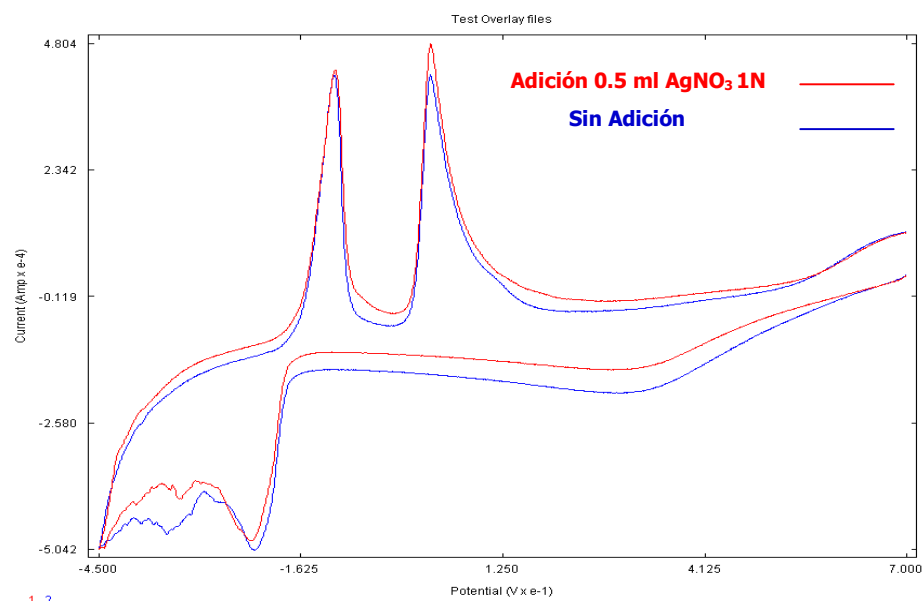


Figura 19. Potencial -450 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N

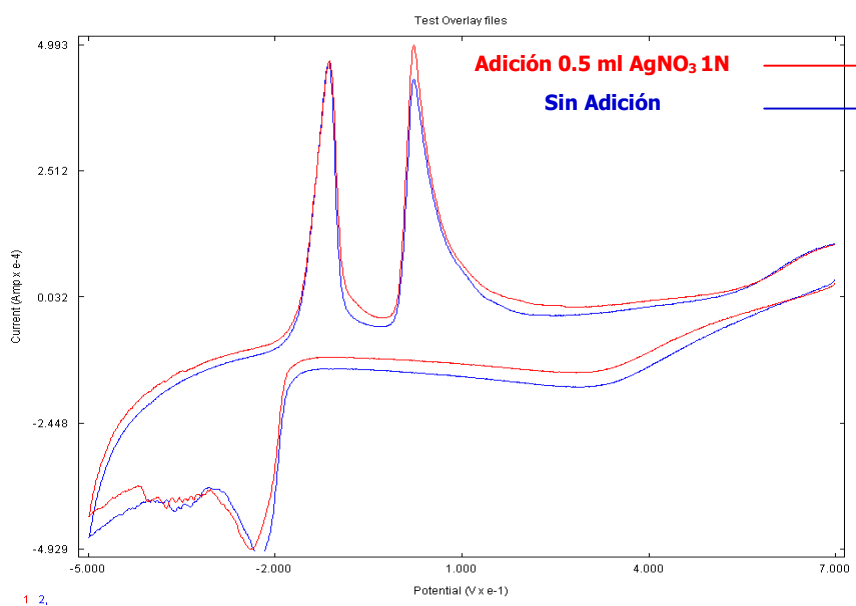


Figura 20. Potencial -500 mv muestra sin AgNO_3 Vs Adición AgNO_3 1N

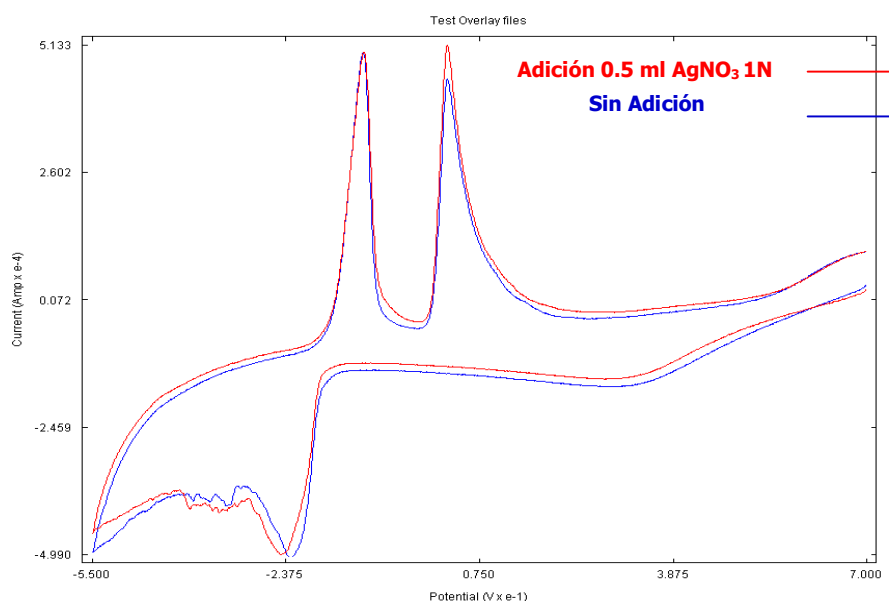


Figura 21. Potencial -550 mv muestra sin AgNO₃ Vs Adición AgNO₃ 1N

9.2.2 Electrodeposiciones de la plata

9.2.2.1 Análisis morfológico

Una vez obtenido los potenciales de trabajo mediante la técnica de voltametría cíclica, se procedió a realizar las electrodeposiciones de la plata se llevaron a cabo mediante la técnica de Cronoamperometría, es una técnica electroanalítica basada en la medición de la corriente debida a difusión en función del tiempo, después de aplicarse un escalón de potencial. Una aplicación importante de la Cronoamperometría es la evaluación de los coeficientes de difusión de especies electroactivas en solución.

Al igual que en la técnica de voltametría se diseñó una celda usando un vaso de precipitado en el cual se con tres electrodos Usando un vaso se colocaron

constituida de tres electrodos: Electrodo de trabajo (varilla de grafito), Electrodo de referencia: es un electrodo de AgCl/KNO_3 , Contraelectrodo: Alambre de platino.

Los electrodos fueron conectados al potencióstato, se colocó sobre una parrilla eléctrica con sistema de agitación electromagnética, para que se llevara a cabo la agitación se colocó dentro de la celda un pequeño agitador magnético; para eliminar el oxígeno presente en la solución, se burbujeó Nitrógeno para evitar que el oxígeno interfiera con el proceso de electrodeposición. La electrodeposición se realizó durante un periodo de 30 minutos, al finalizar este tiempo se tomó el electrodo de trabajo (grafito) para verificar su superficie de trabajo la aparición de una pequeña capa que nos diera indicios de la probabilidad de electrodeposición de plata.

