

**PROPUESTA PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LABORATORIOS
FOTOGRAFICOS DIGITALES EN PEREIRA**

**Herlin Fernando Osorio
Cód. 1088.251.973**

**David Rosero
Cód. 1087.994.622**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
ESCUELA DE QUÍMICA
PEREIRA
2010**

**PROPUESTA PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LABORATORIOS
FOTOGRAFICOS DIGITALES EN PEREIRA**

**Herlin Fernando Osorio
Cód. 1088.251.973**

**David Rosero
Cód. 1087.994.622**

**Proyecto de grado, requisito parcial para optar al título de:
Químico Industrial**

Director: Carlos Humberto Montoya N.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
ESCUELA DE QUÍMICA
PEREIRA
2010**

*“Dedicado a todas las personas que dedican
su día a día a hacer del
Mundo un lugar mejor”
David*

*“Dedicado especialmente a mi mamá y a mi hermano
Quienes estuvieron siempre allí presentes sin
Refutar nunca mi accionar”
Fernando*

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos de una manera muy especial a nuestros padres, que con su apoyo hicieron posible la realización de este proyecto.

A nuestro director, Carlos Humberto Montoya N. cuyo trabajo y consejos hicieron posible el desarrollo del proyecto.

A la Facultad de Ciencias Ambientales, cuya colaboración fue invaluable para dar feliz término al proyecto.

A todo el personal de la Universidad, el cual siempre estuvo allí para hacer posible el cumplimiento de esta y otras metas.

A todos nuestros compañeros y amigos los cuales nos acompañaron durante este largo camino, y esperamos que así sea por mucho tiempo, brindando su apoyo, su tiempo libre, y lo mejor de si mismos para nosotros.

CONTENIDO

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	3
3.1. ANTECEDENTES	3
3.2. PROBLEMÁTICA ACTUAL	4
4. JUSTIFICACION.....	5
5. OBJETIVOS	6
5.1. OBJETIVO GENERAL	6
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
6. MARCO TEÓRICO	7
6.1. LA FOTOGRAFÍA	7
6.1.1. Invención de la Fotografía	7
6.1.2. Desarrollo de la Fotografía	8
6.1.3. Fotografía Moderna	8
6.2. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN FOTOGRAFÍA	9
6.2.1. Información Toxicológica	10
7. DISEÑO METODOLÓGICO.....	11
7.1. ANÁLISIS PRELIMINAR.....	11
7.2. TRATAMIENTO DE METALES.....	12
7.2.1. Electrólisis	13
7.2.2. Precipitación con Cloruros	14
7.2.3. Selección del mejor método para metales (AA)	15
7.3. TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGANICOS.....	16
7.3.1. Floculación de Compuestos Orgánicos.....	16
7.3.2. Foto catálisis.....	18
7.3.3. Selección del mejor método (DQO).....	19
7.4. ANALISÍS FINAL	20
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS	21
8.1. Residuo 1: Revelador	21
8.1.1. Análisis Preliminar	21
8.1.2. Eliminación de metales pesados.....	21
8.1.3. Separación de Materia Orgánica	25
8.1.4. Análisis Final	26
8.2. Residuo 2: Blanqueador.....	27
8.2.1. Análisis Preliminar	27
8.2.2. Eliminación de metales pesados.....	28
8.2.3. Separación de Materia Orgánica	31
8.2.4. Análisis Final	32
9. CONCLUSIONES	34
10.1. Propuesta de Tratamiento de Revelador	35
10.2. Propuesta de Tratamiento Blanqueador.....	36
11. BIBLIOGRAFIA	37
12. ANEXOS.....	38

1. RESUMEN

En este documento se desarrolla describiendo detalladamente el procedimiento realizado para una propuesta de tratamiento de efluentes de laboratorios fotográficos en la ciudad de Pereira; sustentando en éste el enfoque y desarrollo de cada técnica utilizada a lo largo del trabajo, como la preparación de reactivos, el montaje de cada técnica, los inconvenientes, los resultados y su análisis y finalmente las sugerencias para que los lectores interesados en el tema a futuro puedan tener un buen soporte a la hora de el manejo de dichos residuos.

2. INTRODUCCIÓN

La Contaminación de quebradas, ríos, lagos, mares y hasta océanos o cualquier lugar en donde confluyan las aguas del planeta. En este caso se hace un estudio para el tratamiento de las aguas residuales de una industria en particular, los efluentes de laboratorios fotográficos digitales en Pereira particularmente.

Es sabido por estudios preliminares que el revelado de las fotografías se hace con materiales fotosensibles como la plata. La plata hace parte del grupo de metales pesados, ellos son considerados contaminantes fuertes, en concentraciones muy bajas en las aguas residuales, concentraciones que están presentes actualmente en los efluentes que están siendo arrojados a las quebradas de Pereira, además la plata es causante de algunas enfermedades tales como la Argiria, que es causada si se ingieren pequeñas cantidades de plata disuelta en agua, se manifiesta con manchas plateadas en la piel, además de la plata, por análisis preliminares y las fichas de seguridad se descubrió que las aguas residuales de dichos laboratorios contienen otros compuestos orgánicos que son bastante tóxicos en trazas para la fauna. . Es por ello que se decidió poner en marcha un plan para el tratamiento de dichos efluentes.

Este proyecto se inicia realizando unas pruebas iniciales para saber en qué condiciones se encuentran cada uno de los dos residuos a trabajar, blanqueador y revelador, luego se plantean cuatro pasos fundamentales, dos para la reducción o eliminación en el mejor de los casos en el contenido de plata de los efluentes, y los otros dos para la disminución hasta límites aceptables de materia orgánica. Para el problema de la plata se sugieren dos técnicas, una Precipitación con NaCl y una Electrolisis con electrodos plata\grafito. Para la eliminación de materia orgánica se propone, una Floculación con AlCl_3 y una Fotocatálisis con TiO_2 .

Finalmente y luego de hacer repetidos ensayos y mediciones de absorción atómica para conocer el contenido aun presente de plata en cada uno de los líquidos luego de la precipitación y la electrolisis. Ensayos de DQO para conocer el contenido aun presente de compuestos orgánicos en cada uno de los líquidos luego de la Floculación y la Fotocatálisis, para así elegir cuál de las técnicas en cada caso es la mejor opción; se realizan unos ensayos finales para obtener el resultado de las características de ambos efluentes, y sacar conclusiones a partir de ello.

3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

3.1. ANTECEDENTES

La fotografía siempre ha sido una industria muy conocida, desde sus inicios en el siglo XIX, hasta la fecha, este arte nos ha cautivado por su capacidad de conservar momentos inolvidables. El fundamento siempre ha sido el mismo, utilizando materiales fotosensibles como la plata^{1, 2}, entre otros contaminantes, se encuentra el Ion plata, residual del proceso de revelado fotográfico, y sustancias orgánicas poco biodegradables según los estudios hasta la fecha^{3, 4}, una serie de análisis preliminares realizados por los autores en las instalaciones del Laboratorio de Aguas y Alimentos de la UTP, mostrando algunas cifras importantes que representan de alguna manera un impacto ambiental por parte de los dos líquidos residuales que presenta esta industria.

Tabla 1: Análisis Preliminares para residuos líquidos

Análisis	Residuo	Residuo de Blanqueador	Residuo de Revelador
pH		6,21	9,96
Densidad (g/mL)		1,068	1,154
DQO (mg/L)		357.300	285.300
DBO ₅ (mg/L)		4.980	3.908
DBO ₅ /DQO		0,073	0,038
Sólidos Totales (mg/L)		59.456	69613
Sólidos Suspendidos (g/L)		0	0
Grasas – Aceites (mg/L)		12	25
Cromo Total (mg/L)		0	0
Plomo (mg/L)		0	0
Plata (mg/L)		19,962	10,654

3.2. PROBLEMÁTICA ACTUAL

Los residuos líquidos en los laboratorios fotográficos son un dolor de cabeza para los empresarios y para las autoridades ambientales, debido a que el mismo contiene una alta carga contaminante y en la actualidad no está teniendo un tratamiento adecuado para la disposición final.

Existen algunas referencias de cómo la plata es eliminada del residuo⁵, sin embargo, se trata de procedimientos no medidos, para líquidos de revelado fotográfico tradicional diferente al utilizado en la actualidad para el revelado de fotografías digitales, adicionalmente, no es el único elemento contaminante del mismo, la materia orgánica involucrada es muy alta según las pruebas preliminares, además, los compuestos involucrados tienen la característica de ser poco biodegradables, lo cual es corroborado ($DBO_5/DQO < 10\%$)³ lo que lo convierte en un foco de estudio para solucionar este problema ambiental.

