

CERCETĂRI PRIVIND RECUPERAREA ARGINTULUI DIN FILME RADIOGRAFICE ȘI EFLUENȚI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul Ingineria Materialelor
de către

Fiz. Cînda Letiția-Roma

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Hepuț Teodor
prof.univ.dr.ing. Vida-Simiti Ioan
prof.univ.dr.ing. Ghica Valeriu Gabriel
prof.univ.dr.ing. Șerban Viorel-Aurel

Ziua susținerii tezei: 16.02.2018

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2013

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Inginerie și Management al Universității Politehnica Timișoara.

Trendul ascendent al cererii de metale prețioase pe piață, efect al ferveței fără precedent a progresului tehnologic, dar și al consumului determinat de creșterea populației, face ca recuperarea acestora să devină un domeniu tot mai atractiv pentru ingineria materialelor, cu implicații atât asupra conservării și ocrotirii biodiversității, cât și cu un puternic impact economic și social. Strategiile impuse de directivele dezvoltării durabile, duc la necesitatea studiului și optimizării metodelor de recuperare a metalelor din grupa platinei, a aurului și mai ales a argintului, ale cărui domenii de aplicații a devenit foarte vast (de la televizoare cu plasmă la medicină), noile descoperiri, punându-i în lumină proprietăți unice. Abordările trebuie să se axeze pe metode viabile din punct de vedere economic, cu un impact cât mai redus asupra mediului, vizând, totodată, ca puritatea argintului să fie foarte bună și să poată fi reutilizat în diverse domenii industriale.

În România și în lume se procesează un număr foarte mare de radiografii, în țara noastră fiind necesară o îmbunătățire a managementului acestora, cu respectarea legislației internaționale. În contextul celor prezentate, cercetările pentru realizarea tezei de doctorat au fost orientate spre recuperarea argintului din radiografii și efluenți, prin metode de laborator, care să poată fi ulterior aplicate la nivel industrial. Cele mai semnificative experimentări s-au realizat cu NaOH și cu HNO₃, urmărind striparea emulsiei, cu conținut de argint, de pe substratul polimeric, pentru a recupera mai apoi argintul din soluțiile rezultate.

În primul rând doresc să-mi exprim recunoștința și gratitudinea față de conducătorul de doctorat, domnul Prof.dr.ing. Hepuț Teodor, pentru care am o deosebită considerație și respect, pentru atitudinea determinantă în realizarea acestei teze și pentru îndrumarea de înalt nivel științific pe toată perioada stagiului doctoral și a elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare doamnelor Prof.dr.ing. Socalici Ana, Conf.dr.ing. Ardelean Erika și domnului Șef.lucr.ing. Puțan Vasile, pentru informațiile furnizate privind efectuarea experimentărilor, prelucrarea datelor, interpretarea rezultatelor obținute, precum și pentru sugestiile referitoare la elaborarea unor lucrări științifice publicate, fie în reviste de specialitate, la nivel național și internațional, fie prezentate la diferite simpozioane organizate pe plan național/ internațional.

Aduc mulțumiri și celorlalte cadre didactice din Departamentul de Inginerie și Management pentru buna colaborare pe toată durata elaborării tezei de doctorat, în special cadrelor din colectivul de Chimie al departamentului.

De asemenea, mulțumesc Spitalului municipal "Alexandru Simionescu" din Hunedoara pentru amabilitatea și promptitudinea cu care mi-a furnizat radiografiile și efluenții necesari studiului de laborator.

Nu în ultimul rând doresc să aduc mulțumiri conducerii Universității Politehnica Timișoara, Facultății de Inginerie din Hunedoara și a Departamentului de Inginerie și Management, pentru asigurarea cadrului propice pe toată durata elaborării tezei și în final mulțumesc mamei mele, care m-a învățat să-mi valorific potențialul și oportunitățile, precum și pentru susținerea și încurajarea de care a dat dovadă pe tot parcursul acestui proiect.

Timișoara, februarie 2018

Cânda Letiția-Roma

Cânda, Letiția-Roma

Cercetări privind recuperarea argintului din filme radiografice și efluenți

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr.27, Editura Politehnica, 2018, 175 pagini, 151 figuri, 11 tabele.

ISSN:2285-1720

ISSN-L:2285-1720

ISBN:978-606-35-0223-1

Cuvinte cheie:

Recuperare argint, filme radiografice, leșiere, azotat de argint, hidroxid de sodiu, cementare, puritate, management integrat al deșeurilor

Rezumat

Metalele prețioase sunt printre puținele materiale care nu se degradează și nu își pierd proprietățile chimice sau fizice în procesul de reciclare. În consecință, acestea au capacitatea de a fi reciclate de un număr infinit de ori. Metalele prețioase sunt utilizate într-o gamă largă de aplicații, nu numai în echipamente electronice și de comunicații, nave spațiale și motoare de avioane cu reacție ci și în telefoane mobile sau convertoare catalitice.

Argintul apare în mod natural, în mediu, ca un metal moale, de culoare "argintie", neexistând surse artificiale pentru acesta. Materialele fotografice sunt sursa majoră de deșeuri cu conținut de argint, care este eliberat în mediul înconjurător. Recuperarea argintului din deșeuri sub formă de soluții, cum ar fi cele produse de prelucrarea clasică medicală și industrială a filmelor cu raze X, filme fotografice și imagini a fost practică de peste 100 de ani.

Studiile și cercetările la nivel național privind recuperarea argintului din radiografii nu sunt aprofundate. La nivel internațional, studiile efectuate de-a lungul timpului privind recuperarea argintului din deșeuri de filme radiografice au evidențiat două metode tipice: prin procese pirometalurgice; prin procese hidrometalurgice, respectiv prin solubilizare acidă.

În cercetările proprii au fost utilizate deșeuri de filme radiografice provenite de la Spitalul Municipal "Alexandru Simionescu" Hunedoara, cu respectarea legislației în vigoare referitoare la confidențialitatea datelor.

În cadrul experimentărilor efectuate, pentru recuperarea argintului s-au folosit mai multe metode, cele mai elocvente fiind: cu soluție de hidroxid de sodiu la diverse concentrații, inclusiv utilizând agenți reducători; cementarea argintului cu metale mai active (cupru, fier, zinc) din soluții de azotat de argint, obținut prin percolarea emulsiei fotografice în acid azotic.

De asemenea, este prezentată realizarea unei baze de date, cu posibilitatea de a fi aplicată la nivel regional sau chiar național, care permite o gestionare adecvată a filmelor radiografice la sursă (cabinete medicale/unități spitalicești), permițând totodată accesul facil al medicilor, pacienților și al administratorilor de rețea și asigurând derularea în condiții mai bune a actului medical, cu respectarea confidențialității datelor pacienților.

CUPRINS

	Pag.
Lista figurilor	7
Lista tabelelor	11
Lista abrevierilor	11
Introducere	13
1. Prezentarea temei „Cercetări privind recuperarea argintului din filme radiografice și efluenți”	13
2. Stadiul actual al cercetării în tematica tezei propuse	14
3. Justificarea alegerii temei de cercetare	15
 PARTEA I STUDIU DIN LITERATURA DE SPECIALITATE RELATIV LA RECUPERAREA ARGINTULUI DE PE FILMELE RADIOGRAFICE ȘI EFLUENȚI	
1. Considerații tehnice privind valorificarea metalelor prețioase	19
2. Procese metalurgice utilizate pentru extragerea metalelor prețioase	21
2.1. Considerații tehnologice	21
2.2. Recuperarea aurului	22
2.3. Recuperarea platinei	28
2.4. Recuperarea argintului	31
2.4.1. Metode de recuperare a argintului	31
2.4.2. Purificarea argintului	34
2.5. Concluzii privind reciclarea metalelor prețioase	35
3. Necesitatea recuperării argintului din filmele radiografice	37
4. Aspecte teoretice privind sinteza și recuperarea argintului din filmele radiografice	41
4.1. Sinteza nanoparticulelor de argint	42
4.1.1. Reducerea chimică	43
4.1.2. Metode asistate (mediate) de lumină	44
4.1.3. Metode electrochimice	44
4.2. Recuperarea argintului din radiografii cu NaOH	44
4.3. Tehnologia procesului de cementare și cementarea argintului	49
4.4. Modelare matematică, pe baza datelor din literatură, privind cementarea argintului din soluții acide	52
4.5. Concluzii	61
 PARTEA a II-a CONTRIBUȚII PRIVIND RECUPERAREA ARGINTULUI DE PE FILMELE RADIOGRAFICE ȘI EFLUENȚI	
5. Cercetări și experimentări proprii privind sinteza și recuperarea argintului din filme radiografice și efluenți	65
5.1. Recuperarea argintului din radiografii cu hidroxid de sodiu (NaOH)	65
5.1.1. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH	66
5.1.1.1. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH, cu uscarea filmului în etuvă (proces tehnologic A)	66
5.1.1.2. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH, cu uscarea în aer a filmului (proces tehnologic B, C, D, E, F)	68
5.1.1.3. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH, 1,5M cu uscarea în aer a filmului (proces tehnologic combinat B+E)	77
5.1.2. Recuperarea argintului din filme radiografice cu NaOH, folie de aluminiu și sare de bucătărie neiodată (proces tehnologic G)	81

5.1.3. Recuperarea argintului din filme radiografice cu NaOH, amoniac, glucoză și formaldehidă (procesele tehnologice H, I)	83
5.2. Recuperarea argintului din radiografii cu acid azotic (HNO ₃)	86
5.2.1. Sinteza argintului din filme radiografice cu acetat de sodiu, amoniac, formaldehidă și glucoză (procesele tehnologice K, L ₁ -L ₂)	86
5.2.2. Sinteza argintului din filme radiografice prin cementare (procesele tehnologice M, N), cu re folosire de efluenți (procesele tehnologice P, R) ...	89
5.2.3. Recuperarea cuprului din soluție reziduală prin electroliză	107
5.3. Concluzii privind recuperarea argintului din filmele radiografice	110
6. Sistem de gestiune informatică a filmelor radiografice	113
6.1. Date inițiale privind gestionarea filmelor radiografice	113
6.2. Tehnologii folosite	113
6.3. Proiectarea bazei de date	114
6.4. Concluzii	140
PARTEA a III-a CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR	
7. Concluzii finale. Contribuții originale. Direcții de continuare a cercetărilor	143
7.1. Concluzii finale	143
7.2. Contribuții originale	146
7.3. Direcții de continuare a cercetărilor	148
Diseminarea rezultatelor	149
Bibliografie	151
Anexe	
Anexa 1. Analiza 1 EDX/SEM a reziduului obținut cu NaOH	163
Anexa 2. Analiza 2 EDX/SEM a reziduului obținut cu NaOH	165
Anexa 3. Analiza EDX/SEM a cementului de argint	168
Anexa 4. Subprograme ale bazei de date	170

LISTA FIGURILOR

	pag.
Fig.1.1. Piramida reciclării	20
Fig.2.1. Reciclarea aurului [31]	23
Fig.2.2. Cementarea cu zinc [43].....	26
Fig.2.3. Extracția aurului cu cărbune activ [47]	27
Fig.2.4. Consumul general de platină și cererea pentru convertori catalitici [54] ...	28
Fig.2.5. Flux de recuperare a platinei [55]	29
Fig.2.6. Principalii producători și consumatori de platină și paladiu [54].....	29
Fig.2.7. Procese disponibile pentru recuperarea metalelor din grupa platinei din catalizatori auto uzați [66]	30
Fig.2.8. Extracția mondială de argint [69]	31
Fig.2.9. Prețul argintului începând cu 1975 [70]	32
Fig.3.1. Exemple de filme radiografice	38
Fig.3.2. Sursele de argint din minerit în 2016 [90]	39
Fig.3.3. Bilanțul global net al argintului în 2016 [91]	40
Fig.4.1. Efectul temperaturii asupra timpului de percolare la o concentrație a soluției de NaOH de 1M	45
Fig.4.2. Efectul densității pastei asupra recuperării argintului [78]	46
Fig.4.3. Efectul concentrației acidului azotic asupra recuperării argintului [78] ...	47
Fig.4.4. Efectul ratei de agitare asupra trecerii în soluție a argintului [2]	47
Fig.4.5. Efectul temperaturii asupra trecerii în soluție a argintului	48
Fig.4.6. Efectul timpului asupra trecerii în soluție a argintului [2]	49
Fig.4.7. Eficiența recuperării argintului în funcție de greutate în cazul folosirii Zn respectiv a Fe	51
Fig.4.8. Relația între argintul extras și concentrația acidului azotic	53
Fig.4.9.a, b Corelația dublă randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și concentrația soluției la diferite temperaturi	55
Fig.4.10. Dependența dintre randamentul de extracție a argintului și timpul de procesare la temperaturi și concentrații a acidului azotic	56
Fig.4.11.a, b Corelația dublă randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și temperatura soluției la o concentrație de 6N	58
Fig.4.12.a, b Corelația dublă randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și temperatura soluției la o concentrație de 4N	60
Fig.5.1. Uscarea bucăților de film în etuvă la 50°C	66
Fig.5.2. Pregătirea filmului radiografic (spălare, uscare, tratare cu NaOH 1,5M) ...	67
Fig.5.3. Leșiere, extragerea filmului curat, evaporarea fazei lichide	67
Fig.5.4. Produsul rezultat, filtrarea suspensiei	67
Fig.5.5. Schema procesului tehnologic A	68
Fig.5.6. Filme radiografice uscate natural pe suprafață de bumbac	68
Fig.5.7. Schema procesului tehnologic B	69
Fig.5.8. Reziduul solid înainte (a) și după spălare (b)	70
Fig.5.9. Aspecte evidențiate la stereomicroscop (20x)	70
Fig.5.10. Schema proceselor tehnologice C, D, E, F	71
Fig.5.11. Aspecte evidențiate la stereomicroscop (20x)	72
Fig.5.12. Variația timpului de leșiere în funcție de temperatura soluției apoase de NaOH și concentrația acesteia	73
Fig.5.13a. Dependența timp de leșiere funcție de temperatura și concentrația molară a soluției după Ecuația 1	74
Fig.5.13b. Dependența timp de leșiere funcție de temperatura și concentrația molară a soluției după Ecuația 2	75