Para poder observar la posible electrodeposición de la plata, se realizó una observación superficial del electrodo de grafito con apoyo de un Microscopio Óptico, antes y después del ensayo, en las Figuras 22 y 23 se presentan un par de imágenes, usando en el enfoque luz normal y polarizada (para mejor definición de fase con Plata), que permiten visualizar el efecto superficial que presenta el electrodo de grafito al ser tratado en una solución residual con plata diluida al 1 % con agua destilada. Es notable la diferencia que se aprecia el uso de luz normal y polarizada sobre la muestra que ha presentado depósito de Plata.

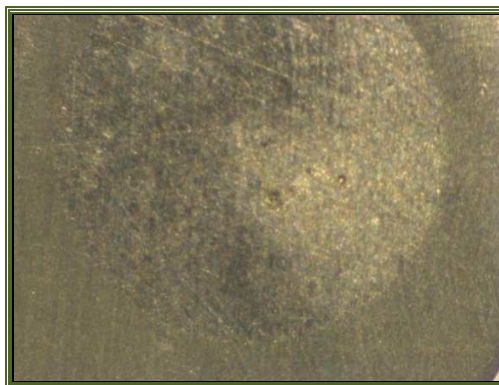


Figura 22. Imagen de área superficial del electrodo de grafito sin electrodeposición.

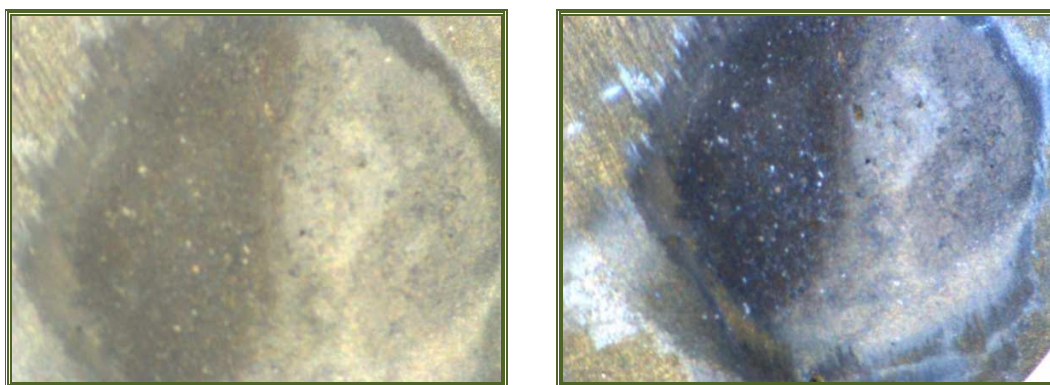


Figura 23. Imagen bajo luz normal y polarizada de área superficial del electrodo de grafito después de electrodeposición en solución al 1 %.

Posteriormente se continuo haciendo electrodeposiciones con cambios en la concentración de la muestra y a diferentes tiempos, tal y como se muestra en la figura 24, muestra diluida al 20% con 20 minutos de electrodeposición aplicando 250 milivolts, en la imagen se puede observar que la cantidad de plata depositada en la superficie del electrodo de grafito es mayor en comparación con la de concentración del 1%.

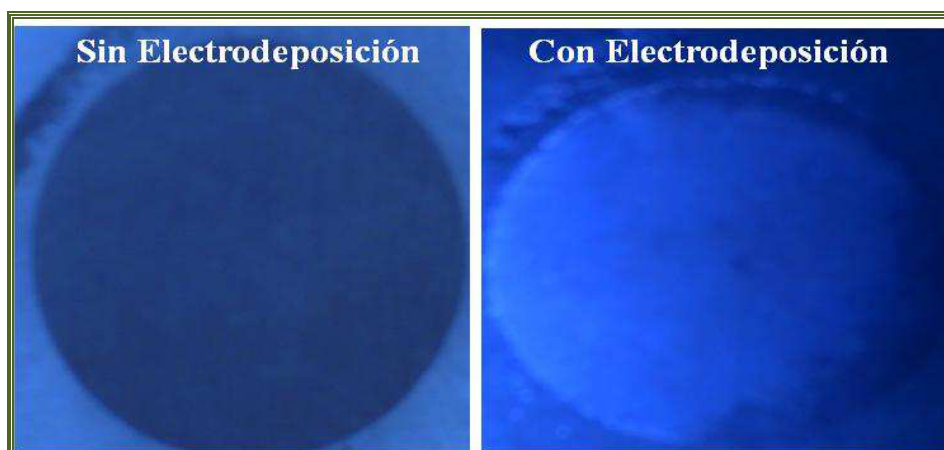


Figura 24. Imagen bajo luz polarizada del electrodo de grafito antes y después de la electrodeposición en solución diluida al 20%.

Conforme a resultados por microscopia óptica en cuanto a apariencia de presencia de elementos, se procede a aplicar Microscopia Electrónica de Barrido, sobre la superficie de manera directa, se observa en primer lugar una depositación homogénea, uniforme lo cual es apreciable a bajos aumentos (1000 y 2500), ya sobe mas acercamiento se observan partículas de variedad de formas, predominado aquellas de habito circular que tienden a forma aglomerados, asimismo se identifican partículas poliédricas. Aplicando análisis químico elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) ha sido posible identificar la presencia de Plata. En la Figura 25, se ofrece una serie de imágenes que permiten dar un seguimiento a diferentes aumentos de la superficie y visualizar la apariencia de las partículas de plata.