4. JUSTIFICACION

El agua es un recurso natural muy valioso para la vida, dicho recurso es muy preciado y debemos cuidarlo de la forma más adecuada, en nuestra región, nuestras aguas residuales están siendo depositadas en el río Otún, el cual tiene como destino final el río Cauca, uno de los ríos más importantes en nuestro país.

Las aguas residuales de los laboratorios fotográficos en Pereira son una problemática que por el momento no se le da el tratamiento adecuado, debido a que los residuos líquidos no son tratados en su totalidad, esto causa un problema de contaminación, y además podría llegar a ser un problema de carácter legal para estas empresas, debido a que según el Decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005 expedido por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial⁶, las actividades de los laboratorios fotográficos son un residuo peligroso “Anexo I: Y16 Desechos resultantes de la producción; preparación y utilización de productos químicos y materiales para fines fotográficos”⁶ y deben tratarse según un plan de gestión integral de residuos peligrosos (Art 10 del Decreto).

Los efluentes de los laboratorios fotográficos suelen contener ión plata, y otros componentes tóxicos los cuales, pueden llegar a tener efectos nocivos sobre la salud, como por ejemplo la Argiria, una enfermedad cutánea que no posee cura, y el fenómeno de acumulación en plantas y animales dañando el ecosistema⁷. Teniendo en cuenta estos factores que afectan drásticamente el medio ambiente sería bueno implementar un plan de gestión ambiental para la remoción y tratamiento de metales pesados y materia orgánica en estas aguas residuales.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Proponer y documentar un método para el tratamiento de los residuos líquidos de los laboratorios fotográficos digitales en Pereira.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar los residuos según lo estipulado en el decreto 4741 de 2005 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.
- Proponer un método para disminuir la carga contaminante por metales pesados de los efluentes líquidos en laboratorios fotográficos digitales.
- Proponer un método para la disminución de materia orgánica medida como DQO contenida en los efluentes.

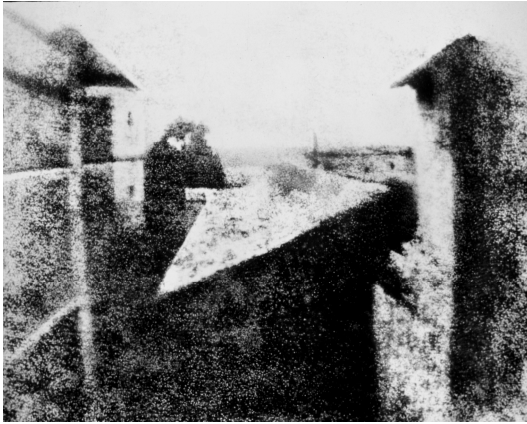
6. MARCO TEÓRICO

6.1. LA FOTOGRAFÍA

La fotografía, el arte de plasmar momentos únicos en el papel, desde sus inicios hasta la fecha se ha convertido en una industria grande, se han desarrollado fotografías para múltiples usos, desde el simple hecho de una foto domestica, hasta las fotos tomadas fuera de este mundo.

6.1.1. Invención de la Fotografía

La fotografía comenzó con el científico francés Joseph Nicéphore Niépce cuando en 1816 haciendo uso de lo que se conoce como cámara oscura tomo las primeras fotografías.



La fotografía más antigua de la que se tiene registro es titulada: "View from the Window at Le Gras"⁸ fotografía en la cual la placa con sales de plata fueron expuestas a la luz por alrededor de ocho horas, por lo que se puede observar en la foto la sombra de las edificaciones a ambos lados del mismo.

Figura 1: La Primera Fotografía del Mundo

6.1.2. Desarrollo de la Fotografía

Después de su invención la fotografía comienza con una serie de cambios, desde la cámara oscura, donde se hace una reacción química fotocatalizada, hasta la utilización de variados métodos para generar imágenes a color, como el uso de filtros de colores primarios en fotografía⁹.



Figura 2: Primera Fotografía a Color

La compañía Kodak realizó grandes avances en la producción de materiales para la fotografía, incluso en la actualidad muchos de los insumos fotográficos utilizados en el mundo son en un buen porcentaje productos Kodak¹.

6.1.3. Fotografía Moderna

La fotografía moderna tiene como base el efecto fotoeléctrico, donde los dispositivos son sometidos a la exposición de la luz por unos pocos instantes y estos emiten una pequeña descarga eléctrica en función del color, lo que hace posible armar el “rompecabezas” y crear una fotografía digital, los avances en fotografía digital han permitido no solo tener almacenadas las imágenes en medios magnéticos y ópticos, sino también, el hacer uso de diferente software para manipular las imágenes e incluso para aprovecharlas como objetos de medición, tal es el caso, que se pueden calcular distancias y detectar algunas anomalías en las superficies, agente patógeno¹⁰

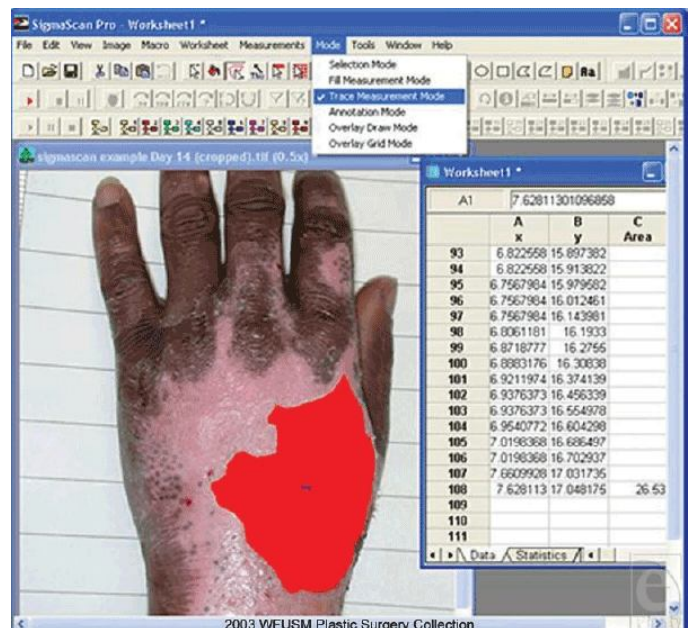


Figura 3: Usos clínicos de la fotografía moderna

6.2. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN FOTOGRAFÍA

La fotografía utiliza diversas materias primas, entre las que se encuentran los polímeros con los cuales están fabricadas las películas, fotos impresas y cámaras; en el caso del revelado de las fotografías la principal materia prima (el papel fotográfico) contiene entre otros el Ion plata, el cual puede afectar el ambiente^{5, 11}.

Otras materias primas que se utilizan son compuestos orgánicos para fijar los colores, hacer la foto más duradera y para hacer el Ion plata sensible a todas las longitudes de onda del espectro visible; entre ellos se encuentran sales inorgánicas y algunos compuestos nitrogenados como N,N-dietilhidroxilamina^{3, 5}, este tipo de compuestos están clasificados como residuos peligrosos y por lo cual deben ser tratados antes de ser eliminados^{5, 6}.

Tabla 2: Composición de los líquidos utilizados para el proceso de revelado fotográfico³.

% en Base Seca	Componente	No. CAS
50 – 55	Dietilenglicol	111-46-6
10 – 15	Carbonato de Potasio	584-08-7
1 – 5	4-(N-etil-N-2-metasulfonilaminoetil)-2-metilfenilendiamina	92-09-1
10 – 155	N,N-dietilhidroxilamina	3710-84-7

El consumo actual de este tipo de reactivos, oscila según la temporada del año, y del establecimiento, en el laboratorio en el cual fue tomada la muestra en el año 2009 se produjeron alrededor de 2500L de aguas residuales, las cuales en el momento tienen un tratamiento incompleto, o casi nulo,¹² mientras en Pereira existen mas de cinco de este tipo de establecimientos que están produciendo otra cantidad indeterminada de residuos.

6.2.1. Información Toxicológica

Dada la presencia de poco convencionales compuestos orgánicos es importante conocer sus posibles efectos sobre la salud. La siguiente tabla es un extracto de las fichas de datos de seguridad de las materias primas utilizadas.^{3, 4, 11}

Tabla 3: Información Toxicológica de compuestos orgánicos involucrados en el proceso de revelado fotográfico.