Fig.5.13c. Dependența timp de leșiere funcție de temperatura și concentrația molară a soluției după Ecuația 3	76
Fig.5.14. Schema procesului tehnologice B+E	78
Fig.5.15. Diagrama procesului tehnologic de topire în cuptor	79
Fig.5.16. Analiza EDX a particulei cu Ag	79
Fig.5.17. Analiza EDX a particulei de impuritate	79
Fig.5.18. Vizualizarea rezidului solid prin analiză SEM (ordin de mărire 250x)	80
Fig.5.19. Vizualizarea particulei de argint prin analiză SEM (ordin de mărire 2000x) .	80
Fig.5.20. Aspecte după topirea rezidului, cu formarea perlei de borax	81
Fig.5.21. Bucățile de argint rezultate din leșierea a 1000g film radiografic	81
Fig.5.22. Schema procesului tehnologice G	82
Fig.5.23. Granule de argint macroscopice	83
Fig.5.24. Filtrat obținut prin reducerea cu glucoză; vizualizare la microscop 20x	83
Fig.5.25. Reducerea cu glucoză	84
Fig.5.26. Instalația de agitare inductivă	84
Fig.5.27. Granule de argint sintetizate cu formaldehidă, ordin de mărire 20x ...	84
Fig.5.28. Schema proceselor tehnologice H-I	85
Fig.5.29. Schema procesului tehnologic K	87
Fig.5.30. Reducere chimică cu formaldehidă	87
Fig.5.31. Schema proceselor tehnologice L ₁ -L ₂	88
Fig.5.32. Sinteza argintului cu formaldehidă - vizualizare microscopică 20x	88
Fig.5.33. Cementare cu Zn (a) și Fe (b)	89
Fig.5.34. Etapele parcurse pentru obținerea Ag prin leșiere cu acid azotic și cementare cu Cu [82]	90
Fig.5.35. Cementarea argintului cu cupru	90
Fig.5.36. Schema procesului tehnologic M	91
Fig.5.37. Reacția de cementare cu exces de acid azotic	91
Fig.5.38. Soluția concentrată de azotat de argint și cuprul atacat de soluție	92
Fig.5.39. Rezultatul cementării din vasul 1, în urma filtrării, cu exces al concentrației de acid azotic	92
Fig.5.40. Soluția din vasul 3	92
Fig.5.41. Filtratul din vasul 3	93
Fig.5.42. Schema procesului tehnologic N	93
Fig.5.43. Dependența dintre timpul de percolare și temperatura soluției apoase la diferite concentrații [82]	95
Fig.5.44.a Dependența timp de percolare funcție de temperatura și concentrația soluției după Ecuația 1	96
Fig.5.44.b Dependența timp de solubilizare funcție de temperatura și concentrația soluției după Ecuația 2	97
Fig.5.44.c Dependența timp de solubilizare funcție de temperatura și concentrația soluției după Ecuația 3	98
Fig.5.45. Schema procesului tehnologic P	99
Fig.5.46. Bucata de Cu utilizată cu un strat de Ag deja depus	100
Fig.5.47. Filtratele obținute după cementările 1 și 2	100
Fig.5.48. Filtratele obținute după cementările 3 și 4	100
Fig.5.49. Filtratele obținute după cementările 5 și 6	101
Fig.5.50. Filtratul obținut după cementarea 7, caz în care granulele sunt de dimensiuni mai mari, cu formă preponderent plată	101
Fig.5.51. Argintul depus pe hârtia de filtru după cementări succesive	101
Fig.5.52. Comparație între dimensiunile particulelor în funcție de etapa cementării	102

Fig.5.53. Formarea argintului atât sub formă de nanoparticule (cement) cât și sub formă de foiță de argint	102
Fig.5.54. Analiza EDX a particulei cu Ag	103
Fig.5.55. Vizualizarea particulei de argint prin analiză SEM (ordin de mărire 5000x) .	103
Fig.5.56. Argintul și cementul după îndepărtarea lichidului și vizualizarea la stereomicroscop (10x)	104
Fig.5.57. Argint cu aspect dendritic (20x)	105
Fig.5.58. Bucata de argint	105
Fig.5.59. Schema procesului tehnologic R	106
Fig.5.60. Creuzet cu sticla de borax și argintul rezultat	106
Fig.5.61. Instalația de electroliză utilizată la experimente	107
Fig.5.62. Catozii utilizați la electroliza soluției: a-grafit; b-cupru	107
Fig.5.63. Evoluția cantității de material depusă pe catodul de grafit	108
Fig.5.64. Instalația de electroliză prevăzută cu electrozi din grafit (catod respectiv anod)	108
Fig.5.65. Comparație între catodul inițial și cei utilizați în experimentări la diferite intervale de timp	109
Fig.5.66. Evoluția cantității de material depusă pe catodul din cupru	109
Fig.5.67. Aspecte privind depunerea de materiale pe catodul din Cu și cantitatea de Ag cementată în electrolizor	110
Fig.6.1. Obiectele aplicației <i>EvidențăRadiografii</i>	115
Fig.6.2. Tabelele aplicației <i>EvidențăRadiografii</i>	115
Fig.6.3. Cererile de interogare ale aplicației <i>EvidențăRadiografii</i>	115
Fig.6.4. Formularele aplicației <i>EvidențăRadiografii</i>	116
Fig.6.5. Folosirea modului Design View a tabelului <i>Pacienți</i>	116
Fig.6.6. Folosirea modului Datasheet View a tabelului <i>Pacienți</i>	117
Fig.6.7. Vizualizarea tabelului <i>Pacienți</i>	117
Fig.6.8. Folosirea modului Design View a tabelului <i>Medici</i>	118
Fig.6.9. Folosirea modului Datasheet View a tabelului <i>Medici</i>	118
Fig.6.10. Vizualizarea tabelului <i>Medici</i>	118
Fig.6.11. Folosirea modului Design View a tabelului <i>Radiografii</i>	119
Fig.6.12. Folosirea modului Datasheet View a tabelului <i>Radiografii</i>	119
Fig.6.13. Schema relațională a bazei de date <i>EvidențăRadiografii</i>	120
Fig.6.14. Fereastra Select QPacienți_F	120
Fig.6.15. Fereastra de afișare a pacienților de sex feminin	121
Fig.6.16. Fereastra Select QPacienți_M	121
Fig.6.16. Fereastra de afișare a pacienților de sex masculin	122
Fig.6.17. Interfața principală a aplicației <i>EvidențăRadiografii</i>	122
Fig.6.18. Formularul de autentificare a pacientului	123
Fig.6.19. Autentificare pacient cu CNP	123
Fig.6.20. Autentificare pacient cu username	123
Fig.6.21. Fereastra cu datele pacientului	124
Fig.6.22. Formularul cu radiografiile pacientului	124
Fig.6.23. Vizualizarea radiografiei 1 și 3 a pacientului autentificat	125
Fig.6.24. Formularul <i>Echipa de Medici</i>	125
Fig.6.25. Formularul de autentificare a medicului	126
Fig.6.26. Autentificare medic cu CNP	126
Fig.6.27. Autentificare medic cu username	126
Fig.6.28. Formularul cu înregistrările despre mediul autentificat	126
Fig.6.29. Formularul cu privind pacienții medicului autentificat	127
Fig.6.30. Vizualizarea radiografiei 1 a pacientului <i>Costache Rodica</i>	127

Fig.6.31. Vizualizarea radiografiei 2 a pacientului <i>Costache Rodica</i>	127
Fig.6.32. Fereastra de căutare a unui anumit pacient	128
Fig.6.33. Fereastra privind datele pacientului <i>Dumitrescu Andrei</i>	128
Fig.6.34. Vizualizarea radiografiei 1 a pacientului <i>Dumitrescu Andrei</i>	129
Fig.6.35. Fereastra de vizualizare a tuturor pacienților din baza de date	129
Fig.6.36. Fereastra de introducere a unei noi înregistrări	130
Fig.6.37. Fereastra de căutare a locației radiografiilor pe calculator în vederea unei noi înregistrări	130
Fig.6.38. Formularul de adăugare a unui nou pacient	131
Fig.6.39. Fereastra de vizualizare a investigațiilor efectuate	131
Fig.6.40. Fereastra de autentificare a medicului	131
Fig.6.41. Fereastra de vizualizare a tuturor radiografiilor efectuate	132
Fig.6.42. Vizualizarea radiografiei pacientului <i>Iliescu Mirela</i>	132
Fig.6.43. Formularul de adăugare a unui medic inexistent în baza de date	132
Fig.6.44. Formularul de autentificare pentru vizualizarea Arhivei	133
Fig.6.45. Formularul privind Arhiva radiografiilor	133
Fig.6.46. Formularul privind radiografiile din 2015	134
Fig.6.47. Vizualizarea radiografiei unui pacient din data 18/12/2015	134
Fig.6.48. Formularul de autentificare a administratorului	135
Fig.6.49. Formularul <i>Administrator – Date utilizatori</i>	136
Fig.6.50. Folosirea modului Design View a tabelului <i>ContPacient</i>	136
Fig.6.51. Folosirea modului Datasheet View a tabelului <i>ContPacient</i>	137
Fig.6.52. Vizualizarea tabelului <i>ContPacient</i>	137
Fig.6.53. Folosirea modului Design View a tabelului <i>ContMedic</i>	137
Fig.6.54. Folosirea modului Datasheet View a tabelului <i>ContMedic</i>	138
Fig.6.55. Vizualizarea tabelului <i>ContMedic</i>	138
Fig.6.56. Formularul de actualizare a datelor pentru pacienți	138
Fig.6.57. Formularul de actualizare a contului pentru pacienți	139
Fig.6.58. Formularul de actualizare a datelor pentru medici	139
Fig.6.59. Formularul de actualizare a contului pentru medici	139

LISTA TABELELOR

	Pag.
Tabelul 2.1. Cererea de metale prețioase pentru echipamente electrice și electronice la nivel mondial [33]	24
Tabelul 2.2. Cantitatea de deșeuri electrice și electronice generate, exprimate în tone metrice/an (2007) [34]	24
Tabelul 2.3. Compoziția DEEE [35]	24
Tabelul 2.4. Avantaje și dezavantaje ale diferiților reactivi de leșiere [40]	25
Tabelul 2.5. Descrierea sistemelor de leșiere pentru extracția aurului din DEEE ...	26
Tabelul 2.6. Compararea rezultatelor după diferite criterii [51].....	27
Tabelul 2.7. Metode de recuperare a argintului din radiografii [78]	33
Tabelul 4.1. Compararea rezultatelor în funcție de agentul de leșiere [78].....	45
Tabelul 5.1. Analiza de laborator a probei	104
Tabelul 5.2. Determinări cantitative ale electrolizei cu catod de grafit	108
Tabelul 5.3. Determinări cantitative ale electrolizei cu catod din cupru	109

LISTA ABREVIERILOR

EEE – Echipamente electrice și electronice;
DEEE - Deșeuri din echipamente electrice și electronice;
MSW – Management solid wastes (Managementul deșeurilor solide);
PMS – Metale prețioase;
PCB – Plăci de bază;
EPA - Environment Protection Agency (Agenția de protecția Mediului);
MGP - Metale din grupa platinei;
AAS - Spectrometru atomic de absorbție;
PVA – Polivinilalcool;
PVP – Polivinilpirolidonă;
NP – Nanoparticule;
ADN – Acid dezoxiribonucleic
AOT - Bis(2-etilhexil)sulfosuccinatul;
SERS - Rezonanță pe suprafață;
SEM – Microscop electronic de baleiaj;
EDX – Spectroscopie de radiație X emisă de probă;
ICER – Institutul de Cercetări Energii Regenerabile Timișoara;
CNP – Cod numeric personal;
ID – Număr unic de identificare.

INTRODUCERE

1. Prezentarea temei „Cercetări privind recuperarea argintului din filme radiografice și efluenți”

Studiul tehnicilor de recuperare a argintului din filme radiografice și efluenți implică: cercetarea procedeelelor utilizate în prezent, previzionarea cantităților de deșeuri (radiografii și soluții) generate la nivel local, pe o perioadă determinată (un trimestru), un management eficient al gestionării și înregistrării datelor de pe filmele radiografice, colectarea și procesarea lor în vederea optimizării proceselor de recuperare a argintului prin diverse tehnologii. Filmele radiografice conțin o cantitate apreciabilă de argint, 7-17% din greutate chiar și după procesul de dezvoltare, reprezentând o sursă considerabilă de recuperare a acestui metal [1]. Se estimează că 25% din necesarul mondial de argint este asigurat din recuperare, iar 75% din acesta este obținut din deșeuri fotografice. Obiectivele cercetării sunt:

- creșterea eficienței gradului de recuperare argintului;
- reducerea costurilor și a timpului de recuperare;
- diminuarea impactului acestor deșeuri și a soluțiilor rezultate asupra mediului [2].