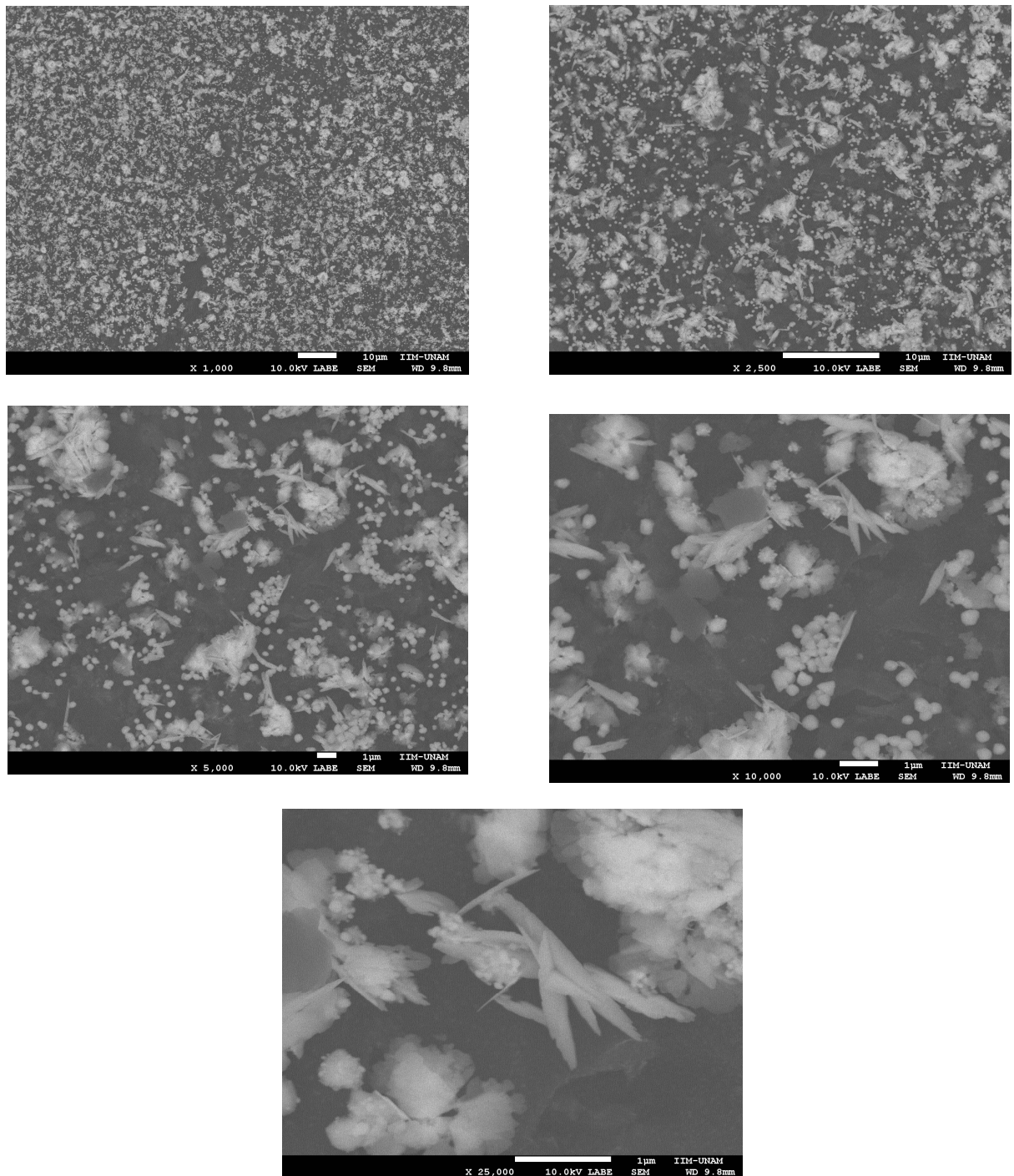


Figura 25. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/20 minutos en concentración al 20 %.

Continuando con las electrodeposiciones en la figura 26, se aprecia la imagen comparativa de área de trabajo del electrodo de grafito antes y después de la electrodeposición de una muestra diluida 90/10 de Agua desionizada/Muestra, con un tiempo de electrodeposición de 20 minutos aplicando 250 milivolts.



Figura 26. Imagen bajo luz polarizada y normal del electrodo de grafito antes y después de la electrodeposición en solución diluida al 10%.

Prosiguiendo el análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) sobre la solución diluida al 10 %, es posible el apreciar una superficie más abundante de fase depositada, mayor tamaño de zonas con aglomerados y las partículas predominan aquellas de hábito poliédrico, se puede de igual forma el hacer notar el que se tienen partículas de forma laminar. Aplicando análisis químico elemental (EDS) se identifica la presencia de Plata. En la Figura 27, se ofrece una serie de micrografías que permite visualizar la conformación de los aglomerados durante el proceso de electrodeposición.

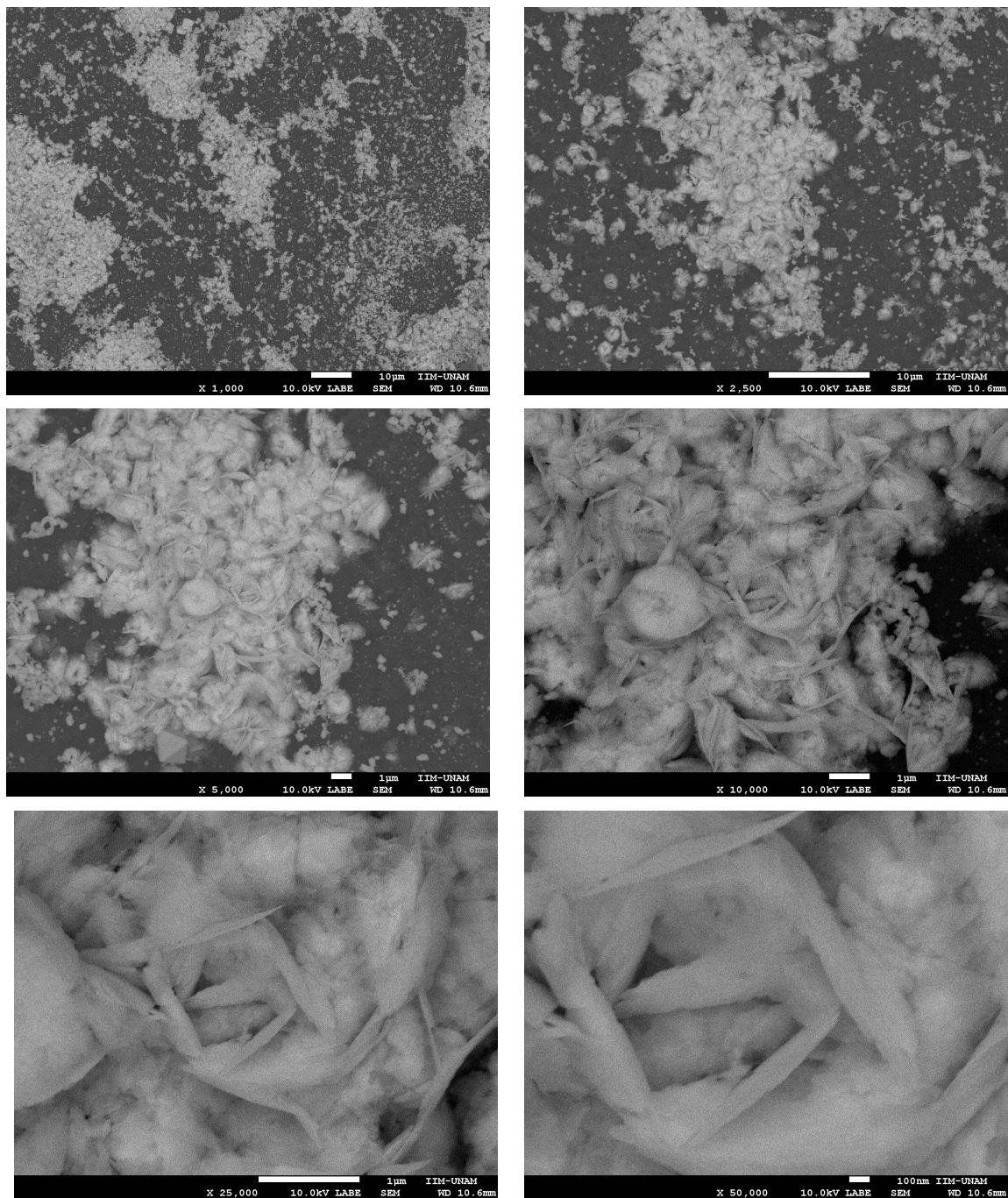


Figura 27. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada

aplicando 250 mV/20 minutos en concentración al 10 %.

Es posible apreciar de igual forma la presencia de cristales perfectamente definidos interconectados en la zona de aglomeración, en la Figura 28, se ofrece un par de micrografías que permiten visualizar la forma octaédrica.