Compuesto	DL50 mg/kg (Oral-Ratas)	Irritación de la Piel
Carbonato de Potasio	2570	+
N,N-dietilhidroxilamina	2190	+
4-(N-etil-N-2-metasulfonilaminoetil)-2-metilfenilendiamina	273	++
Ag ⁺ (como AgNO ₃)	1173	+

7. DISEÑO METODOLÓGICO

La forma como los residuos fueron tratados se basan fundamentalmente en la naturaleza de los mismos, obtenidos a partir de una serie de análisis preliminares, los cuales dan los parámetros a estudiar, cada uno de ellos se refiere a un tipo de contaminante en particular, el cual, fue eliminado de forma selectiva con los diferentes ensayos.

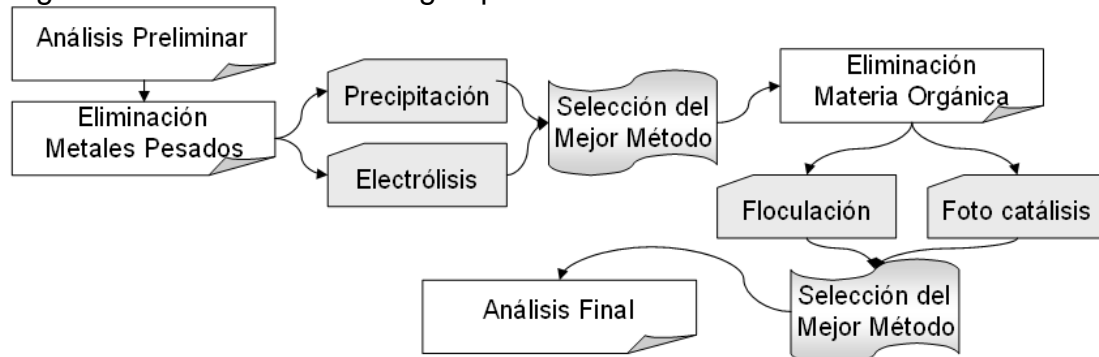
7.1. ANÁLISIS PRELIMINAR

El análisis preliminar sobre ambos residuos consistió, en pruebas generales para residuos líquidos, las pruebas realizadas para la clasificación de los tipos de contaminantes existentes, basados en las fichas de seguridad y en el proceso productivo fueron:

- pH
- Densidad
- DQO
- DBO₅
- Sólidos Totales
- Sólidos Suspendidos
- Grasas – Aceites
- Cromo Total
- Plomo
- Plata

Lo que subdivide el trabajo en dos bloques principales, la eliminación de los metales y la eliminación de la materia orgánica.

Figura 4: Procedimiento a seguir para el tratamiento

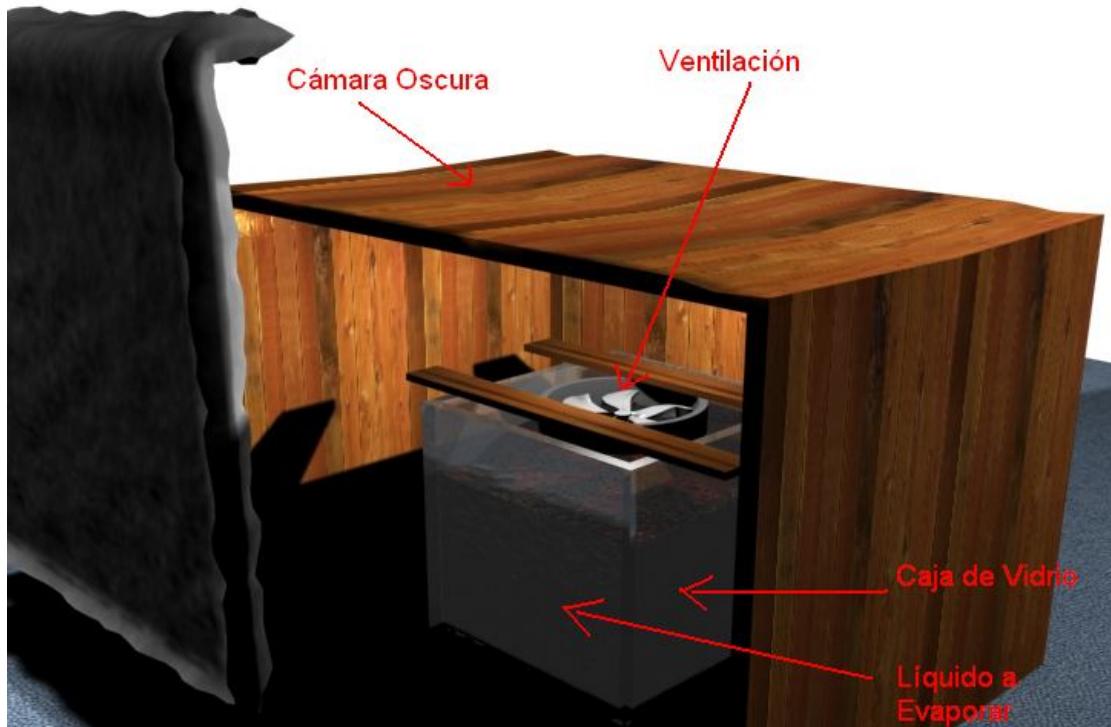


7.2. TRATAMIENTO DE METALES

Los metales contenidos en los residuos fueron tratados por dos métodos diferentes de forma independiente, con el fin de encontrar el método más apropiado para el tipo de muestra.

Antes de hacer cualquier procedimiento, el líquido fue evaporado de forma tal que las concentraciones de los componentes fuesen un poco más elevadas dada la poca cantidad de metales involucrados.

Figura 5: Equipo de Evaporación



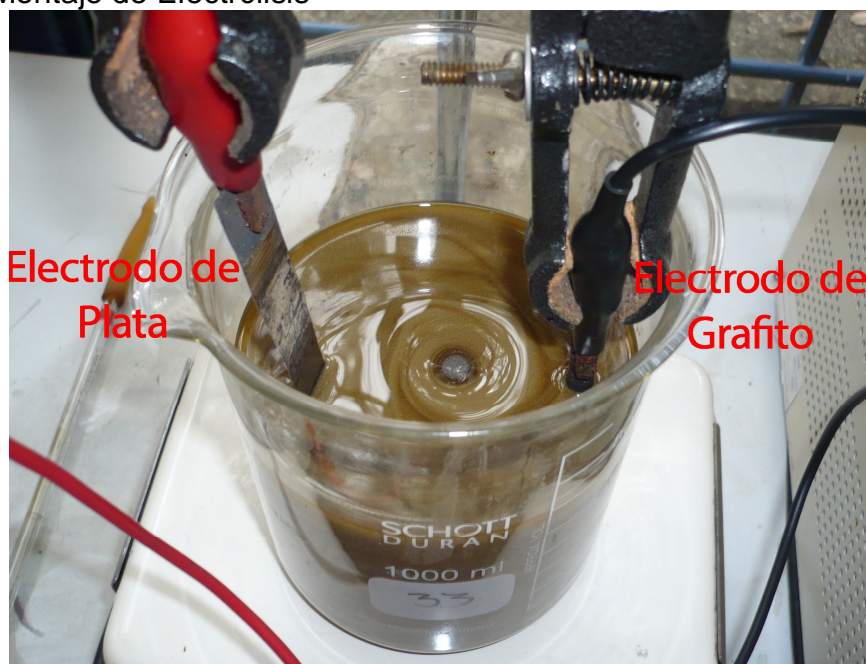
El sistema de evaporación utilizado fue en una cámara oscura para evitar reacciones del ión plata con la luz natural, y ventilada de forma artificial para acelerar el proceso, este procedimiento se realiza a temperatura ambiente, para no alterar de forma sustancial la composición de la muestra.

7.2.1. Electrólisis

La electrólisis es quizás la técnica mas utilizada para la separación de los elementos metálicos, en esta se trabaja a voltaje constante y densidad de corriente constante, pero, variando el pH de la solución y el tiempo de electrólisis para evitar desperdicio de electricidad.

El planteamiento para este ensayo se basa entonces en 3 electrólisis por residuo, para los diferentes pH (Ácido, Básico y neutro), de cada una se sacan muestras cada 30min de forma tal que se pueda ver claramente el momento en el cual la cantidad de plata sea lo suficientemente baja como para dar por terminada la operación, las variables controladas en esta operación son el pH, el potencial eléctrico y la densidad de corriente.

Figura 6: Montaje de Electrólisis



El volumen de muestra tomado fue de 1L dada la baja concentración del ión plata, la solución con la plata soluble es puesta a agitación lenta durante toda la operación, los dos electrodos son puestos en la misma solución, el electrodo de plata es puesto en el cátodo con el propósito de depositar el metal soluble en el mismo, en el ánodo se pone un electrodo inerte de grafito.