Filmele radiografice utilizate în domeniul medical constau dintr-o folie de poliester acoperită pe ambele fețe cu material fotosensibil radioactiv. Se estimează că un kilogram de filme procesate (develope), conține până la 14-17 grame de argint. Soluțiile rezultate în urma dezvoltării conțin și ele între 1 și 12 grame de argint pe litru, în funcție de cantitatea de filme procesate într-o cantitate specifică de soluție, caracteristică fiecărui aparat disponibil în unitățile spitalicești [3].

Recuperarea argintului din deșeurile rezultate se poate face prin metode pirometalurgice, hidrometalurgice sau combinații ale acestora. Fiecare traseu tehnologic are avantaje și dezavantaje, care trebuie să fie luate în considerare pentru selectarea unui proces de recuperare și reciclare adecvat, ținând seama și de posibilitățile tehnice și necesitățile fiecărui procesator în parte.

Procesele pirometalurgice sunt energofage, dar, în general, mai economice și maximizează randamentul de recuperare a argintului. Cu toate acestea, ele au anumite limitări. Unul dintre inconveniente îl constituie emisiile periculoase, cum ar fi dioxinele, generate în timpul topirii foliei de poliester. Prin urmare, se impun instalații speciale pentru a minimiza poluarea mediului. De asemenea, este necesară o investiție mare pentru instalarea centralelor integrate de reciclare care maximizează recuperarea argintului. Prin procesele pirometalurgice se realizează o recuperare parțială din punct de vedere al purității argintului, fiind necesare tehnici hidrometalurgice și electrochimice ulterioare pentru purificarea acestuia.

Procesele hidrometalurgice presupun un consum de energie mic și costuri mai scăzute față de cele pirometalurgice, fiind, de asemenea, aplicabile în uzinele cu capacități relativ mici. Principala problemă a procedeelelor hidrometalurgice o constituie consumul ridicat de apă și/sau agenți chimici care necesită tratamente ulterioare pentru a putea fi apoi dispersate în mediu. În ultima perioadă au fost aplicate metode hibride, care integrează abordarea chimică (mai eficientă) cu strategiile biologice (mai

eco-compatibile), profitând astfel de avantajele ambelor solubilizări, chimice și biologice [4].

În prima etapă a cercetării, utilizând metode hidrometalurgice, s-au realizat experimente legate de îmbunătățirea randamentului de solubilizare/leșiere în funcție de tipul agenților utilizați, cum ar fi acid azotic, hidroxid de sodiu, glucoză, amoniac sau formaldehidă. Parametri luați în considerare au fost: temperatura de lucru, timpul de solubilizare/leșiere, concentrația soluției acide sau bazice, respectiv a agentului de solubilizare/leșiere. În urma acestor procese, argintul a fost purificat prin cementare, extracție cu solvenți și schimb de ioni, pentru ca apoi să poată fi recuperat în formă pură prin utilizarea unor metode electrolitice și precipitare.

Unul dintre dezavantajele procesării filmelor radiografice prin metode hidrometalurgice îl reprezintă deșeurile secundare rezultate. Legislația internațională nu permite eliberarea în mediu a soluțiilor care conțin o concentrație a argintului mai mare de 5mg/l [5], ceea ce face ca cercetarea metodelor de purificare suplimentară a soluțiilor rămase în urma recuperării argintului să reprezinte un domeniu deschis de cercetare.

În fiecare an în România se efectuează estimativ peste 3 milioane de radiografii, tomografii computerizate și mamografii [6]. În momentul de față nu există o legislație care să permită stoparea la sursă a acestora. Cardurile de sănătate ar putea face posibilă înregistrarea radiografiilor prin scanare pentru fiecare pacient. O altă modalitate de colectare a radiografiilor ar fi posibilă după realizarea și implementarea unei baze de date la nivelul fiecărui spital, pentru a se avea acces pe termen mai lung la informațiile furnizate de filmul de raze X. Aceste variante ar facilita colectarea rapidă a filmelor pentru a putea fi introduse în procesul de recuperare a argintului.

2. Stadiul actual al cercetării în tematica tezei propuse

Recuperarea de argint din deșeuri sub formă de soluții, cum ar fi cele produse prin prelucrarea clasică medicală și industrială a filmelor cu raze X, filme fotografice și imagini a fost practică de peste 100 de ani. Cu toate acestea, viabilitatea economică a procesului s-a schimbat radical în ultimul deceniu. Acestea sunt utilizate de către fiecare spital, clinică medicală și medic stomatolog, precum și de departamentele de procesare foto, imprimante și orice prelucrare foto în soluție umedă. În fiecare an, în întreaga lume se fac aproximativ 2 miliarde de radiografii, mamografii, tomografii, etc. [7].

Producția mondială de argint este, la ora actuală, insuficientă pentru a satisface cererea, care este în continuă creștere, respectiv de 2-2,5% pe an. În mod curent, 94-98% din filmele radiografice sunt folosite în serviciile medicale. Radiografiile pot conține între 5-15g Ag/kg de film, reprezentând o sursă semnificativă secundară de argint [8]. Studiile efectuate de-a lungul timpului legate de recuperarea argintului din deșeuri de filme radiografice au evidențiat două metode tipice:

- pirometalurgice, care necesită temperaturi mai mari de 950°C, cu distrugerea substratului de polimer [9];
- hidrometalurgice, care s-au bazat, în primă fază, pe trecerea argintului în soluție, respectiv, în formă ionică, iar apoi prin electroliză în metal lucios. Procesul de recuperare a argintului depinde de temperatura de leșiere a filmelor radiografice în acid azotic [10], acid oxalic [11] sau pentru soluțiile de hidroxid de sodiu la temperatura de fierbere [12], pentru a separa componenta anorganică din substratul polimeric.

Argintul poate fi recuperat prin precipitare chimică. Ca agenți de precipitare au fost folosiți, în general, sulfură de sodiu, ditionat de sodiu, boro-hidruură de potasiu și 2,4,6-trimercapto-triazină. Utilizarea peroxidului de hidrogen împreună cu etilen glicol, ca agent de stabilizare, reduce consumul de acid la mai puțin de 25%, rezultând o îmbunătățire a randamentului de recuperare cu 18,7%. O altă influență asupra boro-hidruării de potasiu în recuperarea argintului din radiografii și efluenți o are pH-ul soluției, creșterea pH-ului reduce volumul de boro-hidruură de potasiu necesar pentru a atinge puritatea și recuperarea dorită [3].

În literatura de specialitate [3] apare și studiul privind adsorbția argintului din radiografii și soluții fotografice sintetice cu cărbune activ granulat printr-un proces discontinuu. Soluțiile sintetice preparate au avut proprietăți similare celor provenite din prelucrarea radiografiilor și efluenților procesului fotografic. Tiosulfatul de sodiu și amoniu sunt principalii lixivianți utilizați în dizolvarea halogenurilor de argint prezente în filmele radiografice medicale. Soluțiile rezultate conțin cantități substanțiale de complecși de argint recuperabile în formă de tiosulfați. Atomii de carbon, ca atare, au devenit alcalini în natură, în contact cu apă deionizată. Aceste carburi au condus la randamente mici de recuperare a argintului. Totuși, când aceste carburi au fost tratate cu acid sulfuric și respectiv, azotic în concentrație de $0,5\text{mol/dm}^3$ la 25°C , rezultatul a fost recuperarea semnificativă a argintului în procent de 98,5% din soluții de tiosulfat de sodiu și respectiv 95% din soluții de tiosulfat de amoniu. Rezultatele au fost obținute într-un interval îngust al pH-ului [3], cuprins între 3 și 4.

Argumentele prezentate anterior fac din recuperarea și valorificarea argintului din radiografii o soluție de perspectivă, cu un potențial crescut pentru viitor.

3. Justificarea alegerii temei de cercetare

Întreprinderile și instituțiile care generează deșeuri cu conținut de argint sunt principalii responsabili pentru manipularea acestor deșeuri, precum și gestionarea ulterioară a acestora de către utilizatori/ beneficiari. Prin urmare, cercetarea unor modalități de reciclare și recuperare a deșeurilor provenite din activitățile secțiilor de radiologie facilitează gestionarea poluării mediului, la nivel apă-aer-sol, cu aceste tipuri de substanțe [13].

În timp ce unele deșeuri cu conținut de argint nu pot fi considerate "deșeuri periculoase", ele pot provoca probleme de toxicitate, dacă sunt eliberate în mediul înconjurător. Reciclarea este procesul de transformare a deșeurilor în produse care pot fi refofolosite, scopul acesteia fiind în principal de a preveni risipa în contextul dezvoltării durabile, prin reducerea presiunii asupra mediului.

Reciclarea argintului este benefică pentru mediu, atât prin diminuarea exploatarea miniere, cât și prin reducerea cantităților de deșeuri care presupun gestionarea corectă a depozitării, și implicit costuri suplimentare. În anul 2000, deficitul de aprovizionare cu argint la nivel mondial (diferența dintre cerere și ofertă) a fost mai mare de 3000 de tone. Fiind unul dintre metalele rare, reciclarea argintului este importantă. Cererea de argint din SUA pentru aplicații fotografice a fost aproape egală cu producția anuală de argint din această țară. Pentru anul 2000, deficitul a fost acoperit din rezerve, importuri și reciclare (deșeurile fotografice, catalizatorii uzați și deșeurile electronice fiind principalele surse pentru reciclarea argintului). În Statele Unite aproape 1800t Ag conținute în aceste deșeuri au fost disponibile pentru reciclare în 2000, când s-a estimat că 1700t Ag au fost recuperate din surse secundare [14].

Cererea de argint la nivel mondial s-a situat în 2016 la 1,03 miliarde de uncii (1 uncie = 28,34g), respectiv 29190t. Cererea industrială totală de argint este prevăzut să crească cu 27%, adăugând o cerere suplimentară de 142 milioane uncii

de argint (respectiv 4024,28t), în 2018, comparativ cu nivelul din 2013. Jumătate din această creștere va fi reprezentată de sectorul de electrotehnică și electronică, dar cererea suplimentară va fi determinată și de creșterea cererii în alte aplicații industriale, argintul fiind indispensabil în producția de oxid de etilenă, compus chimic necesar în fabricarea antigelului, formaldehidei sau plasticului. În aceste domenii, în 2016, cantitatea de argint folosită a crescut la 10,2 milioane de uncii (289,068t). Principalul consumator de argint este China, urmată de Statele Unite ale Americii [15].

În acest sens, cercetările realizate pe parcursul stagiului doctoral au avut în vedere următoarele obiective:

- 1) Studiul și documentarea, din literatura de specialitate, cu privire la tehnicile și modalitățile de recuperare a metalelor prețioase, provenite în special din domeniul medical (argint, aur, platină).
- 2) Stabilirea direcției de cercetare în ceea ce privește recuperarea argintului, ținând seama de reglementările în vigoare ale Uniunii Europene din domeniu și modalitățile de gestionare a radiografiilor, în concordanță cu legislația actuală.
- 3) Realizarea experimentărilor referitoare la recuperarea argintului. Determinarea, prelucrarea și interpretarea factorilor de influență (timp, temperatură, pH, densitatea pastei, etc.) asupra randamentului de solubilizare/ leșiere, în vederea recuperării argintului. Analiza soluțiilor rezultate din procedeele aplicate.
- 4) Studiul metodelor optime de purificare a argintului.
- 5) Eficiența economică a soluțiilor propuse.
- 6) Elaborarea și realizarea unei baze de date, având ca rol evidența radiografiilor pacienților, accesul personalului specializat la informațiile furnizate de acestea, cu efect în posibilitatea stopării la sursă a radiografiilor.
- 7) Propunere de îmbunătățire a managementului gestionării și valorificării radiografiilor, permițând o posibilă modificare a legislației în domeniu.

Cercetările experimentale și prelucrarea datelor obținute s-au realizat în laboratoarele Facultății de Inginerie Hunedoara, iar radiografiile au fost furnizate de Spitalul Municipal „Al. Simionescu”, Hunedoara (arhivă). Din experimentările efectuate și calculele legate de costuri, eficiență și grad de recuperare rezultă că poate fi realizată o recuperare eficientă a argintului din filme de raze X uzate, profitul fiind destinat îmbunătățirii serviciilor medicale din secția de radiologie.

Proprietățile unice ale argintului - conductivitate termică și electrică unice, precum și maleabilitatea sa, ductilitatea și reflexia optică îl fac indispensabil în multe aplicații industriale, de la baterii de ceas la sisteme de energie solară la scară industrială. Creșterea cererii de argint pentru construcția panourilor solare, precum și în producția de oxid de etilenă, automobile, rulmenți și baterii, a influențat consumatorii din țările dezvoltate și în curs de dezvoltare [16] cu privire la cererea industrială de argint din zone geografice cheie.