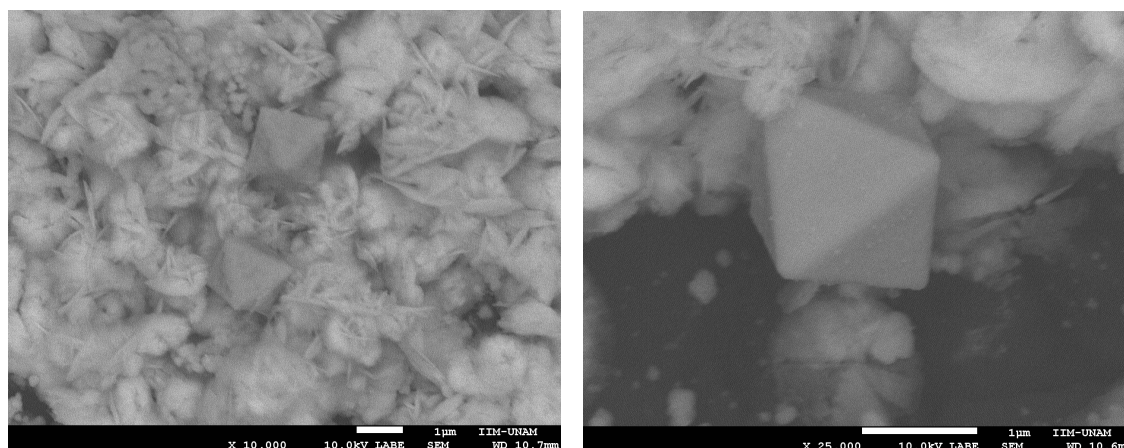


Figura 28. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada

A fin de determinar analizar el grado de electrodeposición en función del tiempo, se aplico un intervalo de variación de 20 hacia 10 minutos, dejando constante el voltaje.

Como resultado aplicando análisis morfológico de la superficie electrodepositada, se observa el bajo grado considerando el área superficial del electrodo de grafito, en la Figura 29 se presenta la serie de micrografías del proceso en el cual se aplico 15 minutos, si bien se identifica Plata, se aprecian una serie de partículas de forma circular y que están en proceso de conformar aglomerados, resultando interesante ya que es posible dar un seguimiento al proceso en función de tiempo.

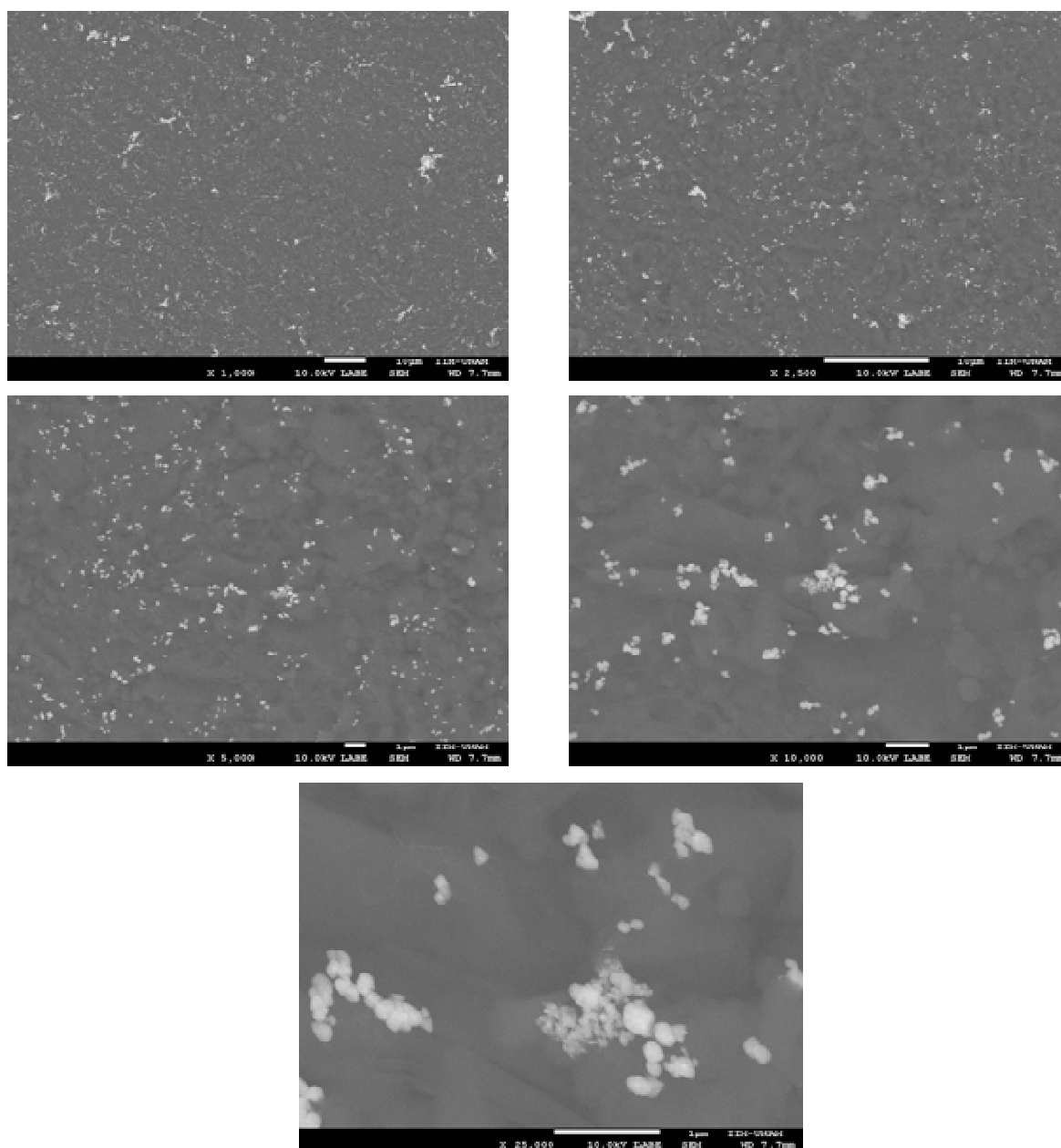
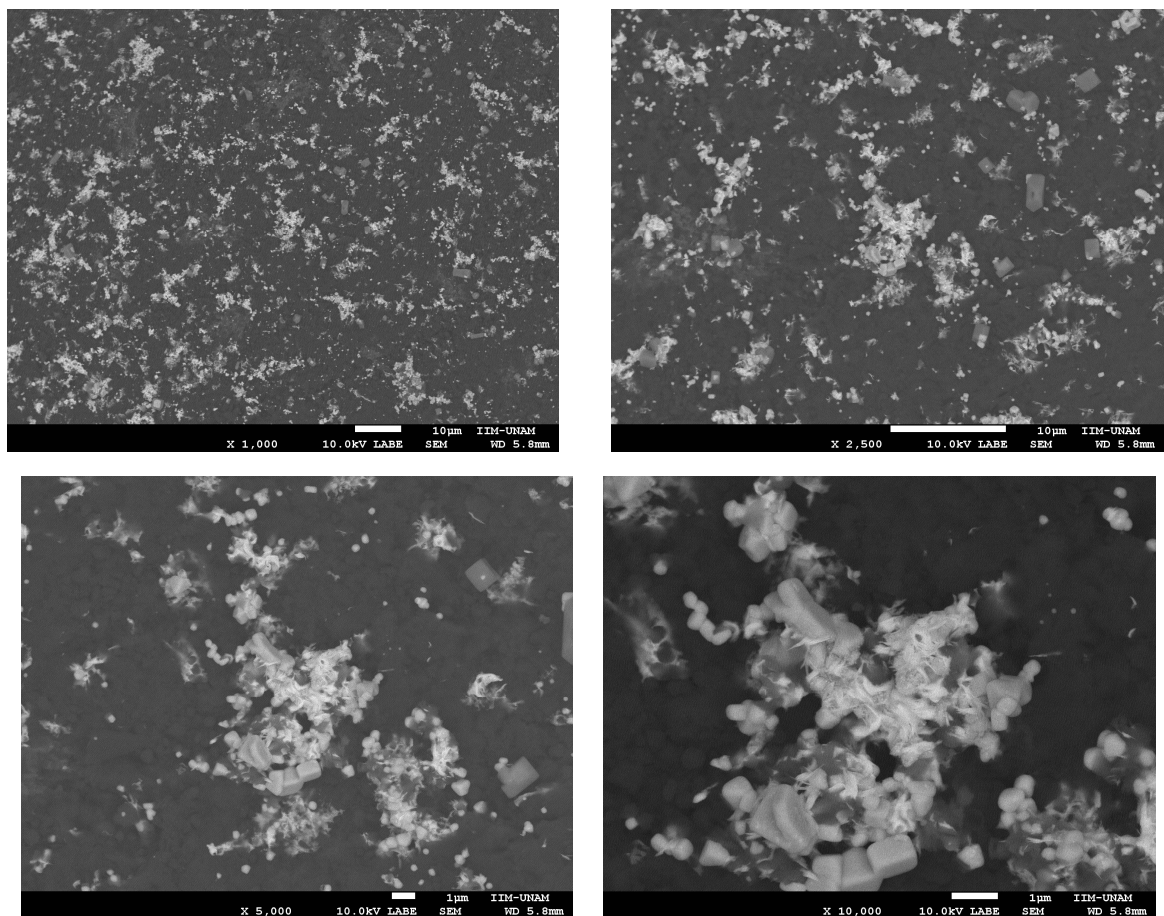