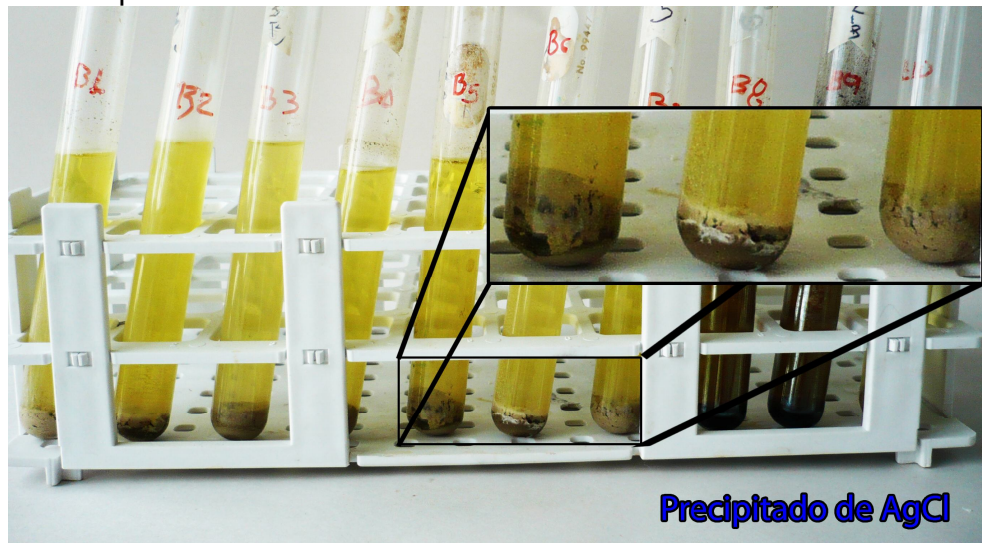
Antes de sumergir los electrodos el pH es ajustado bien sea para el medio alcalino o el medio ácido, la fuente es encendida a con 5.0V y luego los electrodos son sumergidos, la densidad de corriente para el electrodo de plata es de alrededor de 0.1 A/cm^2 .

Luego de terminado el tiempo de electrólisis deseado, los electrodos son retirados y lavados antes de desconectar la fuente, en este caso en particular no se hace necesaria la medición de la masa de cada electrodo, dado que el objetivo no se fundamenta en retirar el metal, sino en medir la cantidad de metal presente en el agua residual.

7.2.2. Precipitación con Cloruros

Debido a que el único metal presente en ambos residuos es el ión plata, es una buena opción considerar la precipitación como una alternativa más económica y rápida para bajar la concentración de dicho metal. La fuente de cloruros utilizada fue una solución saturada de NaCl comercial, y el ajuste de pH se realizó con la adición de HNO₃ y NaOH.

Figura 7: Precipitación de Cloruro de Plata



En la figura 7, se observa un precipitado de Cloruro de Plata de una de las muestras, para obtenerlo se tomó en cuenta como variable principal el valor del pH, la no exposición a la luz del precipitado antes de ser retirado (fotodegradación del AgCl), la concentración del ión cloruro; se trabajó a temperatura ambiente, en caso de ser requerido, la muestra es filtrada.

7.2.3. Selección del mejor método para metales (AA)

La selección del mejor método para la eliminación de metales, se realizó midiendo la cantidad de plata residual en el agua, por medio de absorción atómica, así se puede determinar cuantitativamente la concentración final de plata en cada procedimiento utilizado.

Figura 8: Tratamiento de las muestras para medición por Absorción Atómica



El tratamiento que debe hacerse a la muestra consiste en una digestión en medio ácido, y una medición directa del analito en el equipo de Absorción Atómica con un método preestablecido (Ver Anexo 1).

7.3. TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGANICOS

Antes de continuar con el tratamiento de los compuestos orgánicos, debe tomarse una decisión en base al porcentaje de remoción de metales, dado que solo es práctico usar un único método. Los compuestos orgánicos presentes en la muestra, fueron estudiados por dos métodos diferentes, cada uno de forma independiente, con el propósito de determinar el mejor método de separación de este tipo de compuestos del agua.

7.3.1. Floculación de Compuestos Orgánicos

Uno de los métodos más sencillos para separar los compuestos orgánicos, y por supuesto, más rápidos para cambiar de fase las moléculas no deseadas en el agua, este método fue utilizado variando la concentración del agente floculante comercial mas utilizado (sulfato de aluminio), el cual por medio de interacciones físicas y químicas, forma diferentes aglomerados de iones/moléculas, que son mas densos que el agua (figura9), y pueden ser separados por un método físico (figura 10), como la filtración y la decantación. El parámetro utilizado para medir la efectividad del método fue la DQO, a diferencia de la tradicional turbidimetría, dado que, el objetivo no es aclarar las aguas, sino, separar la materia orgánica presente en las mismas.

Figura 9: Flocs formados por el proceso de floculación

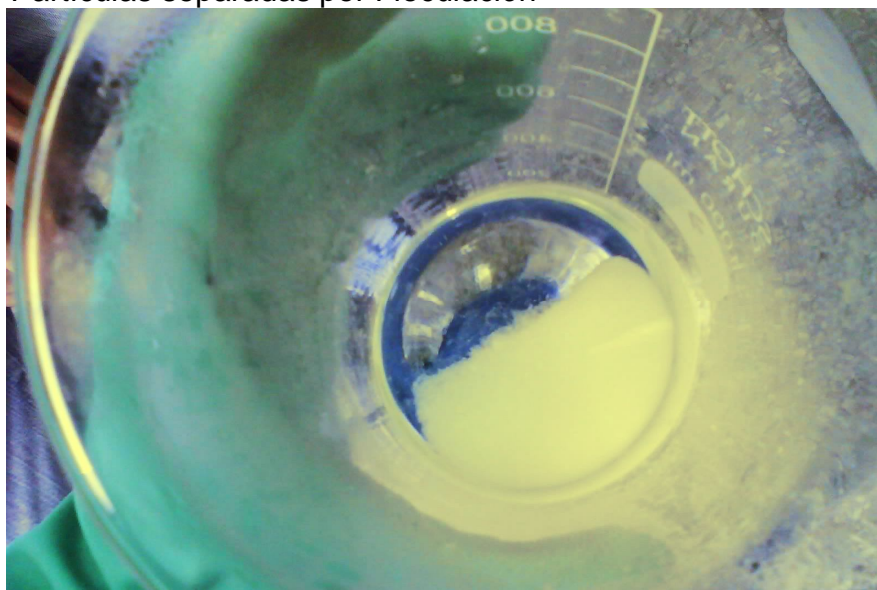


Figura 10: Separación de partículas floculadas por filtración.



Para hacer los ensayos con el floculante se colocaron diferentes jarras variando en ellas la concentración del mismo, desde 300 hasta 1800 ppm. Luego se agita rápidamente (~100 rpm) durante algunos minutos, después se pasa a una agitación lenta (~50 rpm) de 15 a 30 minutos y finalmente se deja en reposo durante un tiempo mientras las partículas sedimentan (alrededor de 30 mins), estas partículas son separadas del agua (ver figura 11), y se procede a la medición de la DQO de la misma.

Figura 11: Partículas separadas por Floculación



7.3.2. Foto catálisis

La fotocatalisis se estudió dado que los compuestos presentes deben ser fotosensibles (proceso de revelado) lo cual permitiría la posible degradación en moléculas mas simples o menos solubles y así separarlos del agua, se utiliza como catalizador TiO_2 .

Para la degradación de materia orgánica por medio de la fotocatalisis, se toman dos muestras (1L c/u), una sin catalizador para medir la degradación de compuestos orgánicos sin un catalizador (que podría representar un cambio significativo en alguna muestra determinada), para preparar la muestra con catalizador se adiciona TiO_2 en una concentración de 0.7g/L (figura 12).

Figura 12: Muestra con y sin catalizador, luego de 4h de exposición a luz UV



Las muestras se ponen en agitación constante y lenta, de modo tal que el TiO_2 permanezca en contacto con toda la mezcla durante todo el proceso (figura 13). El tiempo de exposición a los rayos UV es un factor importante, dado que el tipo de reacciones químicas presentes son lentas. Para este caso particular se utilizan diferentes tiempos, y así determinar en que momento es prudente terminar el proceso.