PARTEA I-A

STUDIU DIN LITERATURA DE SPECIALITATE RELATIV LA RECUPERAREA ARGINTULUI DE PE FILMELE RADIOGRAFICE ȘI EFLUENȚI

1. CONSIDERAȚII TEHNICE PRIVIND VALORIFICAREA METALELOR PREȚIOASE

Modernizarea tehnologiilor reprezintă o parte indispensabilă a dezvoltării civilizației noastre, iar metalele prețioase sunt materiale cheie în procesele de fabricație. Orice echipament uzat, care conține metale prețioase, constituie un material secundar de valoare, dar uneori și o sursă de substanțe nocive pentru mediu. Populația aflată într-o creștere exponențială și resursele de calitate superioară ale Pământului tot mai limitate au pus omenirea în fața unei noi provocări. Cererea de echipamente electrice și electronice (EEE), precum și numărul aparatelor și dispozitivelor care implică utilizarea metalelor prețioase în procesul de fabricație a crescut considerabil odată cu avansul tehnologic. Investigațiile medicale, prin tehnologia aferentă, constituie un consumator semnificativ de metale prețioase. Inovațiile cu privire la tehnologiile electrice și electronice din toate domeniile de activitate au scurtat ciclul de viață al acestora, crescând, astfel, generarea de deșeuri care conțin metale prețioase. Cantitatea globală de DEEE (deșeuri din echipamente electrice și electronice), precum și a altor dispozitive și aparate cu conținut de metale prețioase, este în creștere rapidă și este de așteptat să se accelereze în viitorul apropiat. În prezent, sunt generate între 20 și 25 milioane de tone pe an de deșeuri electronice la nivel global, cu o cotă mare din Europa, SUA și Australia. Cu toate acestea, este de așteptat ca Europa de Est, China și America Latină să devină generatori importanți de e-deșeuri, în următorii ani [17]. În Europa, se preconizează o creștere a cantității de deșeuri electronice cu 45% între 1995 și 2020. Prin urmare, este necesară o strategie în trei piloni: de prevenire, reciclare și reutilizare a deșeurilor, pentru minimizarea impactului asupra mediului și pentru promovarea utilizării eficiente a resurselor irosite [18].

Având în vedere Directiva privind depozitele de deșeuri și cea privind deșeurile (Directiva 2008/98/CE), tratamentul mixt al deșeurilor municipale solide (MSW) în Europa a devenit obligatoriu. Cu toate acestea, gestionarea deșeurilor electrice și electronice, de cele mai multe ori, nu se realizează conform acestor cerințe [19]. Potrivit raportului US Agency pentru Protecția Mediului cu privire la gestionarea deșeurilor electronice 2008 [20], 19% din acestea sunt arse și 81% sunt eliminate prin depozitare. Eliminarea subterană a e-deșeurilor are mai multe dezavantaje, inclusiv contaminarea apelor subterane, a solului, precum și pierderea unei surse potențiale de metale valoroase.

În ultimul deceniu, multe țări au emis legislații privind gestionarea deșeurilor cu conținut de metale neferoase. Depozitarea subterană a e-deșeurilor sau arderea în incineratoare nu mai este permisă fără izolarea materialelor periculoase. Mai mult decât atât, exportul de e-deșeuri în țări subdezvoltate nu este permis în conformitate cu reglementările internaționale [21].

Depozitarea subterană sau arderea cu eliberarea unor produși nocivi în aer duc la deteriorarea mediului, a apei potabile și la degajarea unor gaze toxice și compuși solizi pulverulenți în atmosferă. Prin urmare, reciclarea deșeurilor electronice

este esențială din punctul de vedere al minimizării poluării mediului și de gestionare a resurselor. Incinerarea și tratarea mecano-biologică reprezintă cele mai importante alternative de tratament de până acum.

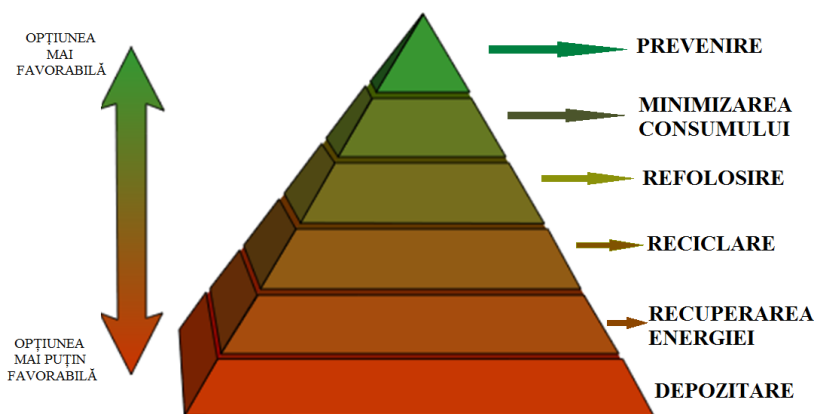


Fig.1.1. Piramida reciclării

Până în anul 2020 trebuie realizată pregătirea pentru reutilizarea și reciclarea deșeurilor, cel puțin pentru hârtie, metal, plastic și sticlă, provenite din deșeurile menajere și, eventual, provenind din alte surse, în măsura în care aceste fluxuri de deșeuri sunt similare cu cele menajere, până la un procent minim de 50% din masa totală. Tot până în anul 2020 trebuie realizată pregătirea pentru reutilizarea, reciclarea și alte operațiuni de valorificare materială, inclusiv tehnologii care utilizează deșeuri pentru a înlocui alte materiale, a deșeurilor nepericuloase provenite din activități de construcție și demolări, crescând la un nivel minim de 70% din masă.

Modalitățile noi de tratament vizează reducerea conținutului de carbon organic, astfel încât să fie îndeplinite criteriile pentru eliminarea finală. Spre deosebire de depozitare, metodele moderne de procesare permit recuperarea materialelor conținute în deșeurile solide. Multe dintre studiile din ultima vreme se concentrează pe recuperarea de metale neferoase și mai ales a metalelor prețioase. Comparativ cu alte componente uzate, cum ar fi plasticul, lemnul sau textilele, metalele prețioase au valori mai mari de piață. Producția de metale prețioase din resurse primare este limitată și reprezintă un proces mare consumator de energie. Prin urmare, reciclarea acestor metale, cu costuri evident mai mici decât cele de extracție și reutilizarea lor în noi procese de producție poate contribui în mare măsură la economisirea de energie, ca urmare a diminuării emisiilor de dioxid de carbon, reducând astfel poluarea la nivel aer-apă-sol [22].

E-deșeurile sunt clasificate ca materiale periculoase, prin urmare, ar trebui să fie gestionate în mod corespunzător. Mai mult decât atât, prezența metalelor prețioase (PMS) în e-deșeuri, cum ar fi aurul (Au), argintul (Ag), platina (Pt), galiul (Ga), paladiul (Pd), tantalul (Ta), telurul (Te), germaniul (Ge) și seleniul (Se) le face atractive pentru reciclare.

În industrie sunt folosite diverse procedee și tehnologii metalurgice pentru a extrage metale prețioase din diferite sortimente de deșeuri. Pentru a recupera metalele prețioase sunt folosite foarte multe metode, dar cel mai frecvent utilizate sunt cele pirometalurgice și hidrometalurgice.

2. PROCESE METALURGICE UTILIZATE PENTRU EXTRAGEREA METALELOR PREȚIOASE

2.1. Considerații tehnologice

Fracțiunile de metal separate din deșeuri în timpul preprocesării pot fi prelucrate ulterior cu ajutorul hidrometalurgiei, pirometalurgiei, electrometalurgiei, biometalurgiei și combinații ale acestora. Procesele hidrometalurgice și pirometalurgice sunt cele mai importante căi de procesare a deșeurilor cu conținut de metale prețioase. Aceste metode pot fi urmate de procese electrometalurgice/electrochimice (de exemplu electrorafinare sau electroliză) pentru separarea și recuperarea unui anumit metal. În prezent, studiile privind recuperarea metalelor prețioase prin metode biometalurgice au devenit tot mai mult aplicate, nu numai la nivel de laborator. Un exemplu de acest fel este biosolubilizarea metalelor din echipamente electrice și electronice. Spre deosebire de procesele existente, biosolubilizarea, presupunând microorganisme, cum ar fi *Chromobacterium violaceum*, poate permite reciclarea metalelor într-un proces analog ciclurilor naturale biogeochimice, și, prin urmare, reduce cererea de resurse, cum ar fi minereurile, energia și spațiul pentru depozitele de deșeuri. Într-un proces similar industrial celui de cianurare a aurului, microorganismele cianogenice produc lixiviant de cianură (agenți de leșiere) care apoi reacționează cu aurul solid pentru a finaliza procesul de leșiere [23].

Oxidarea bacteriană este realizată la temperaturi ușor ridicate, în mediu acid. Este un proces lent care necesită timpi de rezidență lungi, în rezervoare mari și implică un control permanent al temperaturii. După oxidarea bacteriană, este necesară o etapă de neutralizare, substantele rezultate fiind apoi supuse leșierii pentru solubilizarea aurului și argintului. Prin leșiere bacteriană nu se extrag aurul și argintul, acestea sunt doar expuse pentru ca cianura să ajungă la metale, rezultând randamente de extracție ridicate [24, 25]. Acest tip de recuperare are un potențial de dezvoltare ulterioară, unul dintre dezavantaje fiind timpul îndelungat necesar recuperării.

Preprocesarea e-deșeurilor nu este întotdeauna necesară în pirometalurgie. De exemplu, echipamentele electronice complexe, cum ar fi telefoanele mobile și MP3 playerele pot fi tratate direct în timpul proceselor de topire [26]. Pentru tehnicile hidrometalurgice, preprocesarea este necesară pentru a separa fracțiuni de metal din alte componente metalice. Acest lucru crește eficiența fiecărei etape asociate proceselor hidrometalurgice. Ca agent de leșiere cel mai adesea este utilizată cianura. Agenții de leșiere alternativi identificați [27] sunt:

➤ **Tioureea** este un compus organic cu sulf cu formula $SC(NH_2)_2$. Tioureea este singurul agent de leșiere alternativ care și-a găsit recent o anumită aplicare comercială specializată (Australia, China și Franța) pentru minereuri. A fost totuși clasificată ca posibil compus cancerigen și poluant al apei.

➤ **Bisulfura**, H_2S , necesită prezența sulfatului pentru a se realiza regenerarea agentului de leșiere, negăsindu-și aplicabilitate la scară comercială. Costurile de detoxificare a bisulfurii ar fi foarte ridicate, datorate unei cereri mari de oxigen pentru producerea sulfatului. Bisulfura este clasificată ca poluant al apei.

➤ **Tiocianatul** este considerat sigur din punct de vedere al toxicității, neavând aparent emisii de gaz și fiind clasificat ca mai puțin poluant pentru apă.

➤ **Amoniacul**, poate fi utilizat în procesul de leșiere (NH_3 – gaz foarte solubil în apă), când sunt necesare presiuni ridicate (1,7-7,9 bari) și temperaturi mari (100-300°C). Se impune ca amoniacul să fie recirculat pentru a preveni emisiile de amoniac volatil (sistem închis).

➤ **Halogenurile**: bromură, clorură și iodură sunt agenți cunoscuți de leșiere pentru aur, fiind utilizați înainte de introducerea și înlocuirea cu cianură. Nu leșiază argintul. Pentru că halogenurile sunt ioni, nu pot fi denocizate și ar trebui recirculate sau supuse oxidării electrice.

➤ **Tiosulfatul**, sare a acidului tiosulfuric ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), este considerat de mulți ca fiind singura alternativă posibilă la cianurare, deși procesul nu a fost extins la scară comercială. Tiosulfatul este un reactiv comun, disponibil pe piață, dar în general consumurile sunt de cinci ori mai mari decât pentru cianură. Tiosulfatul este adesea comparat cu cianura, ca alternativă sigură, netoxică. Tiosulfatul propriu-zis este considerat „netoxic”. Totuși, acesta se descompune spontan în sulfură și bisulfură, ambele fiind foarte toxice.

Fiecare traseu tehnologic are avantaje și dezavantaje, care trebuie să fie luate în considerare pentru selectarea unui proces de reciclare adecvat.

Metalele prețioase sunt printre puținele materiale care nu se degradează și nu își pierd proprietățile chimice sau fizice în procesul de reciclare. În consecință, acestea au capacitatea de a fi reciclate de un număr infinit de ori. Metalele prețioase sunt utilizate într-o gamă largă de aplicații, nu numai în echipamente electronice și de comunicații, nave spațiale și motoare de avioane cu reacție ci și în telefoane mobile sau convertoare catalitice.

Metale prețioase ce pot fi recuperate sunt: aurul, argintul și metalele din grupa platinei. Reciclarea în vederea recuperării acestora se face din:

- Convertori catalitici;
- Catalizatori pentru rafinării de țiței;
- Catalizatori industriali;
- Instalații de fabricare a acidului azotic;
- Catalizatori pe bază de carbon;
- Deșeuri electronice.

Având în vedere raritatea relativă și valorile ridicate pe unitatea de metale prețioase, acestea continuă să fie reciclate cu o rată ridicată de recuperare. US Geological Survey estimează că 240 de tone de reziduuri de aur (noi și vechi) au fost reciclate în 2012 în Statele Unite, adică mai mult decât totalul consumului intern de aur raportat. Deasemenea, datele Census Bureau indică faptul că aproape 14.000 de tone de resturi de metale prețioase au fost exportate din SUA în 2012, în valoare de 5,5 miliarde dolari [28].