Figura 29. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/15 minutos en concentración al 10 %.

Prosiguiendo con el ensayo a 10 minutos de exposición, se presenta el mismo efecto, disminución de zona electrodepositada y presencia de partículas aisladas, aglomerados en menor grado y claramente se puede apreciar partículas de forma poliédrica con microesferas superficiales como se puede apreciar en la serie de imágenes de la Figura 30.



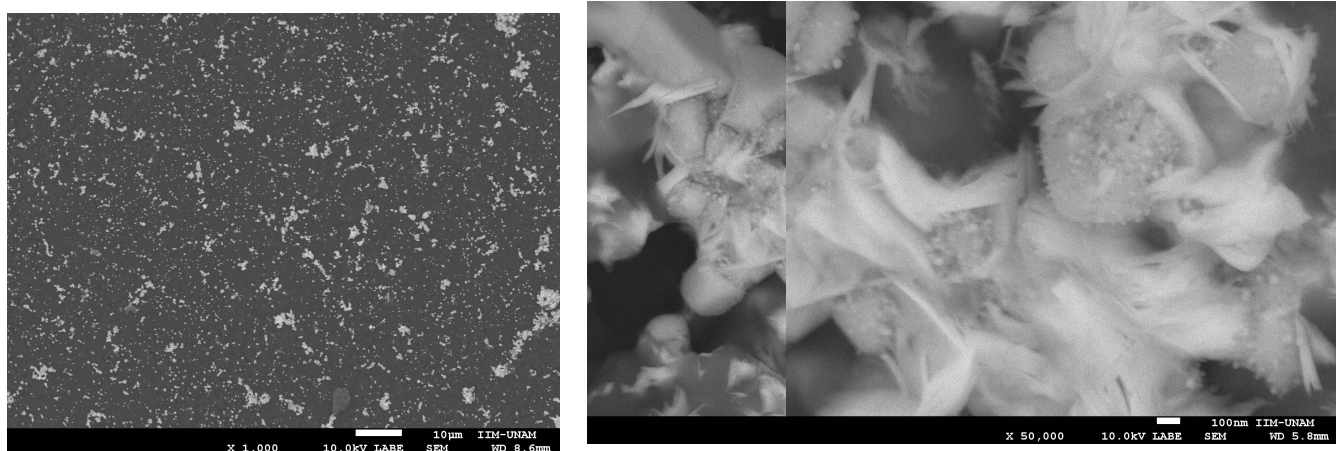


Figura 30. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 250 mV/10 minutos en concentración al 10 %.

Aplicando un diferente voltaje (200 mV) en el proceso de electrodeposición, es posible apreciar una disminución de grado de electrodeposición (Figura 31). Se identifica Plata, y observa un aspecto de depósito que se puede decir en etapa inicial, baja zona de pequeños aglomerados que no llegan a las 10 micras y la mayoría de la zona analizada con diminutas partículas de plata, de igual forma partículas poliédricas y esféricas con microesferas superficiales.