Figura 13: Evidencia de Reacción mientras se agita lentamente



7.3.3. Selección del mejor método (DQO)

El mejor método para la separación de la materia orgánica fue seleccionado utilizando como parámetro la medición de la DQO, lo que nos muestra cuantitativamente la disminución de la materia orgánica en el agua. El método empleado utiliza dicromato de potasio en medio ácido para la oxidación, y se mide por retroceso el ión dicromato en exceso.

Figura 14: Muestras Tratadas y listas para la medición de DQO



7.4. ANALISIS FINAL

El análisis final consiste en una serie de análisis, los cuales permiten medir integralmente el estado final del agua residual, luego de ser tratada, para ver los cambios en su composición. Los análisis fueron:

- pH
- DQO
- DBO₅
- Sólidos Totales
- Sólidos Suspendidos

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados están presentados para cada uno de los residuos líquidos de forma independiente, para comodidad del lector.

8.1. Residuo 1: Revelador

8.1.1. Análisis Preliminar

El análisis preliminar nos muestra las principales características de la muestra.

Tabla 4: Análisis Preliminares para Revelador

Análisis	Residuo de Revelador
pH	9,96
Densidad (g/mL)	1,154
DQO (mg/L)	285.300
DBO ₅ (mg/L)	3.908
DBO ₅ /DQO	0,014
Sólidos Totales (mg/L)	69613
Sólidos Suspendidos (g/L)	0
Grasas – Aceites (mg/L)	25
Cromo Total (mg/L)	0
Plomo (mg/L)	0
Plata (mg/L)	10,654

Los resultados nos indican que sus características principales se encuentran en la presencia de un único metal pesado, en cantidades potencialmente dañinas, y en la presencia de una cantidad grande de compuestos orgánicos según la DQO.

8.1.2. Eliminación de metales pesados

El trabajo con la eliminación del metal pesado encontrado se basó en dos métodos, el primero la precipitación con cloruros dada la baja solubilidad del Cloruro de Plata, el segundo método fue la recuperación electrolítica de la plata, utilizando electrodos de plata/grafito.

La precipitación se lleva a cabo en condiciones controladas de pH, los mL de la solución de NaCl utilizados corresponden a una solución saturada, la concentración final de iones Cl⁻ depende de la cantidad de agua destilada agregada.

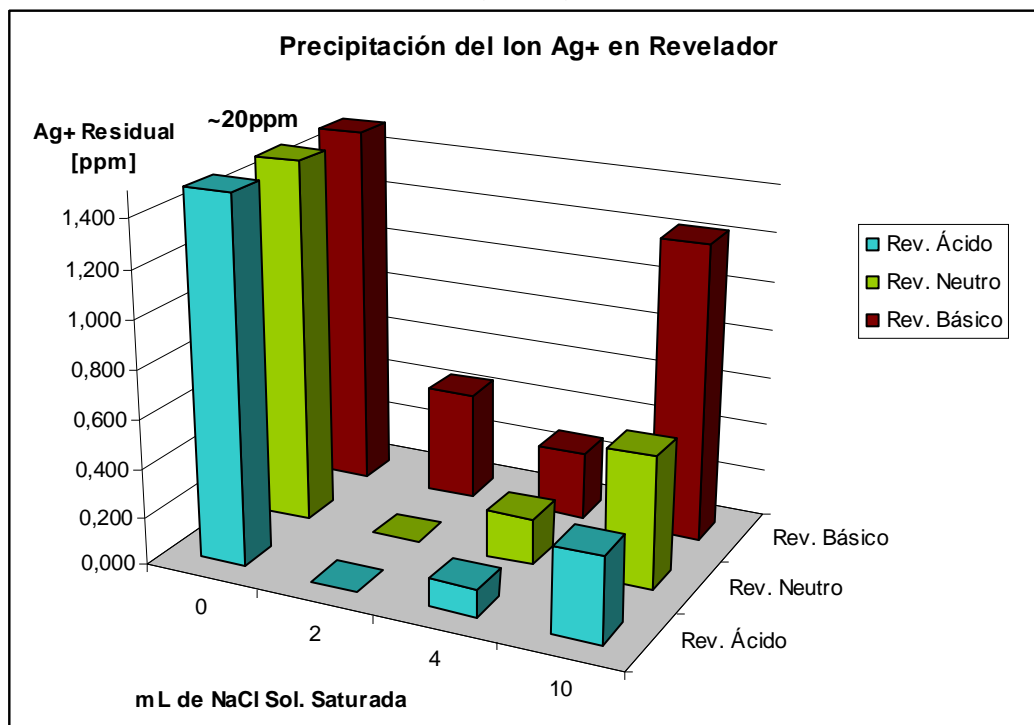
Tabla 5: Medición de Ag^+ luego de Precipitación con Cl^-

Muestra	pH	mL Muestra	mL NaCl	mL de H_2O	$[\text{Ag}^+]$ ppm*	% Remoción
R E V E L A D O R	<3	10	0	0	10,654	---
		10	2	3	BLD	~100
		10	4	1	0,116	98,9
		10	5	0	0,354	96,7
	6<pH<8	10	0	0	10,686	---
		10	2	3	BLD	~100
		10	4	1	0,194	98,2
		10	5	0	0,545	94,9
	>9	10	0	0	10,599	---
		10	2	3	0,448	95,8
		10	4	1	0,279	97,4
		10	5	0	1,230	88,4

* Concentración corregida con relación a la muestra original

Se observan claramente varios aspectos, el primero, en la tabla 5, es que se obtiene alta cantidad de precipitado, trabajando a los tres pH, (ácido, neutro y alcalino), pero se obtiene un valor de la concentración de plata que rige bajo el límite de detección de la curva propuesta para llevar a cabo este análisis, a un pH ácido, y adicionando tan solo 2 mL de NaCl, lo cual indica que queda en suspensión una cantidad ínfima de plata soluble en el líquido residual, trabajando en estas condiciones.

Gráfica 1: Medición de Ag^+ luego de Precipitación con Cl^-

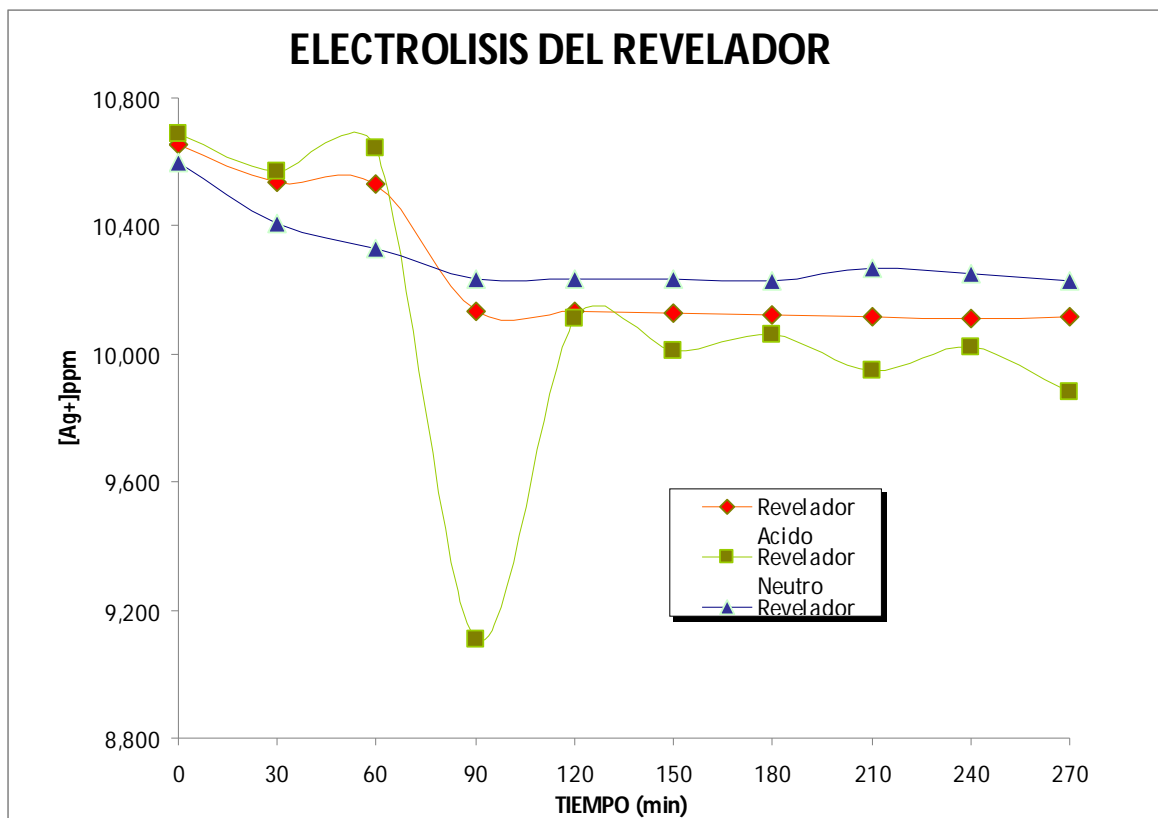


La electrolisis, aunque funciona, obteniéndose un resultado progresivo en la eliminación de plata, no es muy eficiente para ser usada como método para la descontaminación de estas aguas residuales, pues, se pueden observar valores muy bajos en los porcentajes de remoción. Ver tabla 6, si bien los resultados son muy similares trabajando a los tres pH, la plata que se logra retirar usando este método es muy poca, y el método conlleva mucho tiempo, así que no es viable.