2.2. Recuperarea aurului

Interesul pentru recuperarea aurului este datorată vastelor sale aplicații industriale, prețurilor mari de piață, dar și pentru valoarea atribuită în timpul crizelor politice și economice internaționale, ca resursă limitată. Experții sunt de părere că de la începutul exploatării aurului, au fost extrase aproximativ 160000 de tone [29]. Datorită metodelor ineficiente anterioare de recuperare a aurului (o eficiență de numai aproximativ 1g de aur pe 1t minereu) au apărut aproximativ 160 de miliarde de tone

de steril, puternic contaminat, mai ales de la începutul secolului XX [30], când pentru producția de aur a fost utilizat procesul de solubilizare cu cianură.

Aurul este folosit pe scară largă în componentele de calculator. Plăcile de bază și pini de la calculator conțin metale prețioase. Deși calculatoarele și laptop-urile conțin mai mult aur, metale prețioase se găsesc în toate aparatele electronice precum și în autoturisme. Aurul din dispozitivele vechi sau perimate poate fi recuperat, dar dacă rămâne în depozitele de deșeuri este considerat periculos.

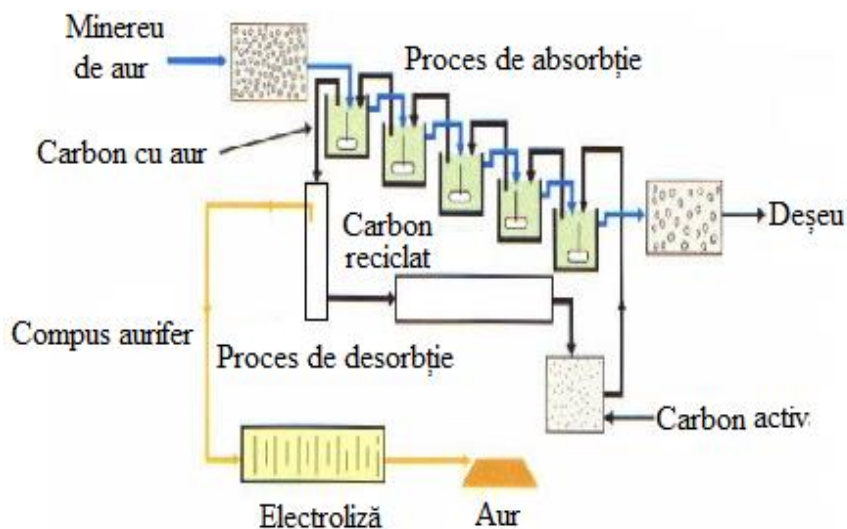


Fig.2.1. Reciclarea aurului [31]

Depunerile evidente de aur de pe elemente tehnice și de uz casnic pot fi fragmentate. Cu toate acestea aurul este foarte fin stratificat pentru a fi eliminat cu ușurință.

Creșterea cererii de aur pe piața mondială este datorată conductivității electrice excelente, rezistenței electrice mici și rezistenței ridicate la coroziune [32]. Cererea de aur pentru aplicarea la echipamente electrice și electronice este cea mai mare în comparație cu alte metale prețioase, cu excepția argintului, după cum este prezentat în tabelul 2.1. [33]. În tabel se prezintă, de asemenea, producția medie totală de metale prețioase, cererea lor și valoarea prețurilor aplicate pentru EEE. Aurul se află pe primul loc, cu o valoare de 6,7 miliarde de dolari SUA.

Rezervele convenționale de metale prețioase sunt tot mai puține de cauza cererii crescânde de dispozitive electronice. În același timp, durata de viață a EEE este, de asemenea, în scădere. Echipamente electronice sunt abandonate cu mult înainte de a înceta să funcționeze din cauza uzurii morale a funcțiilor tehnice. Cantitatea de e-deșeuri generate în cinci țări sunt prezentate în tabelul 2.2. [34].

Pentru fabricarea telefoanelor mobile și a calculatoarelor personale se consumă din producția mondială de metale prețioase obținute din procesarea minereurilor următoarele procente: 3% din aur și argint, 13% din paladiu și 15% din cobalt [33]. Reciclarea deșeurilor electronice implică demontarea echipamentelor și prelucrarea în scopul de a recupera materialele utile. Procesul de recuperare se impune numai în cazul în care costul de recuperare este mult mai mic decât valoarea metalului prețios. Printre metalele prețioase, aurul joacă rolul-cheie. Recuperarea

aurului din plăci de bază (PCB) este atractivă datorită concentrației sale (200-350ppm), care este, în general, de 100 de ori mai mare față de concentrația minereului de aur [35]. Compoziția metalică a DEEE variază în funcție de producător și generație. Nu poate fi estimată o compoziție medie a componentelor metalice. Tabelul 2.3. prezintă compoziția metalică pentru diferite deșeuri electronice. Un telefon mobil obișnuit conține 350ppm de aur.

Tabelul 2.1. Cererea de metale prețioase pentru echipamente electrice și electronice la nivel mondial [33]

Metal	Producția primară [tone/an]	Cererea de EEE [tone/an]	Valoarea din EEE (10 ⁹ US \$)	Principalele aplicații
Au	2500	300	6,7	Fire de legătură, contacte, plăci de bază
Ag	20.000	6000	2,6	Comutatoare, întrerupătoare, suduri
Pd	230	33	0,4	Condensatori multistrat, conectori
Pt	210	13	0,5	Hard disk-uri, pile de combustie
Ru	32	27	0,5	Hard disk-uri, ecranele televizoarelor cu plasmă

Tabelul 2.2. Cantitatea de deșeuri electrice și electronice generate, exprimate în tone metrice/an (2007) [34]

Țara	Columbia	Mexic	Brazilia	India	China
Computere	6500	47500	96800	56300	300000
Imprimante	1300	9500	17200	4700	60000
Telefoane mobile	1200	1100	2200	1700	7000
Televizoare	18300	166500	13700	275000	1350000

Tabelul 2.3. Compoziția DEEE [35]

Deșeul electronic	Pondere, [%]					Pondere, [ppm]		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Placă de bază TV	28	10	10	1	0,3	280	20	10
Placă de bază PC	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
Telefon mobil	5	13	1	0,3	0,1	1380	350	210

Reciclarea se face în două etape, prin generarea primului concentrat de metal prin îmbogățire mecanică (pre-tratament), urmată de prelucrarea pirometalurgică/hidrometalurgică a concentratului. În comparație cu metoda pirometalurgică, procesul hidrometalurgic este mai exact, previzibil și ușor de controlat. Leșierea este primul pas pentru recuperarea aurului folosind procesul hidrometalurgic. Levigarea de aur cu cianură a fost cea mai uzuală metodă de mai bine de o sută ani datorită simplității și costului, precum și eficiența procesului. Cu toate acestea toxicitatea și eliminarea în siguranță a cianurii în mediu ridică nevoia de dezvoltare a altor agenți de leșiere.

Substanțe alternative cum ar fi tioureea, tiosulfatul sau tiocianatul au fost recent propuse ca agenți de leșiere non-cianură.

➤ **Leșierea** este procesul de extragere a unui constituent solubil dintr-un solid cu ajutorul unui solvent și reprezintă prima etapă în cadrul unui proces hidrometalurgic. Leșierea cu cianuri este procedeul cel mai frecvent utilizat pentru extragerea aurului. Acest procedeu implică dizolvarea aurului din minereu măcinat într-o soluție diluată de cianură (de obicei NaCN sau KCN) în prezența varului și oxigenului [36].

Principalele avantaje ale leșierii cu cianură sunt:

- Legăturile aur-cianură și argint-cianură sunt puternice realizându-se un complex de leșiere stabil.
- Cianura poate fi ușor denocivizată și este biodegradabilă. Efectele sale toxicologice sunt bine cunoscute, înțelese și documentate.
- Este nevoie numai de utilizarea oxigenului (ca aer) pentru a se efectua oxidarea aurului și argintului și leșierea ulterioară. Folosirea cianurii nu necesită oxidant sau catalizator sau orice altă resursă cu excepția apei.
- Nu este nevoie de alți reactivi toxici sau dificil de manipulat în completare sau drept catalizatori - un aspect adeseori ignorat în evaluarea alternativelor.
- Cu toate că cianura este toxică, este de fapt ușor de transportat, depozitat, amestecat și dozat.
- Este utilizată în mediu alcalin, care este mai sigur decât mediul acid, nu necesită materiale de construcție speciale și nu produce mobilizarea ionilor de metale grele.

• Utilizarea cianurii este o soluție eficientă cu un preț mic.

Principalele dezavantaje ale leșierii cu cianură sunt:

- Toxicitatea este mare. Necesită o manipulare atentă.
 - Eliminarea în mediu constituie, de asemenea, un impediment.
- **Solubilizarea cu cloruri** este mai dificil de aplicat datorită gradului mare de coroziune al soluțiilor, dar și toxicității mari. Solubilizarea cu tiosulfat este folosită pe scară largă în fotografie și industria farmaceutică.

O altă metodă de recuperare a aurului prin solubilizare este cu tioureea.

În comparație cu cianura, tioureea are câteva avantaje, inclusiv sensibilitatea scăzută la metalele comune și anume, Pb, Cu și Zn – tabelul 2.4 [37]. Aceasta reprezintă, de asemenea, un pericol mai mic pentru mediu, deoarece are toxicitate mai scăzută. [38,39].

Tabelul 2.4. Avantaje și dezavantaje ale diferiților reactivi de leșiere [40]

Lixivianți	Avantaje	Dezavantaje
Cianuri	foarte eficiente pentru leșierea aurului, eficiente pentru extracția ieftină din minereuri cu conținut slab 1-3gAu/t; este un proces bine pus la punct.	crează probleme de mediu datorită toxicității mari.
Tiosulfat	costuri reduse; prietenos cu mediul; rată rapidă de leșiere.	stabilitate chimică redusă; recuperarea metalelor din aval.
Tiouree	rată rapidă de leșiere.	potențial carcinogen; stabilitate chimică scăzută.
Halogenuri	relativ inofensiv și sigur; stabilitate chimică ridicată.	mai greu de aplicat; necesită studii mai aprofundate.

Aplicarea acestuia la nivel comercial nu este foarte frecventă, având următoarele dezavantaje [40]:

- Este mai scumpă decât cianura.
- Consumul în procesarea aurului este mare, deoarece tiourea este ușor oxidată în soluție.

Descrierea sistemelor de leșiere pentru recuperarea aurului din DEEE este prezentată în tabelul 2.5. [41,42,43,44,45].

Tabelul 2.5. Descrierea sistemelor de leșiere pentru extracția aurului din DEEE

Lixivianți (agenți de leșiere)	Cianuri	Reacții	Speciile și stabilitățile lor	Condiții
Cianuri	CN ⁻ , Aer, (O ₂)	$4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$	Au(CN) ₂ ⁻ log k = 38,3	
Tiosulfat	S ₂ O ₃ ²⁻ , NH ₃ , Cu ²⁺	$2\text{Au} + 0,5\text{O}_2 + 4(\text{S}_2\text{O}_3)^{-3} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^{-3} + 2\text{OH}^-$	Au(S ₂ O ₃) ⁻³ log k = 28,7	pH > 8-11
Tiouree	CS(NH ₂) ₂ , Fe ²⁺	$\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^+ + \text{e}^-$	log k = 22	pH = 1-2 25°C
Halogenuri	Cl ⁻ /Cl ₂ , Br ⁻ /Br ₂ , I ⁻ /I ₂	$2\text{Au} + 11\text{HCl} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HAuCl}_4 + 3\text{NOCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	AuCl ₄ ⁻ log k = 29,6	pH < 4 25°C

➤ **Recuperarea aurului** din diferite tipuri de soluții de leșiere se realizează prin diferite metode, cum ar fi cementarea, adsorbția, extracția cu solvent, schimbul de ioni, etc.

- **Cementarea cu zinc** este, de asemenea, cunoscută ca Procesul Merrill-Crowe. Este o tehnică de separare pentru îndepărtarea aurului dintr-o soluție de cianură. Pulberea de zinc se adaugă apoi la soluția care precipită aurul, deoarece zincul are o afinitate mai mare pentru ionul cianură decât aurul. Reacțiile majore ale procesului de cementare cu zinc sunt depunerea catodică de aur și coroziune anodică de zinc, care au loc la suprafața particulelor de zinc [46].

Precipitatul de aur este apoi filtrat din soluție, amestecat și topit pentru a forma aur brut (Au). Cementarea aurului în acest caz este practic constantă la valori ale pH-ului cuprinse în intervalul 8-11 [46]. Fluxul tehnologic al procesului este prezentat în fig.2.2.

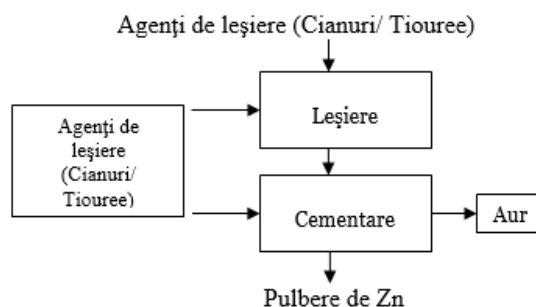


Fig.2.2. Cementarea cu zinc

- **Adsorbția cu cărbune activ** (fig.2.3) reprezintă un alt procedeu de recuperare a aurului, patentat de McQuiston și Chapman în 1951 [47].