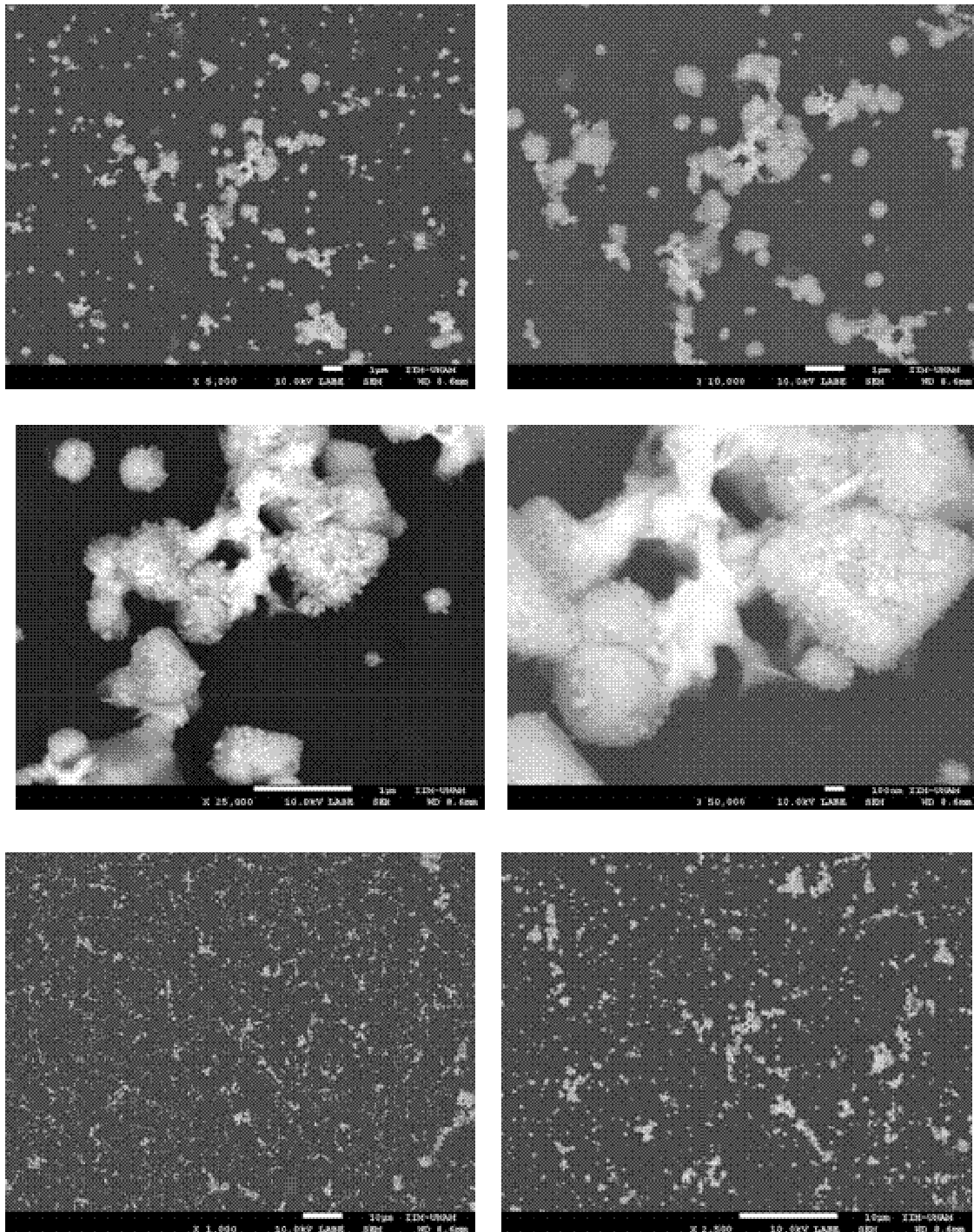
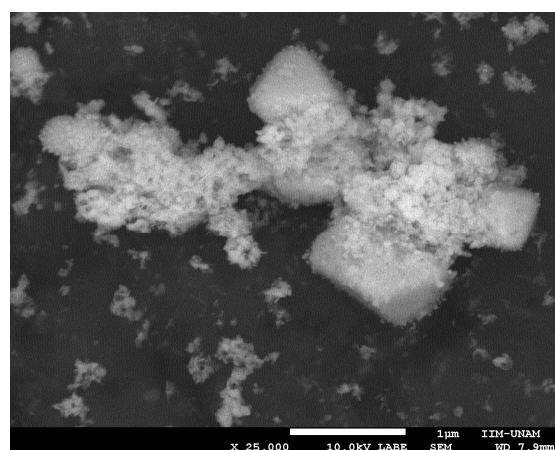
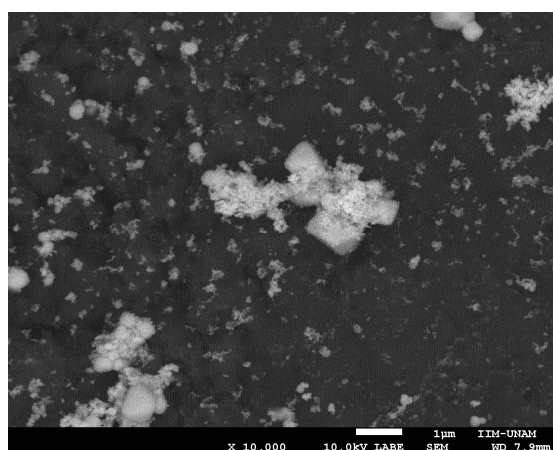
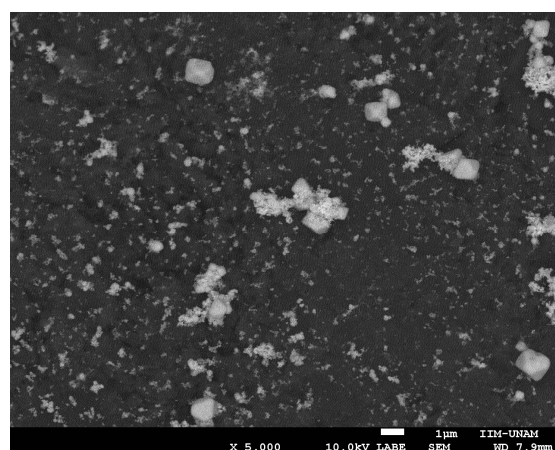
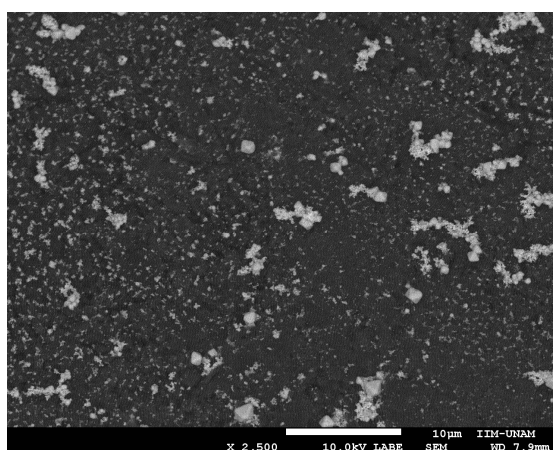


Figura 31. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 200 mV/20 minutos en concentración al 10 %.

De igual forma se realizan ajustes en función del tiempo, puntualmente a 10 y 5 minutos. En la Figura 32, se presenta una serie de micrografías que permiten dar seguimiento al proceso de electrodeposición, presentándose un efecto similar; disminución de área de depósito, lo interesante es el que es posible observar de manera más clara el inicio de formación de microesferas sobre las partículas, que es de esperarse ya que el tiempo de reacción tiende a disminuir aunado al bajo voltaje.



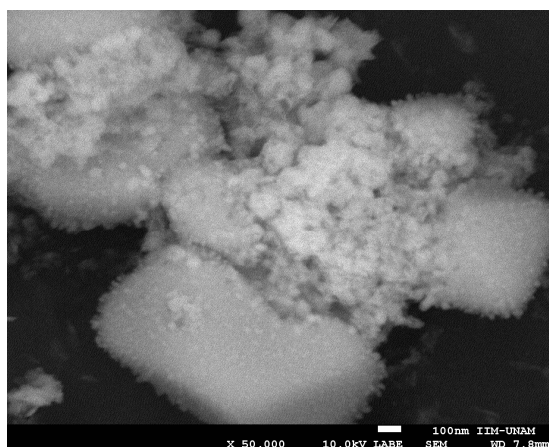


Figura 32. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 200 mV/10 minutos en concentración al 10 %.

El efecto al aplicar 5 minutos el proceso de electrodeposición, como es de esperar, genera un superficie de electrodo de grafito con bajo cantidad de zona con bajo grado de presencia de partículas, tienden a presentarse, se puede estimar una distribución homogénea de partículas aisladas de hábito circular recubiertas por baja cantidad de nanoesferas, interesante ya que se aprecian partículas de tamaño nanométrico y de manera más clara se puede apreciar el inicio de electrodeposición. En la Figura 33 se puede dar seguimiento en cuanto a visualización a diferentes aumentos.