Tabla 6: Medición de Ag⁺ luego de Electrólisis

Muestra	pH	Tiempo (min)	[Ag+] ppm	% Remoción
R E V E L A D O R	<3	0	10,654	---
		30	10,535	1,1
		60	10,530	1,2
		90	10,132	4,9
		120	10,134	4,9
		150	10,127	4,9
		180	10,120	5,0
		210	10,115	5,1
		240	10,113	5,1
		270	10,119	5,0
	6<pH<8	0	10,686	---
		30	10,573	1,1
		60	10,644	0,4
		90	9,108	14,8
		120	10,113	5,4
		150	10,011	6,3
		180	10,060	5,9
		210	9,946	6,9
		240	10,020	6,2
		270	9,880	7,5
	>9	0	10,599	---
		30	10,410	1,8
		60	10,327	2,6
		90	10,233	3,5
		120	10,232	3,5
		150	10,232	3,5
		180	10,228	3,5
210		10,265	3,2	
240		10,249	3,3	
270		10,228	3,5	

Gráfica 2: Medición de Ag⁺ luego de Electrólisis



8.1.3. Separación de Materia Orgánica

Tabla 7: Medición de DQO luego de Floculación

Residuo	Floculante	Concentración ppm	DQO (mgO ₂ /L)*	% Remoción
REVELADOR	---	0	285.300	---
	AlCl ₃	300	253.300	11,2
	AlCl ₃	600	181.300	36,5
	AlCl ₃	1200	133.300	53,3
	AlCl ₃	1800	125.300	56,1

* Este valor solo tiene 3 Cifras Significativas

Haciendo una comparación de las tablas 7 y 8, que muestran los resultados obtenidos al someter el REVELADOR tanto a la floculación como a la fotocátalisis, se obtienen resultados similares, pero se concluye que hacer una floculación para retirar parte de los compuestos orgánicos presentes en el revelador, es la mejor opción, pues es más sencillo, lleva menos tiempo, el equipo para flocular es más barato, no hay exposición a radiación UV como si lo hay en la fotocátalisis.

Tabla 8: Medición de DQO luego de Fotocatálisis

Residuo	Catalizador	Tiempo (hora)	Dilusión	DQO Corregido (mgO ₂ /L)*	% Remoción
REVELADOR	---	0	1	285.300	---
	---	1	1	253.300	11,2
	---	2	1	237.300	16,8
	---	3	1	157.300	44,9
	---	4	1	141.300	50,5
	TiO ₂	0	1	285.300	---
	TiO ₂	1	1	149.300	47,7
	TiO ₂	2	1	141.300	50,5
	TiO ₂	3	1	133.300	53,3
	TiO ₂	4	1	133.300	53,3
	---	0	100	285.300	---
	---	1	100	285.300	0,0
	---	2	100	269.300	5,6
	---	3	100	169.300	40,7
	---	4	100	149.300	47,7
	TiO ₂	0	100	285.300	---
	TiO ₂	1	100	269.300	5,6
	TiO ₂	2	100	269.300	5,6
	TiO ₂	3	100	253.300	11,2
	TiO ₂	4	100	213.300	25,2

* Este valor solo tiene 3 Cifras Significativas

8.1.4. Análisis Final

Tabla 9: Análisis Finales para Revelador

	Residuo de Revelador
pH	9.96
Densidad (g/mL)	1,154
DQO (mg/L)	125300
DBO ₅ (mg/L)	4960
DBO ₅ /DQO	0,040
Sólidos Totales (mg/L)	21023

Observando la tabla 9, se logro reducir la DQO hasta el 43,8 %, desde un valor de 285300 ppm hasta 125300 ppm. Y aumentar la cantidad de materia presta a ser biodegradable en un 21,2 %, lo que traduce algo muy positivo pues mientras la DQO disminuyó considerablemente la DBO aumentó, eso quiere decir que se pudo eliminar gran cantidad de compuestos orgánicos contaminantes, y en los que quedaron presentes, hay mayor cantidad de compuestos biodegradables de los que había inicialmente.

También se observa una gran disminución en los sólidos totales, hasta llegar a un 30,1 %.

8.2. Residuo 2: Blanqueador

8.2.1. Análisis Preliminar

Tabla 10: Análisis Preliminares para Blanqueador

Análisis	Residuo de Blanqueador
pH	6,21
Densidad (g/mL)	1,068
DQO (mg/L)	357.300
DBO ₅ (mg/L)	4.980
DBO ₅ /DQO	0,014
Sólidos Totales (mg/L)	59.456
Sólidos Suspendidos (g/L)	0
Grasas – Aceites (mg/L)	12
Cromo Total (mg/L)	0
Plomo (mg/L)	0
Plata (mg/L)	19,962

8.2.2. Eliminación de metales pesados

Tabla 11: Medición de Ag^+ luego de Precipitación con Cl^-

Muestra	pH	mL Muestra	mL NaCl	mL H ₂ O	[Ag ⁺] ppm	% Remoción
B L A N Q U E A D O R	<3	10	0	0	19,692	---
		10	2	3	0,060	99,7
		10	4	1	0,302	98,5
		10	5	0	0,923	95,3
	6<pH<8	10	0	0	19,770	---
		10	2	3	0,381	98,1
		10	4	1	0,438	97,8
		10	5	0	2,133	89,2
	>9	10	0	0	19,963	----
		10	2	3	0,367	98,2
		10	4	1	1,170	94,1
		10	5	0	6,036	69,8

* Concentración corregida con relación a la muestra original

Nuevamente con el BLANQUEADOR, como con el revelador, se obtuvieron valores muy similares al hacer el estudio con los tres pH diferentes, y aunque en este caso se decidió trabajar a un pH ácido, a escala industrial habría que analizar si es viable acidificar para hacer la precipitación. Ya que acidificar conlleva más costos y más tiempo de trabajo. Ver resultados en tabla 11 y grafico 3.