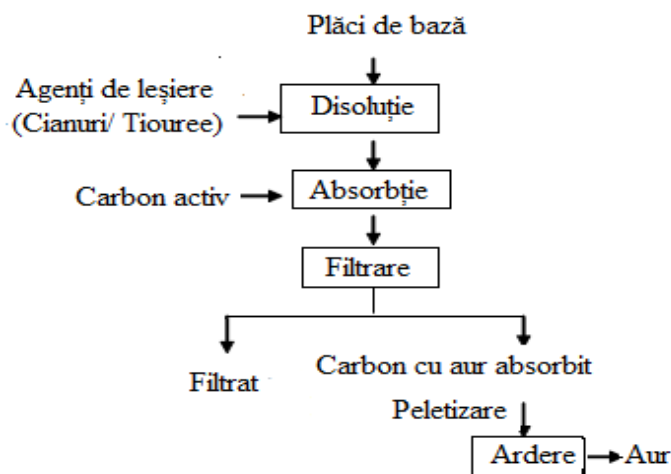


Fig.2.3. Extracția aurului cu cărbune activ [47]

- *Extracția cu solvenți* poate fi efectuată la extragerea aurului folosind diferite substanțe organice. Un astfel de exemplu este lixifiantul LIX-79, care extrage aur dintr-un mediu cu cianură alcalină [48].

- *Schimbul de ioni* este o altă metodă prin care aurul poate fi recuperat din soluțiile de leșiere folosind rășini schimbătoare de ioni [49,50].

Tabelul 2.6. Compararea rezultatelor după diferite criterii [51]

Agentul de leșiere	Rata de leșiere	Costul reactivului	Coroziunea	Toxicitatea	Fiabilitatea
Cianuri	3	5	5	0	5
Apă regală	4	4	0	3	5
Tiouree	4	4	4	4	4
Tiosulfat	2	2	5	4	2
Cloruri	5	4	0	3	4
Rata	5- foarte bine 0- foarte slab	5- cel mai slab 0- cel mai ridicat	5- cel mai puțin coroziv 0- cel mai coroziv	5- cel mai puțin toxic 0- cel mai toxic	5- cel mai fiabil 0- cel mai puțin fiabil

Reciclarea DEEE este o problemă importantă, nu numai din punct de vedere al recuperării metalelor prețioase, dar și pentru tratarea deșeurilor. Distribuția valorilor pentru diferite deșuri provenite din echipamente electronice arată că metalele prețioase contribuie mai mult de 60% din costul total. Acest lucru arată că recuperarea metalelor prețioase, în special a aurului, are rol major în reciclarea deșeurilor electronice. Se poate concluziona că procesul de cianurare este varianta preferată, datorită simplității în funcționare și din punct de vedere economic, dar toxicitatea sa ridicată duce la nevoia de îmbunătățire a tehnicilor de recuperare. Prin compararea diferitelor metode de leșiere, din punct de vedere al fezabilității economice și al impactului asupra mediului, se concluzionează că leșierea aurului cu tiouree poate fi cel mai bun substitut pentru cianură. Leșierea aurului cu tiouree trebuie luată în considerare avându-se în vedere reacția rapidă, precum și impactul mai mic asupra mediului în comparație cu cianura [52].

Costurile mari și gradul crescut de poluare a mediului, datorat deșeurilor secundare generate în aceste procese, deschide calea cercetării în recuperarea aurului prin metode enzimatică cu diverși bio-sorbenti, ca de exemplu bacterii, drojdii, ciuperci, actinomicete, alge, bio-polimeri [53].

2.3. Recuperarea platinei

Platina este un element de bază pentru fabricarea convertoarelor catalitice.

Cuvântul "catalysis" provine din limba greacă "katalein" și înseamnă descompunere. Fără participarea biocatalizatorilor nu funcționează nici un proces vital și, în același timp, fără cataliză nu este posibilă obținerea combustibililor din materii prime, producția de acid sulfuric, acid azotic și amoniac sau evacuarea mai ecologică a gazelor de ardere a autovehiculelor. Prin aplicarea convertoarelor catalitice adecvate este posibilă evitarea formării de produse secundare nocive în procesul de desulfurare și denitrificare a gazelor de eșapament și de eliminare a deșeurilor. Piața mondială de catalizatori uzați în industria chimică, farmaceutică și polimeri este estimată valoric la aproximativ 1,5 miliarde dolari și cererea la nivel mondial se estimează că va crește cu 9-10% pe an. La sfârșitul ciclului de viață catalizatorii proveniți din dezasamblări ajungeau altădată în depozitele de deșeurii. În ultima perioadă poluarea aerului și reglementările legate de mediu, au făcut ca aceste deșeurii să devină o problemă globală serioasă. Unele dintre ele pot fi clasificate ca deșeurii periculoase, toxice, prin urmare, necesită un tratament special și monitorizarea transportului și depozitării lor. Ele reprezintă o amenințare majoră pentru mediu, datorită materialelor utilizate în producția lor, dar, de asemenea, acestea sunt o sursă valoroasă de diferite tipuri de metale (Mo, Ni, V, Ag, Pt, Pd, Rh) – fig.2.4. Catalizatorii uzați pot fi supuși rafinării pentru a fi recuperate metale precum nichelul, cobaltul, molibdenul, vanadiu – fig.2.5 [54,55].

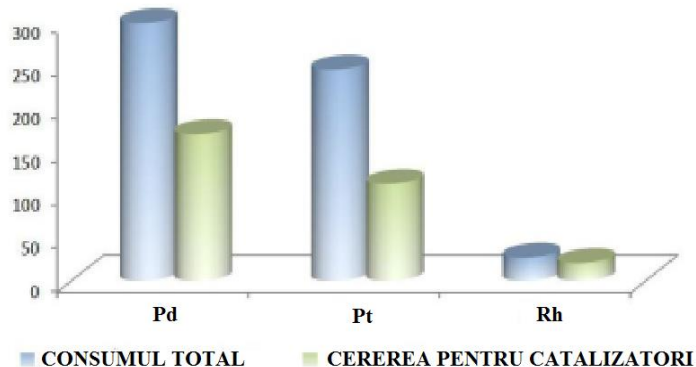


Fig.2.4. Consumul general de platină și cererea pentru convertori catalitici [54]

Convertorul catalitic este un dispozitiv utilizat pentru a reduce toxicitatea emisiilor provenite de la motoarele cu ardere internă. Folosite pe scară largă pentru prima oară în producția de serie de automobile pe piața americană în anul 1975, pentru a se conforma cu înăsprirea reglementărilor EPA (Environment Protection Agency), cu privire la evacuarea gazelor, convertoarele catalitice sunt încă cel mai frecvent utilizate în sistemele de evacuare ale autovehiculelor [56]. Un convertor catalitic oferă un mediu pentru o reacție chimică de combustie [57,58], iar produsele sunt convertite în substanțe mai puțin toxice [59,60].

Convertorul catalitic tipic conține un total de 1,5 grame de platină și 4 grame de alte metale din aceeași grupă. Cantitatea exactă de platină variază în funcție de tehnologia de fabricație aplicată. Oricum această cantitate este mare în comparație cu randamentul resurselor primare.

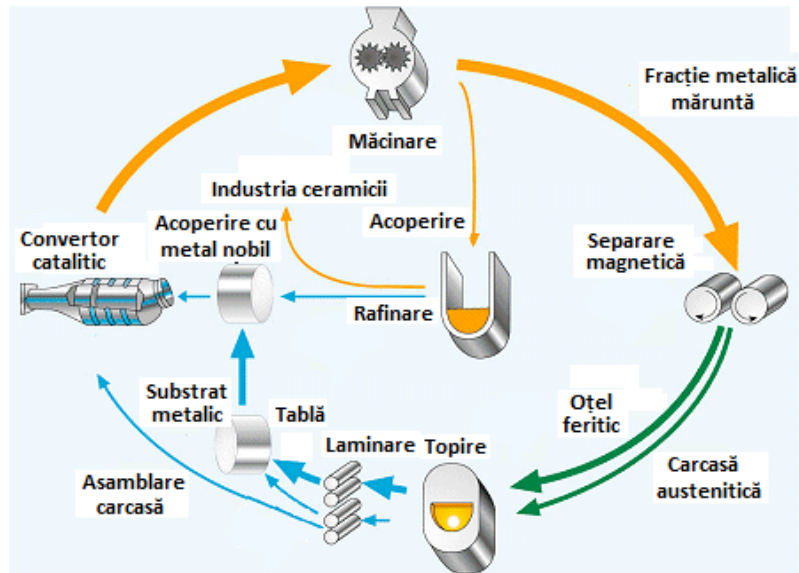


Fig.2.5. Flux de recuperare a platinei [55]

În fig.2.6 sunt scoși în evidență principalii producători de platină și paladiu, precum și consumatorii [54].

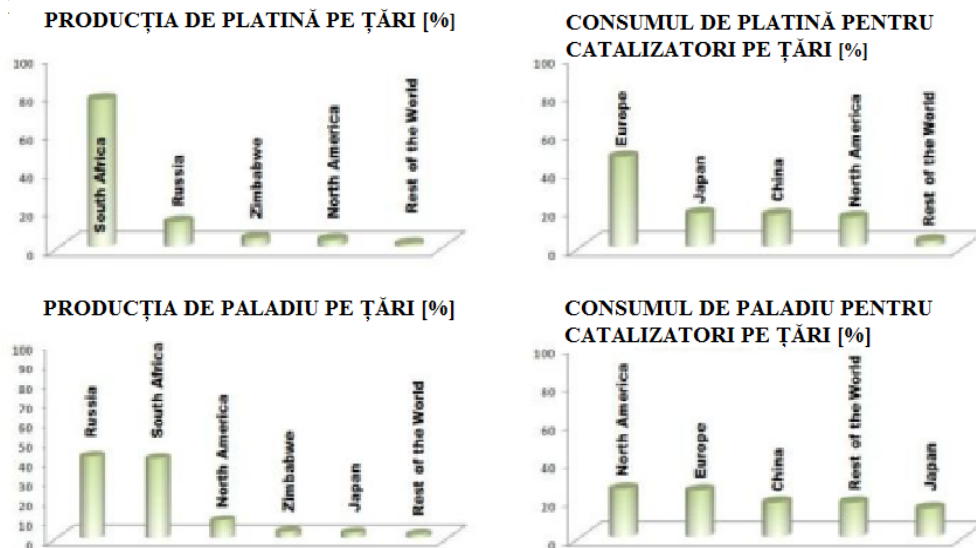


Fig.2.6. Principalii producători și consumatori de platină și paladiu [54]

Reciclarea catalizatorilor uzați se face mai frecvent prin metode pirometalurgice. Una dintre aceste metode este generarea de zgură lichidă care se formează împreună cu partea ceramică a catalizatorului și colectarea fracțiunii de metal prețios într-o baie metalică [61,62].

Datorită densității lor specifice mari, metalele din grupa platinei cad în zgura băii metalice. Materialul cel mai frecvent folosit pentru baia metalică este cuprul, dar pot fi utilizate și alte metale cum sunt fierul și nichelul. Metodele hidrometalurgice sunt mai rar folosite pentru recuperarea metalelor din grupa platinei. Acidul clorhidric (HCl) este agentul de complexare, în timp ce acidul azotic (HNO_3), clorul sau peroxidul de hidrogen (H_2O_2) acționează ca agenți de oxidare [63,64].

O altă modalitate de recuperare a metalelor din grupa platinei este extracția cu solvent, care concentrează soluția și permite separarea platinei, paladiului și rodiului. Într-o altă tehnică, acidul sulfuric fierbinte, aflat sub presiune, dizolvă doar fagurele ceramic, lăsând în urmă platină. Ceramica poate fi, de asemenea, volatilizată, sau transformată în gaz sau lichid, un proces care ar putea lăsa în urmă platina. Avantajul acestei metode îl reprezintă faptul că nu mai sunt necesare tratamente ulterioare, cum ar fi cementarea sau precipitarea. O tehnică foarte nouă este reciclarea MGP prin bioabsorbție (bio-oxidare). Metalele nobile sunt legate de biomateriale, inclusiv alge, bacterii, fungi și desorbite prin diverși eluanți. Mediul folosit depinde puternic de bioabsorbant, ca de exemplu NaOH, NaCN, HCl [65].

În fig.2.7. este prezentată schema proceselor disponibile pentru recuperarea MGP din convertorii catalitici uzați.