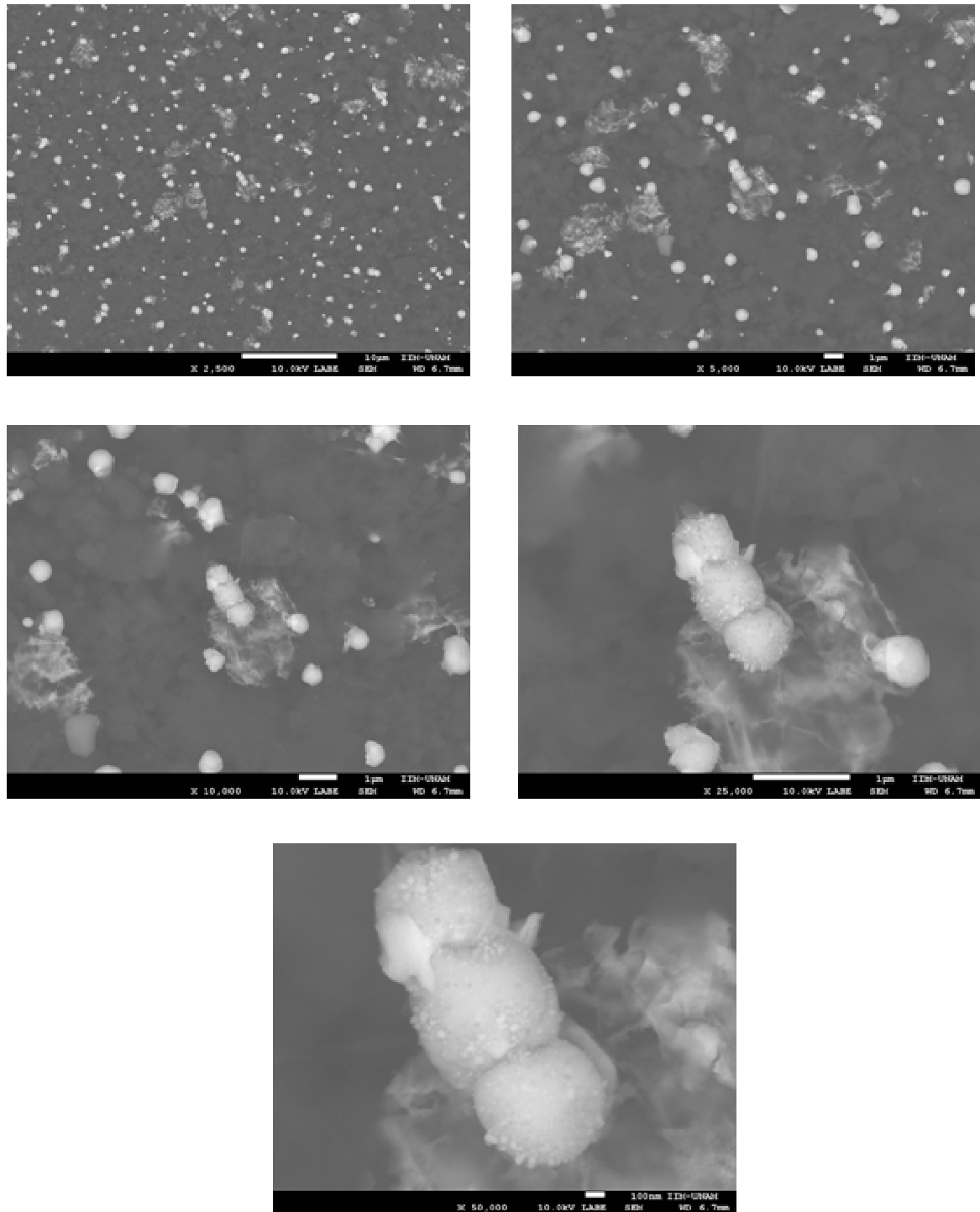


Figura 33. Imágenes MEB de superficie de grafito con Plata electrodepositada aplicando 200 mV/5 minutos en concentración al 10 %.

10. CONCLUSIONES

En la presente investigación se logro la remoción de plata del lixiviado de soluciones corrosivas obtenida del proceso de remoción de los metales que componen las capas de los recubrimientos de la pantalla del vidrio de televisiones de plasma.

En este trabajo se utilizaron dos metodologías, reacciones químicas de precipitación con marchas analíticas y métodos electroquímicos con Voltametría Cíclica y electrodeposiciones con técnica de cronoamperometría.

Los parámetros óptimos para la remoción de la plata por método electroquímico se concluye que son óptimos: Potencial de trabajo entre los intervalos de 200 a 250 mv con una corriente de 0.7 amperes y el utilizar una concentración de muestra entre un intervalo de 10 y 20% en volumen, con un tiempo de 20 minutos se obtienen una mayor cantidad de electrodeposición de plata.

En definitiva, la solución a una concentración 20 %v presenta mejores resultados en cuanto a grado de electrodeposición, sin embargo, dependiendo de tamaño de partículas deseadas de obtener, se sugiere el trabajar a concentraciones de 10 %v, ya que fue posible identificar partículas a nivel nanométrico, que si bien se desea en el presente trabajo obtener el mejor rendimiento, se concluye que la de 20 % es la adecuada.

Los tiempos de exposición son de interés, el aceptado fue de 20 minutos, y en caso de desear realizar un estudio cinético de crecimiento de zona de fase depositada, ideal el trabajar entre 5 y 20 minutos.

E cuanto a identificación de plata, en todos los casos es positiva, sin descartar el arrastre de elementos que pueden ser considerados co-electrodepositados.

De las técnicas utilizadas se concluye que es más factible la de precipitación debido a que para el método electroquímico se requiere una mayor disponibilidad de recursos para invertir en equipos y materiales costosos necesarios para la remoción de la plata.

En cambio para el proceso de precipitación no se requieren grandes inversiones en materiales y equipos.

11. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

Durante el trabajo de investigación desarrollado en la presente tesis, han surgido ideas para futuras líneas de investigación, las cuales se mencionan a continuación:

1. Recuperación de metales de valor presentes en la muestra analizada como el titanio.
2. Remoción de componentes tóxicos como el plomo, cromo, bario.
3. Uso y aprovechamiento como sustituto de materia prima que utiliza vidrio en su sistema, una vez que se ha lixiviado los metales, aprovechando aquellos de valor agrado y eliminando lo considerados contaminantes.
4. Desarrollar el proceso de recuperación de la plata a nivel industrial.

XII. BIBLIOGRAFÍA

Wikipedia. ((Historia y Tecnología del Tv de Pantalla de Plasma, http://es.wikipedia.org/wiki/Pantalla_de_plasma)). Obtenido de http://es.wikipedia.org/wiki/Pantalla_de_plasma.

Samsung Economic Research Institute. (2009). Obtenido de www.seriworld.org/

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (9 de Noviembre de 2011). Obtenido de www.segam.gob.mx

United States Environmental Protection Agency. (19 de Abril de 2012). Obtenido de <http://www.epa.gov/>

United States Government Accountability Office. (19 de Abril de 2012). Obtenido de **Electronic Waste:** www.gao.gov

Agency, U. S. (Mayo de 2007). *Management of Electronic Waste in the United States*. Obtenido de <http://www.epa.gov/ecycling/manage.htm>.

Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Falcone, R., & Hreglich, S. (2005). Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. *Waste Management*, 25(2), 183-189.

Barbosa, L., Sobrala, L., & Dutra, A. (2001). Gold electrowinning from diluted cyanide liquors: performance evaluation of different reaction systems. (Pergamon, Ed.) *Minerals Engineering*, 14, 963-97.

Burrien M., F., Arriba J., S., Lucena C., F., & Hernández M., J. (2007). *Química analítica cualitativa*. Thomson.