Gráfica 3: Medición de Ag^+ luego de Precipitación con Cl^-

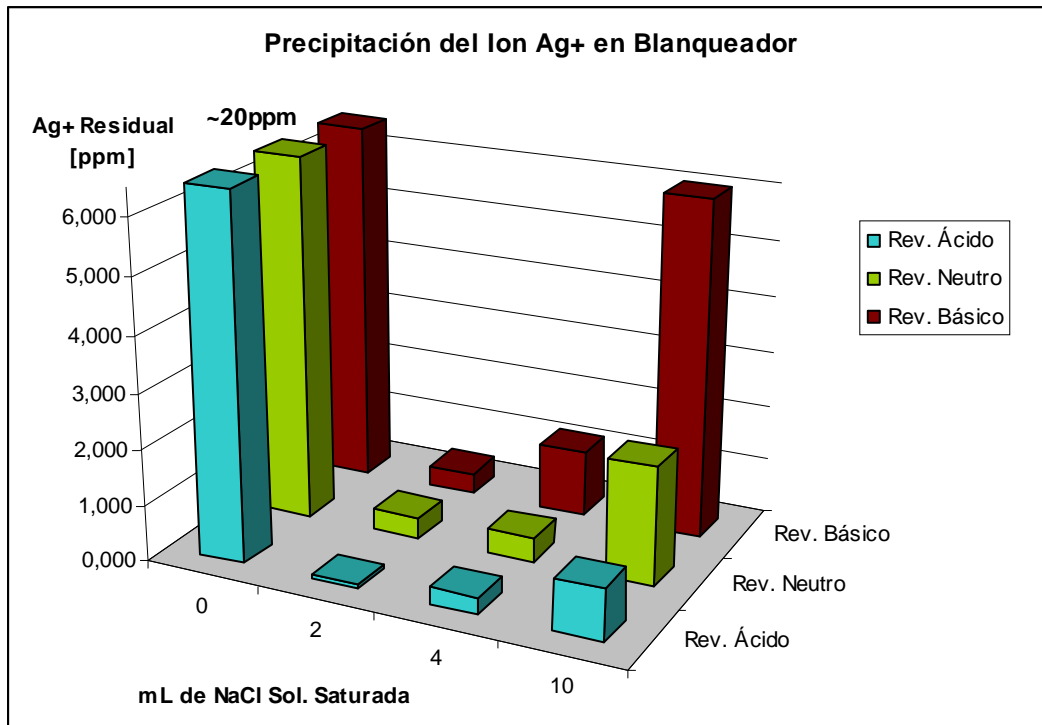
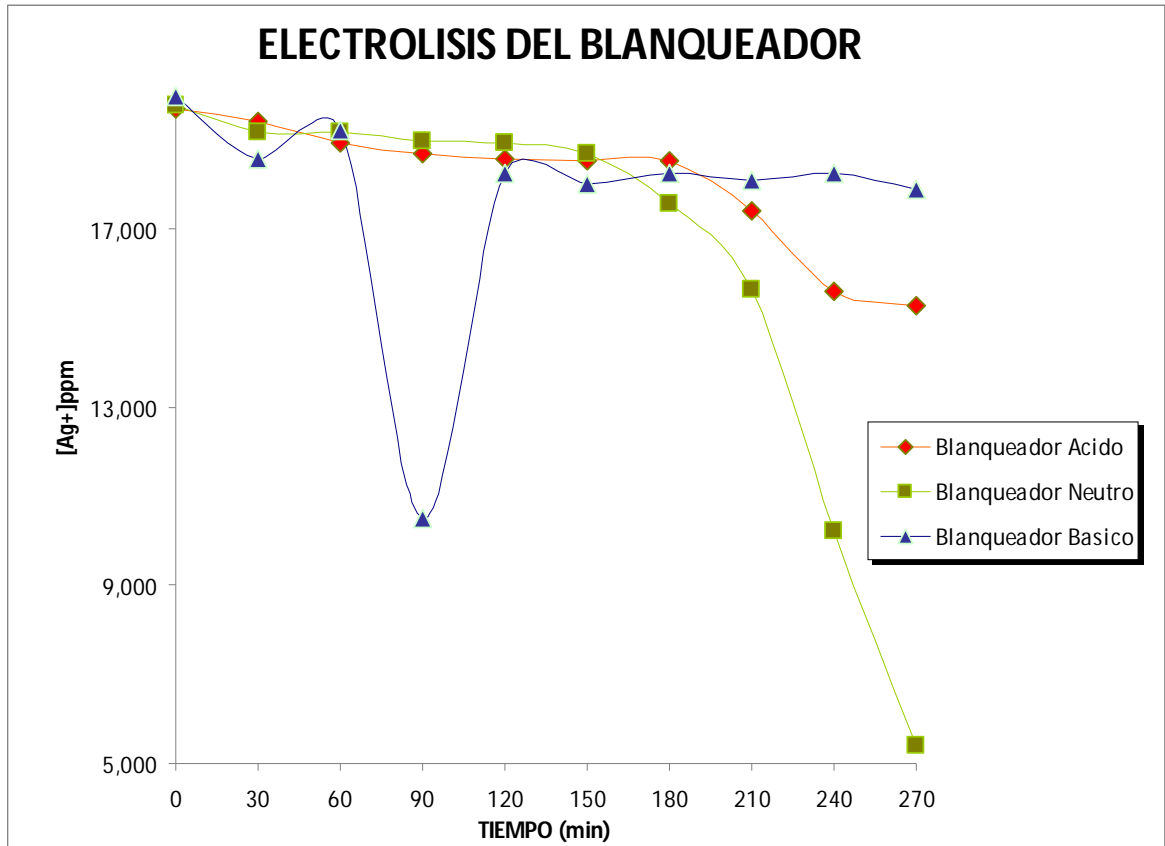


Tabla 12: Medición de Ag⁺ luego de Electrólisis

Muestra	pH	Tiempo (min)	[Ag+] ppm	% Remoción
B L A N Q U E A D O R	<3	0	19,692	---
		30	19,379	1,6
		60	18,901	4,0
		90	18,671	5,2
		120	18,546	5,8
		150	18,518	6,0
		180	18,499	6,1
		210	17,411	11,6
		240	15,592	20,8
		270	15,262	22,5
	6<pH<8	0	19,770	---
		30	19,162	3,1
		60	19,164	3,1
		90	18,969	4,1
		120	18,916	4,3
		150	18,691	5,5
		180	17,567	11,1
		210	15,640	20,9
		240	10,209	48,4
		270	5,397	72,7
	>9	0	19,963	---
		30	18,552	7,1
		60	19,195	3,8
		90	10,479	47,5
		120	18,251	8,6
		150	18,006	9,8
		180	18,229	8,7
210		18,089	9,4	
240		18,218	8,7	
270		17,857	10,5	

En este caso como en el revelador. La electrolisis, aunque funciona, obteniéndose un resultado progresivo en la eliminación de plata, no es muy eficiente para ser usada como método para la descontaminación de estas aguas residuales, pues, se pueden observar valores muy bajos en los porcentajes de remoción. Ver tabla 12, si bien los resultados son muy similares trabajando a los tres pH, la plata que se logra retirar usando este método es muy poca, y el método conlleva mucho tiempo, con excepción del pH neutro que se obtuvo un valor de 72,7 % de remoción, pero aun así no es comparable con los resultados obtenidos en la precipitación con cloruros. Así que no es viable. Ver tabla 12 y grafica 4.

Gráfica 4: Medición de Ag⁺ luego de Electrólisis



Para el Blanqueador la floculación no es muy eficaz, puede verse en la tabla 13 que aunque la concentración de floculante se lleva de cero a 1800 ppm, la cantidad de materia orgánica no disminuye lo esperado, tan solo un 24,6% en el mejor de los casos.

8.2.3. Separación de Materia Orgánica

Tabla 13: Medición de DQO luego de Floculación

Residuo	Floculante	Concentración ppm	DQO (mgO ₂ /L)*	% Remoción
BLANQUEADOR	---	0	357.300	---
	AlCl ₃	300	317.300	11,2
	AlCl ₃	600	317.300	11,2
	AlCl ₃	1200	293.300	17,9
	AlCl ₃	1800	269.300	24,6

Tabla 14: Medición de DQO luego de Fotocatálisis

Residuo	Catalizador	Tiempo (hora)	Dilusión	DQO Corregido (mgO ₂ /L)*	% Remoción
B L A N Q U E A D O R	---	0	1	357.300	---
	---	1	1	357.300	0,0
	---	2	1	341.300	4,5
	---	3	1	333.300	6,7
	---	4	1	333.300	6,7
	TiO ₂	0	1	357.300	---
	TiO ₂	1	1	335.300	6,2
	TiO ₂	2	1	325.300	9,0
	TiO ₂	3	1	309.300	13,4
	TiO ₂	4	1	277.300	22,4
	---	0	100	357.300	---
	---	1	100	349.300	2,2
	---	2	100	349.300	2,2
	---	3	100	349.300	2,2
	---	4	100	333.300	6,7
	TiO ₂	0	100	357.300	---
	TiO ₂	1	100	47.730	86,6
	TiO ₂	2	100	37.330	89,6
	TiO ₂	3	100	36.530	89,8
	TiO ₂	4	100	30.930	91,3

* Este valor solo tiene 3 Cifras Significativas

8.2.4. Análisis Final

Tabla 15: Análisis Finales para Blanqueados

	Residuo de Blanqueador
pH	6.21
Densidad (g/mL)	1,068
DQO (mg/L)	30930
DBO ₅ (mg/L)	1720
DBO ₅ /DQO	0,056
Sólidos Totales (mg/L)	23341

La fotocatalisis en este caso, a diferencia del Revelador, funciona bastante bien, con un resultado de porcentaje de remoción del 91,3% a la cuarta hora del proceso, y con una curva que tiende a mejorar estos resultados a medida que avanza el tiempo.

Para el blanqueador el paso positivo estuvo en la alta disminución de la DQO, que se redujo desde un valor de 357300 hasta 30930 significando ello un porcentaje de remoción del 91,3 %, y en la reducción de los sólidos totales hasta el 31,2%, observando la tabla10 y la tabla 15.