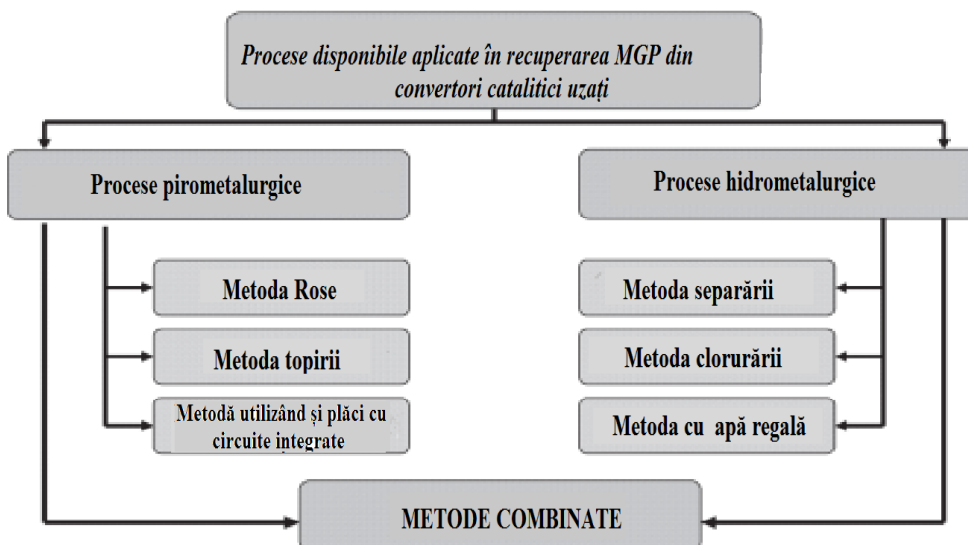


Fig.2.7. Procese disponibile pentru recuperarea metalelor din grupa platinei din catalizatori auto uzați [66]

2.4. Recuperarea argintului

2.4.1. Metode de recuperare a argintului

Argintul este unul dintre elementele care alcătuiesc planeta noastră. Argintul este rar și apare doar în mod natural în mediu ca un metal moale, de culoare "argintie", neexistând surse artificiale pentru acesta. De asemenea, apare în alb sub formă de pulbere (azotat de argint și clorură de argint) sau gri închis la compoziții negri (sulfură de argint și oxid de argint). Acești compuși sunt periculoși pentru mediu. Materialele fotografice sunt sursa majoră de deșeură cu conținut de argint, care este eliberat în mediul înconjurător. O altă sursă o constituie minele care produc argint și alte metale [67]. Argintul este un metal foarte inactiv. El nu reacționează cu oxigenul din aer în condiții normale. Cu toate acestea, reacționează lent în aer cu compuși de sulf, produsul acestei reacții fiind sulfura de argint (Ag_2S) - un compus negru. Argintul nu reacționează ușor cu apa, acizii sau mulți alți compuși. El nu arde decât sub formă de pulbere de argint [68].

Argintul este un material folosit la scară industrială și în același timp un metal prețios. Ca metal industrial are multe utilizări datorită proprietăților sale deosebite. Argintul are cea mai mare conductivitate electrică și termică în comparație cu orice alt element. Rezervele în lingouri de argint au scăzut foarte mult, în timp ce investițiile în argint sunt în continuă creștere, lucru care se reflectă în prețul relativ constant al acestuia. Producția va trebui să crească pentru a face față cererii. În fig.2.8 sunt prezentate date referitoare la cantitatea de argint extrasă la nivel mondial, pe baza similitudinii unei duble funcții Verhulst, previzionându-se astfel cantitatea de argint ce urmează a fi extrasă până în 2060.

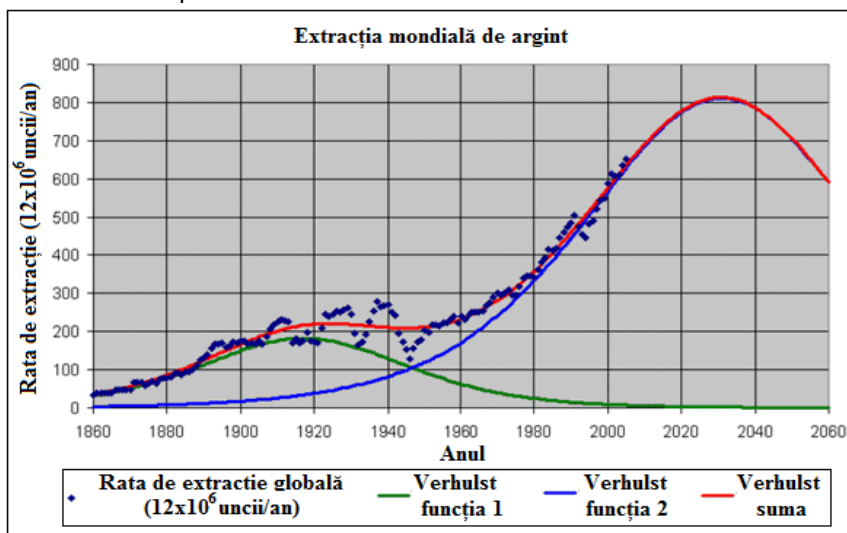


Fig.2.8. Extracția mondială de argint [69]

În ultimii 10 ani prețul argintului s-a dublat, la ora actuală situându-se la aproximativ 15\$ uncia, dar în această perioadă a avut și prețuri de aproape 50\$ pe uncie, după cum se poate observa în fig.2.9.

Recuperarea argintului din deșeuri sub formă de soluții, cum ar fi cele produse de prelucrarea clasică medicală și industrială a filmelor cu raze X, filme fotografice și imagini a fost practică de peste 100 de ani. Cu toate acestea, viabilitatea economică a procesului s-a schimbat radical în ultimii ani.

Argintul este un metal extrem de important, datorită diferitelor sale proprietăți utile și a valorii sale economice. În fiecare an, din sectorul fotografic se alocă aproximativ 45% din argint pentru radiografie, care se elimină complet după ce este folosit. Unele tehnologii au încercat să recupereze argintul conținut în aceste deșeuri. Cu toate acestea, nu s-au îndeplinit cerințele de mediu pentru recuperarea maximă (mai puțin de 5ppm de argint în efluenți). În ultimii ani, sunt folosite metode electrochimice și chimice pentru a recupera argintul prezent în deșeurile generate de sectorul fotografic.



Fig.2.9. Prețul argintului în începând cu 1975 [70]

Mai mulți autori au studiat recuperarea argintului prezent în efluenții generați de industria fotografică. Cu toate acestea, în cazul deșeurilor solide, informațiile nu sunt concludente. Studiile fundamentale pe această temă au arătat că soluțiile, cum ar fi acidul azotic, cianura, amoniacul și borohidrua de potasiu sunt agenți adecvați pentru dizolvarea argintului ce se găsește în deșeurile solide din industria fotografică (filme radiografice). De asemenea, s-a demonstrat că este convenabil să se folosească substraturi, cum ar fi oțel inoxidabil, titan, argint și carbon vitros ca electrozi de lucru, pentru a efectua depunerea stratului de argint [71,72,73]. Mai mult, studiile fundamentale ale speciilor chimice în baie de nitrat generat de deșeurile solide din industria radiografică și fotografică au arătat că specia predominantă în mediul de nitrat este Ag^+ și evoluția hidrogenului nu interferează cu depunerea sa [71].

Metodele moderne de recuperare oferă posibilitatea de a realiza o amortizare rapidă, ceea ce înseamnă profituri mai rapide. Se folosesc în esență, două metode de recuperare, și anume electroliza și recuperarea PASIV [74].

Principalele metode de recuperare a argintului din radiografii sunt prezentate sintetic în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Metode de recuperare a argintului din radiografii [78]

Metoda	Reactiv folosit	Temperatura de lucru, [°C]	Interval de variație pH
Reactivi anorganici			
1	FeCl ₃ (10-26% masă/volum)	35-40	2
2	FeCl ₃	-	-
3	NaOH (1% masă/volum)	5-50	alcalin
4	NaOH (în alcool)	temperatura de fierbere a soluției	alcalin
5	H ₂ O ₂ /NaCN	temperatura camerei	-
6	EDTA-Fe ³⁺ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	-	-
Reactivi organici			
1	RCONH ₂ + HNO ₃	60-100	acid
2	Acid oxalic	97	acid
Reactivi biologici			
1	Bacillus Zimet - 11262	70	săruri minerale
2	Streptomyces griseus	spălare 15-70	6-9
3	Microorganismele de descompunere gelatinoasă	-	-
Reactivi mecanici			
1	Fragmentare mecanică	60-93	-
Reactivi mecanici și chimici			
1	Fragmentare mecanică + NaOH	60-93	alcalin

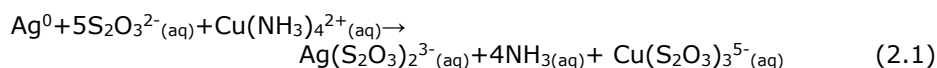
➤ Argintul poate fi recuperat din radiografii și filme radiografice prin arderea acestora și dizolvarea argintului din cenușă în acid azotic (HNO₃). Procesele pirometalurgice de recuperare a argintului necesită temperaturi mai mari de 950°C, care distrug substratul de polimer. Argintul este precipitat cu clorură de sodiu (NaCl), iar precipitatul rezultat este apoi filtrat. Apele industriale reziduale pot fi acide sau alcaline și necesită neutralizare pentru a putea fi evacuate în sistemul de canalizare. Apele reziduale pot fi neutralizate cu var stins Ca(OH)₂, soda caustică (NaOH) sau cenușă de sodă (Na₂SO₄). Soluțiile alcaline pot fi neutralizate cu acizi puternici (H₂SO₄, HCl) sau CO₂ [75].

➤ Procesul de recuperare a argintului, prin leșiere chimică, depinde de temperatura de încălzire a filmului în soluții de acid oxalic (H₂C₂O₄), acid azotic (HNO₃) și hidroxid de sodiu (NaOH), la temperaturi de fierbere specifice, pentru separarea componentei anorganice de pe stratul polimeric. Developarea filmului radiografic duce la deșeurile ale fixatorului și soluții apoase care conțin 1000-10000mg Ag/l și respectiv 50-200mg Ag/l, sub formă de complex de tiosulfat de argint [76,77].

➤ În ultimii 10 ani recuperarea argintului a fost făcută cu NaOH, FeCl₃ și HNO₃. Acidul azotic are însă dezavantajul că este toxic pentru mediu dacă nu se realizează o manipulare corespunzătoare a soluțiilor reziduale. Soluțiile de FeCl₃ (10-26% vol) sunt folosite la 35-45°C și pH=2 și fac să fie posibilă transformarea argintului în soluție AgCl₄²⁻. Hidroxidul de sodiu (NaOH) dizolvat în etilen glicol la temperatura de fierbere creează probleme serioase în aplicarea la scară industrială. În unele lucrări a fost menționată și folosirea alchil amidei (RCONH₂) cu acid azotic la o temperatură de 60-100°C, în condiții acide [78].

➤ Un alt studiu a fost realizat cu acid oxalic ($C_2H_2O_4$) [11]. Emulsia rezultată conține halogenură de argint în suspensie într-o matrice gelatinoasă. Parametrii investigați au fost: concentrația acidului, temperatura, densitatea pastei și timpul de leșiere. Concluziile studiului justifică folosirea acidului oxalic pentru recuperarea argintului. Procesul este simplu, eficient și cu un consum mic de reactiv. Singurul dezavantaj al procesului este filtrabilitatea foarte mică a soluției, datorită particulelor mici, dar acest lucru se poate ameliora prin aglomerarea pudrei sau prin adăugarea unor coagulanți.

➤ Tiosulfatul ($S_2O_3^{2-}$) este un agent de leșiere alternativ pentru recuperarea aurului și argintului, datorită faptului că nu este toxic. Sistemul reactiv amoniacal cupru-tiosulfat poate fi folosit pentru recuperarea argintului metalic din radiografii expuse. Dizolvarea argintului în sistem amoniacal cupru-tiosulfat are loc după următoarea reacție [79]:



Efluenții fotoprocesării conțin de asemenea cantități semnificative de argint. Apa oxigenată, cu proprietățile sale de oxidare și reducere, în condiții potrivite, este adesea privit ca un agent „verde”, sigur, pentru că el se descompune doar în oxigen și apă. Reducerea ionilor de argint la metal cu apă oxigenată poate fi fiabilă termodinamic. Mai mult decât atât, compușii anorganici (tiosulfat sau sulfat) și compușii organici (formaldehida și hidrochinona), prezenți în abundență în efluenții fotoprocesării sunt distruși. Aceste atribute tehnice legate de mediu fac din apa oxigenată o alternativă viabilă pentru tratarea efluenților. Adăugarea de etilen glicol a dus la o îmbunătățire a procesului de recuperare [8].

2.4.2. Purificarea argintului

➤ **Precipitarea argintului prin cementare (înlocuire metalică)**

Înlocuirea metalică, numită și proces de cementare, se bazează pe utilizarea unor metale cum ar fi fierul, zincul și cuprul, care sunt mai active decât argintul pentru refacerea eficientă a efluentului. Ionii metalului mai activ sunt eliberați în soluție în timp ce atomii de metal mai puțin activi îi înlocuiesc în stare solidă. Pentru o performanță optimă a procesului, a fost recomandat un pH în intervalul 5-7,6 [3].

După ce argintul este dizolvat în soluție, se poate folosi înlocuirea metalică pentru precipitarea argintului. Prin această metodă se obține un randament de precipitare de 99% [77].

Comparativ cu pulberea de Fe, cea de Zn este considerată un mai bun agent de cementare, lucru demonstrat prin două studii [2,80].

Cementarea în vederea purificării și recuperării argintului din soluții face obiectul unui studiu mai amplu în capitolul 4.