Camargo-Negrete, G. (2009). *Recuperación del vidrio de pantallas de plasma residuales mediante lavados corrosivos*. Tesis de maestría, Tijuana.

Castro, L. A., & Martins, A. H. (2009). Recovery of Tin and Copper by Recycling of Printed Circuit Boards From Obsolete Computers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 649-657.

Chatelut, M., Gobert, E., & Vittori, O. (2000). Silver electrowinning from photographic fixing solutions using zirconium cathode. (Elsevier, Ed.) *Hydrometallurgy*, 54, 79–90.

Chaverra Areas, D. E., & restrepo Baena, O. J. (s.f.). Metodología para la recuperación de cobre de tarjetas de circuitos impresos de computador.

Chen, J. P., & Lim, L. (2002). Key factor in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals. *Chemosphere*, 49, 363-370.

Chmielewski, A., Urbtiski, T., & Migdal, W. (1996). Separation technologies for metals recovery from industrial wastes, Hydrometallurgy. *Elsevier*, 45, 333-344.

Cook, D. J., & Das, S. K. (2003). *Phhttp://www.pctechguide.com*. Obtenido de <http://www.pctechguide.com/pctechguide-site-updates/2003-updates-to-the-pc-technology-guide>.

Dutra, A., A., E., & P.P., B. (2000). Cadmium removal from diluted aqueous solutions by electrowinning in a flow-by cell. (Elsevier, Ed.) *Pergamon*, 13, 1139-1148.

Dutra, A., Rocha, G. P., & R., P. F. (2008). Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. (Elsevier, Ed.) *Journal of Hazardous Materials*, 152, 648–655.

Eastman Kodac Company. (2011). The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities. *Environment Information from Kodak*, J212.

Fornari, P., & Abbruzzese, C. (1999). Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. (Elsevier, Ed.) *Hydrometallurgy*, 52, 209–222.

Guenter, K. (1981). Silver recycling from photographic solutions: review of the methods. *Chemical Labor Betr*, 32, 40-48.

Hui, H., Ji-yu, Z., & Zhong-cheng, G. (2010). Effect of added cobalt ion on copper electrowinning from sulfate bath using doped polyaniline and Pb-Ag anodes. (Elsevier, Ed.) *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, 20, 55-59.

Kahhat, R., Kim, J., Xu, M., Allenby, B., Williams, E., & Zhang, P. (2008). Exploring e-waste management systems in the United States. (Elsevier, Ed.) *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 955–964.

Kim, E.-y., Kim, M.-s., Lee, J.-c., & Pandey, B. D. (2011). Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. (Elsevier, Ed.) *Hazardous Materials*, 198, 206– 215.

Kim, E.-Y., Lee, J.-C., & Kim, B.-S. (2007). Leaching behavior of nickel from waste multi-layer ceramic capacitors, *Hydrometallurgy*. (Elsevier, Ed.) *Hydrometallurgy*, 86, 89-95.

Kogan, V. (2006). Process for the recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical technique.

Lee, M.-S., Ahn, J.-G., & Ahn, J.-W. (2003). Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution. *Hydrometallurgy*.

Lemos, F., Sobral, L. G., & Dutra, A. J. (2006). Copper electrowinning from gold plant waste streams. (Elsevier, Ed.) *Minerals Engineering*, 19, 388–398.

LGPGIR. (19 de Junio de 2007). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Mexico: Diario Oficial de la Federación.

Luna, M. C. (2010). *Análisis cualitativo de cationes*. Universidad Nacional de Catamarca, Secretaría de Ciencia y Tecnología. Editorial Científica Universitaria.

Matsumiya, M., & Matsuura, H. (2005). Pyrochemical process for electrochemically base metals in molten halides combined countercurrent electromigration and electrowinning methods. (Elsevier, Ed.) *Electroanalytical Chemistry*, 579, 329–336.

Mecucci, A., & Scott, K. (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem Technol Biotechnol*, 77, 449-457.

Mecucci, A., & Scott, K. (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 77, 449-457.

Meléndrez P., C., & Camacho D., A. (2009). Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Aventuras del pensamiento*(49).

México, U. N. (s.f.).

http://www.geologia.unam.mx/igl/index.php?option=com_content&view=article&id=457:lfrx-metodos&catid=50:fluorescenciary&Itemid=184. nnnn.

(200).nmnmn.

Nuclear, I. P. (2003). *Presentacion de Analisis Químico por Fluorescencia de rayos X*.

Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M., & Lee, J. C. (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulphate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*.

Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M., & Lee, J.-C. (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. (Elsevier, Ed.) *Hydrometallurgy*, 89, 82–88.

Oliveros Gómez, H. (2011). Metodología para recuperar metales preciosos: oro, plata y grupo del platino, presentes en desechos electrónicos.

Quinet, P., Proost, J., & Van Lierde, A. (2005). Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes.

Ramírez Ortega, P. (2005). *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.

Reyes, V., Ramírez, P., & Veloz, M. (2007). Ag covering of A304 stainless steel from photographic and radiographic residues. En *Theoretical and experimental advances in electrodeposition*. (págs. 179-192). Research Signpost.

Reyes, V., Ramírez, P., & Veloz, M. (2010). *Electrorecuperación de Ag⁺ sobre Ti en un reactor electroquímico filtro prensa*. XXV CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA, Zacatecas.

Rojas P., D. S. (s.f.). Breve explicación de nuevas tecnologías. 1-3.

Rojas Pinzon, D. S. (2008). *Funcionamiento de las pantallas de plasma*. Breve explicación de nuevas tecnologías, Pontificia Universidad Javeriana.

Román, G. J., & Aguilar, M. (2002). Manejo de residuos peligrosos en México. Situación Actual. *FORO CONFINAMIENTO DE RESIDUOS*. San Luis Potosí.

Romo, M. (2003). *Monitores de plasma y diodos emisores de luz*. Boletín, UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DEL ECUADOR, Facultad de Informática y multimedia.

Sheng, P., & Etsell, T. (2007). Recovery of gold from computer circuit board scrap using agua regia. *Waste Manage*.

Skoog, D., Crouch, S., & James H., F. (2008). *Principios de análisis instrumental* (Sexta ed.). Cengage Learning Editores.

Technology, S. A. (2009). *www.sait.samsung.co.kr*.

TECHNOLOGY, S. A. (s.f.). *http://www.sait.samsung.co.kr/eng/main*.

Vazquez, m. (s.f.).

<http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/ova/mod/resource/view.php?inpopup=true&id=738>.

Veit, H. M., Bernardes, A. M., & Ferreira, J. Z. (7 de May de 2006). Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. (Elsevier, Ed.) *Hazardous Waste*, 137, 1704–1709.

Veit, H. M., Moura Bernardes, A., Zoppas Ferreira, J., Soares Tenorio, J. A., & Malfatti, C. d. (2006). Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. (Elsevier, Ed.) *Hazardous materials*, 137, 1704–1709.

Xiao-hua, Y., Gang, X., Rong-xing, L., Yong-gang, L., & Ying, L. (2010). Behavior of arsenic in zinc electrowinning. (Elsevier, Ed.) *Science Press*, 20, 50-54.

Yot, P. G., & Méar, F. O. (2011). Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 236-241.

Zhou, P., Zheng, Z., & Tie, J. (2005). Technological process for extracting gold, silver and palladium from electronic industry waste.