9. CONCLUSIONES

- Se lograron muy buenos resultados en cuanto a la disminución de la carga contaminante por metales pesados en efluentes de laboratorios fotográficos digitales.
- Luego de realizar el montaje tanto de la técnica de electrolisis como la de precipitación con NaCl, se concluye que la mejor de las técnicas para retirar la carga contaminante por metales pesados, es la precipitación con NaCl, logrando resultados positivos en más de un 50 % en los dos líquidos trabajados.
- Se propusieron dos técnicas para disminuir la carga de materia orgánica, concluyendo en este caso, que para el revelador, la técnica más precisa fue la floculación, y para el blanqueador fue la fotocatalisis.
- Cuando se usó la precipitación para la eliminación de plata, se trabajó variando el pH de ácido a básico, pasando por el neutro, y aunque los resultados con los tres fueron muy similares, se continuó trabajando con el pH ácido, pues se obtuvo los mejores resultados.
- En todos los casos se trabajó a pH ácido puesto que siempre se observó mayor cantidad de precipitado en los ensayos de eliminación de compuestos orgánicos, y así mismo en la precipitación de Ag^+ con cloruros.
- Ya que el trabajo está orientado a que sirva como guía en laboratorios industriales, habría que entrar a analizar la relación costo beneficio, de trabajar a pH ácido o al pH natural de la muestra, debido a que la adición del Acido implica mas costos, y los resultados son muy similares.

10. Propuesta de Tratamiento de Residuos

10.1. Propuesta de Tratamiento de Revelador

Para el tratamiento del revelador en base a los resultados, la propuesta del tratamiento se partiría en dos bloques principales, la eliminación de la materia orgánica y la separación de metales pesados.

La separación de los metales pesados, en base a los resultados se realizaría en lotes, utilizando el método de la precipitación.

Por practicidad, debe tenerse preparada la solución saturada de cloruro de sodio comercial y ácido nítrico para la acidificación del medio.

Proporción de Solución NaCl / Revelador = 0,2 v/v
pH ~ 2 (Ajustado con HNO₃, la cantidad es variable dependiendo de la muestra)

En este punto es necesario decantar el precipitado, el cual es de Cloruro de Plata, que puede ser refinado o vendido, puesto su valor comercial, en particular en su aplicación en joyería.

El tratamiento de la materia orgánica se lleva a cabo por el método de floculación, utilizando como floculante AlCl₃ comercial sólido. La cantidad a adicionar de este floculante debe ser la suficiente para alcanzar las 1800ppm en un pH ácido ~2

Se mezcla a una velocidad de aproximadamente 100 rpm durante 2 min y luego a velocidad lenta (50 rpm aprox.) por 15 mins, luego se separan por decantación los flocs, los cuales pueden ser tratados como residuos sólidos.

Debido a que el trabajo realizado con la muestra está en un pH ácido, al final del proceso, debe ajustarse de nuevo el pH, para cumplir la reglamentación vigente en un medio ligeramente alcalino para evitar problemas con los nitratos.

10.2. Propuesta de Tratamiento Blanqueador

El tratamiento para el blanqueador, el tratamiento es muy similar, variando ligeramente en el tratamiento de la materia orgánica.

La separación de los metales pesados, en base a los resultados se realizaría en lotes, utilizando el método de la precipitación.

Por practicidad, debe tenerse preparada la solución saturada de cloruro de sodio comercial y ácido nítrico para la acidificación del medio.

Proporción de Solución NaCl / Blanqueador = 0,2 v/v
pH ~ 2 (Ajustado con HNO₃, la cantidad es variable dependiendo de la muestra).

El tratamiento de la materia orgánica se lleva a cabo por el método de Foto catálisis, usando para ello TiO₂, se debe adicionar a razón de 0.7 g/L, trabajando también a un pH ácido. Y luego se exponen las muestras a radiación UV durante 4 horas aproximadamente, luego se separa el precipitado, por decantación o filtración, dicho precipitado puede tratarse posteriormente como un residuo sólido.

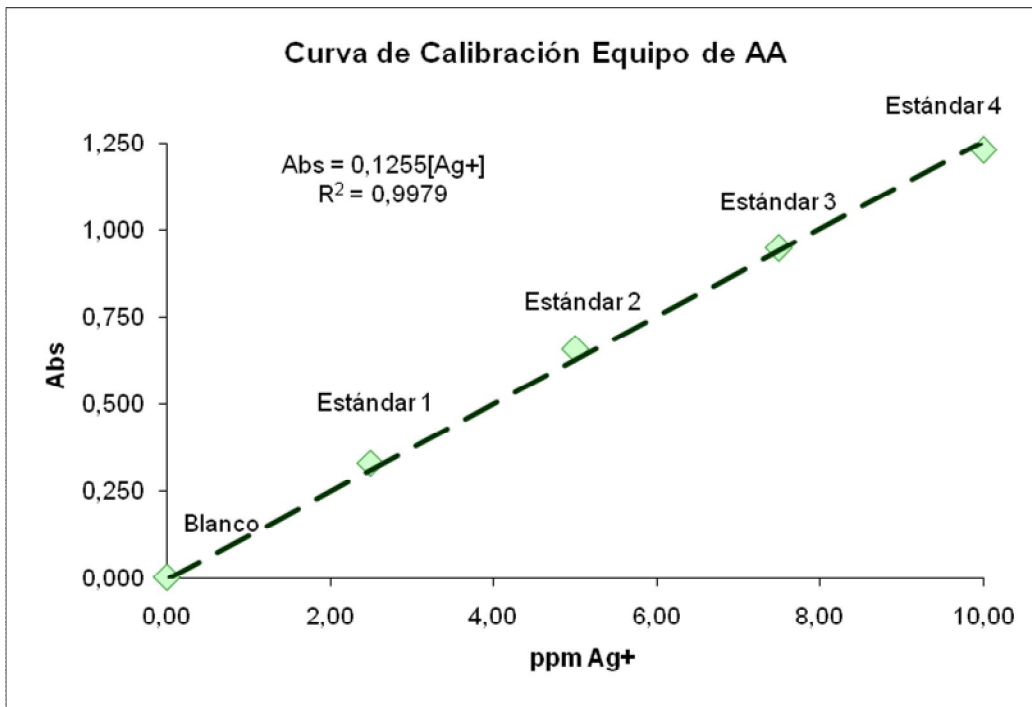
Debido a que el trabajo realizado con la muestra está en un pH ácido, al final del proceso, debe ajustarse de nuevo el pH, para cumplir la reglamentación vigente en un medio ligeramente alcalino para evitar problemas con los nitratos

11. BIBLIOGRAFIA

1. Kodak Frequently Asked Questions.
http://www.kodak.com/eknec/PageQuerier.jhtml?pq-path=2879/4191/4201&pq-locale=en_US (15April2009),
2. Rayner, G., *Química Inorganica Descriptiva*. McGraw Hill: 1999; Vol. 1.
3. Kodak *Ficha de Datos de Seguridad*; Las Rozas, Spain, 04May2007, 2007; p 7.
4. Kodak *Ficha de Datos de Seguridad*1; 05Jun2007, 2007; p 7.
5. Comisión-Nacional-del-Medio-Ambiente-Región-Metropolitana-Santiago-de-Chile, Laboratorios Fotográficos. *Guía para el control y prevención de la Contaminación Industrial* 1999, 1.
6. Ministerio-de-Ambiente-Vivienda-Desarrollo-Territorial, Decreto 4741 de 2005. In Bogota, 2005.
7. Korting, K., Como Actuan Bioquimicamente los Metales Pesados. *Novedades Científicas Alemanas* 1991, 22, 3.
8. Niépce, J. N., "View from the Window at Le Gras" In Gras, V. d. I. v. e. L., Ed. 1826.
9. Maxwell, J. C., Tartan Ribbon. In 1861.
10. Molnar, J. A., Use of Standardized, Quantitative Digital Photography in a Multicenter Web-based Study. *Eplasty* 2009, 9.
11. Promega *Ficha de Datos de Seguridad AgNO3*; 25Jun2006 2006; p 7.
12. Anonymous, Entrevista con personal de un laboratorio fotográfico. In Pereira, 2009.

12. Anexo 1: Curva de Calibración Equipo de Absorción Atómica

Dada la importancia del método de absorción atómica, es importante ver la curva de calibración utilizada para los diferentes análisis.



	Abs	ppm Ag
Blanco	0,004	0,00
Estándar 1	0,333	2,50
Estándar 2	0,658	5,00
Estándar 3	0,948	7,50
Estándar 4	1,230	10,00