➤ **Precipitarea oxidului de argint cu NaOH**

În soluția cu conținut de argint se adaugă NaOH, până când aceasta devine alcalină. Producerea argintului metalic poate fi făcută ulterior:

- prin încălzire la 500°C în atmosferă de argon, obținându-se o puritate cuprinsă între 99,92 - 99,99%;

- prin reducerea cu glucoză ($C_6H_{12}O_6$). Prin reducerea cu glucoză puritatea obținută a fost de aproximativ 99,58%Ag, ceea ce presupune purificări ulterioare a metalului [3]. Pentru reducere se mai pot folosi: acid tartanic, formaldehidă.

➤ **Electroliza**

Prin metoda electrolizei se aplică un curent electric continuu direct între doi electrozi. Argintul astfel obținut are în general o puritate mai mare de 98%. Totuși această metodă este folosită doar pentru soluții cu concentrații mari și este incapabilă să reducă argintul la o concentrație mai mică de 100mg/l, adică la o concentrație mai mare decât limita maximă admisă pentru mediu, de 5mg Ag/l [78]. Electroliza facilitează îndepărtarea continuă a produsului, iar lichidul epuizat (sărăcit de argint), poate fi reciclat [81,82].

Spre deosebire de procesele existente, biosolubilizarea, presupunând microorganisme, cum ar fi *Chromobacterium violaceum*, poate permite reciclarea metalelor într-un proces analog ciclurilor naturale biogeochimice, și, prin urmare, reduce cererea de resurse, cum ar fi minereurile, energie sau spațiu pentru depozitele de deșeuri. Într-un proces similar industrial de cianurare a aurului, microorganismele cianogenice produc lixiviant de cianură, care apoi reacționează cu aurul solid pentru a finaliza procesul de leșiere [83].

Având în vedere că argintul este un element ușor toxic, în cazul în care metalul sau compușii acestuia ajung pe piele, pot provoca un aspect albastrui cunoscut sub numele de argyria sau argyrosis. Inhalarea de pulberi de argint poate avea efecte grave de sănătate pe termen lung. Doza maximă admisă pentru expunerea la pulberile de argint este de 0,1 miligrame pe metru cub de aer respirat [84]. Toate aceste argumente sunt în favoarea unui management adecvat al deșeurilor cu conținut de argint.

2.5. Concluzii privind reciclarea metalelor prețioase

În urma studiului privind reciclarea metalelor prețioase prin diverse metode din diferite deșeuri existente pe plan mondial, se desprind următoarele concluzii:

- **Colectarea de deșeuri care conțin metale prețioase** este un pas decisiv pentru reciclarea și gestionarea eficientă a resurselor. Principalele opțiuni de colectare de bunuri post-consum sunt cele municipale, la comercianți cu amănuntul, producători și persoane fizice. Politicile economice ale fiecărei țări dictează echilibrul între diferitele modalități de colectare. Procesul de colectare poate fi îmbunătățit prin sensibilizarea opiniei publice și creșterea investițiilor în instalații de colectare bine organizate. Aceste deșeuri conțin cantități limitate de metale prețioase; prin urmare, este nerentabil transportul pe distanțe lungi. Transportul este un obstacol semnificativ, iar depășirea acestei bariere este dezvoltarea centrelor de preprocesare în perimetrul orașelor. Astfel de centre ar putea efectua sortarea, dezmembrarea, mărunțirea și eliberarea de fracțiuni de metal din alt material rezidual. Prin urmare, transportul după pretatare este singura cale de minimizare a costurilor de transport, care pot îmbunătăți economia de reciclare a acestui tip de deșeuri.

- **Etapele de preprocesare**, inclusiv sortarea, dezmembrarea, zdrobirea și eliberarea vor izola metalele, aliajele și alte valori dintr-un material complex de e-deșeuri. O parte din dificultățile tehnice în timpul proceselor de topire și rafinare poate fi redusă la minimum în timpul etapei de eliberare.

- **Cunoașterea incompletă a metodelor care stau la baza proceselor de topire și rafinare** reprezintă o altă barieră care afectează potențialul de reciclare a metalelor prețioase. Este decisiv să existe cunoștințe legate de compoziția materiei prime, reacțiile sale posibile și a produsul finit. Recuperarea metalelor prețioase folosind tehnologii similare cu cele aplicate minereurilor naturale este o provocare. Atunci când se prelucrează minereuri naturale, legătura dintre metalele prețioase și alte metale conținute este bine înțeleasă și investigată. Cu toate

acestea, pentru reciclarea deșeurilor, folosind rute metalurgice convenționale, cunoștințele cu privire la comportamentul materialelor complexe nu este încă bine înțeles. Pentru a extrage cantități mici de metale din deșeuri electronice sau alte surse secundare de metale prețioase este necesară cunoașterea termodinamică, nu doar că sunt conținute și alte neferoase, inclusiv cupru, plumb, nichel și zinc [85].

Totuși, potrivit companiei belgiene Umicore (unul dintre cei mai mari reciclatori, la nivel mondial, de metale grele din deșeuri electronice și reziduuri industriale), minieritul urban poate duce la concentrații de aur de 200-250g/t de plăci de circuite integrate și de 300-350g/t de telefoane mobile. Acest lucru contrastează cu concentrația de aur obținută în minieritul de bază, de circa 5g/t de minereu brut.

Pentru că produsele ieșite din circuit conțin metale în concentrații mai mari decât sursele primare, acest lucru înseamnă, că este nevoie, de regulă, de mai puțină energie pentru a extrage aceeași cantitate de metal. Unitatea de reciclare Umicore din Hoboken, Belgia, produce, de exemplu, 70000 t/an de metal și emite cu 1Mt de CO₂ mai puțin decât dacă această cantitate de metal ar fi fost obținută din minereu brut [86].

În România, în 2008, au fost colectate aproape 18000t de deșeuri electronice rezultate din IT, electronice și electrocasnice. Folosind media de 250-300g/t, ar rezulta între 62 și 70t de aur care ar fi putut fi reciclate într-un singur an din această sursă de deșeuri.

Spre exemplu, la Roșia Montană, compania canadiană RMGC își propune extracția a 314t de aur în 16 ani [87], echivalentul recuperării din deșeuri pe o perioadă de 5 ani.

3. NECESITATEA RECUPERĂRII ARGINTULUI DIN FILMELE RADIOGRAFICE

Proprietățile unice ale argintului - conductivitate termică și electrică, precum și maleabilitatea sa, ductilitatea și reflexia optică îl fac indispensabil în multe aplicații industriale, de la baterii de ceas la sisteme de energie solară la scară industrială. Creșterea cererii de argint pentru construcția panourilor solare, precum și în producția de automobile, rulmenți și baterii, a influențat consumatorii din țările dezvoltate și în curs de dezvoltare cu privire la cererea industrială de argint din zone geografice cheie [9].

Filmele radiografice utilizate în domeniul medical constau dintr-o folie de poliester acoperită pe ambele fețe cu material radioactiv fotosensibil. Imaginea radiologică este produsă pe ecranul radiosopic sau pe filmul radiografic, și se formează datorită absorbției inegale și impresionării inegale a filmului și ecranului la trecerea unui fascicul de raze X printr-un corp. Imaginea radiologică poate fi: radiosopică și radiografică – fig.3.1. La apariția imaginii participă, într-o anumită măsură fiecare din proprietățile și efectele razelor X. Imaginea radiografică este imaginea obținută pe un film radiografic de un fascicul de raze Roentgen, care impresionează filmul, după ce a străbătut o regiune a corpului. Radiografia se obține datorită efectului fotochimic al razelor Roentgen asupra halogenurii de argint. Imaginea radiografică este o imagine negativă, iar organele care absorb raze, dau imagini deschise, în raport cu gradul de absorbție a razelor.

Atunci când se examinează un corp cu structură eterogenă, normal întâlnit în explorările radiologice, imaginea de pe radiografie va prezenta și ea o intensitate inegală, neomogenă, deoarece fasciculul de raze X a traversat elemente structurale cu coeficienți de atenuare diferiți, în funcție de ponderea atomică și greutatea specifică a acestor elemente și a impresionat în mod inegal planul de proiecție. Filmele radiografice, fotosensibile, sunt suportați de nitrat de celuloză prevăzute cu o peliculă de halogenură de argint pe ambele fețe. Deosebirea esențială dintre fotografie și radiografie constă în folosirea foliilor sau ecranelor întăritoare. Aceste accesorii sunt construite din cartoane peste care se aplică o emulsie care conține cristale de wolframat de calciu. Sub acțiunea razelor Roentgen aceasta produce o fluorescență albastră-violetă, fluorescență care va impresiona și ea, la rândul ei, emulsia fotosensibilă a filmului radiografic. Cu toată emulsia dublă a filmelor radiografice, cantitatea de raze Roentgen absorbită pe film este minimă și din acest motiv efectul fotochimic este foarte slab [88].

Filmul de raze X conține în medie 7,5g Ag/kg, în timp ce negativele au 9g Ag/kg, iar filmele aparatelor foto 2g Ag/kg. Cantitatea de argint din soluția fixatoare depinde de modul de prelucrare, dar media este de 3g/l.

Legislația prevede ca spitalele și clinicile să urmeze anumite reguli în ceea ce privește gestionarea radiografiilor. Filmele sunt considerate informații private și trebuie să fie distruse complet, în timp ce argintul și alte substanțe chimice din film sunt toxice pentru mediul înconjurător. Recuperarea argintului împiedică pătrunderea metalului în mediu, dar alte produse utilizate în proces trebuie să fie reținute sau distruse în mod controlat [89,5].

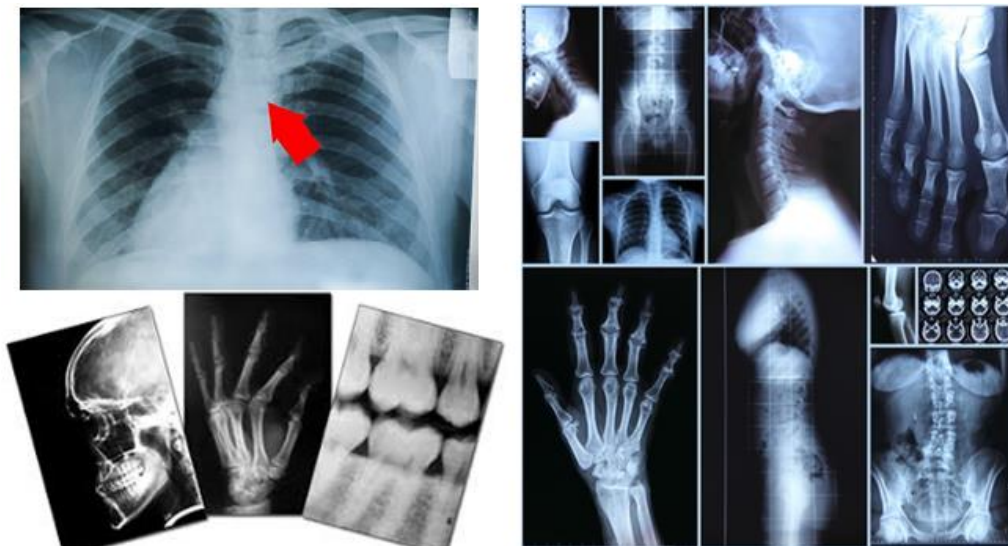


Fig.3.1. Exemple de filme radiografice

Dezvoltarea tehnicilor și tehnologiilor ultimelor decenii impun o altă perspectivă asupra gestionării resurselor naturale în general și a metalelor prețioase în particular, componente indispensabile noilor aparate și dispozitive ale vieții moderne. În contextul necesității atingerii obiectivelor dezvoltării durabile, părțile implicate, de la producător la reciclator au obligația, atât legală cât și morală să se implice activ în găsirea unor metode de substituire a materiilor prime deficitare cu materiale secundare - deșeuri.

Managementul deșeurilor, incluzând și partea de recuperare a acestora are la bază activități cu impact multiplu:

- tehnologic, prin folosirea deșeurilor în fluxurile de producție, care înlocuiesc astfel materiile prime deficitare în multe cazuri;
- economic, prin reducerea costurilor de fabricație, de cele mai multe ori deșeurile necesitănd operații minime de procesare înainte de a fi reintroduse în procesul tehnologic;
- social, prin crearea de noi locuri de muncă acolo unde este necesară procesarea deșeurilor într-o formă mai utilă procesului tehnologic;
- ecologic, prin înlăturarea deșeurilor deja produse și depozitate, dar care reprezintă un pericol pentru întreg ecosistemul, acestea fiind foarte rar inerte.

Acesta este și cazul deșeurilor medicale de tipul radiografiilor, care sunt produse și în prezent în cantități mari, deja stocate în arhive ale unităților spitalicești și pentru care se încearcă să se găsească soluții de reducere a frecvenței de apariție (vizualizare directă pe ecrane și diagnosticarea în timpul efectuării radiografiei) sau de înlocuire (prin utilizarea unor dispozitive moderne de vizualizare și stocare a imaginii, dar care implică investiții foarte mari din partea unităților spitalicești, investiții care în prezent sau într-un viitor apropiat – 5-10 ani nu pot fi accesate).

Radiografiile au constituit și constituie încă, de cele mai multe ori din motive economice, o componentă indispensabilă în evaluarea și diagnosticarea medicală. Chiar dacă metodele noi de investigare nu presupun dezvoltarea filmului radiografic, cantități importante de radiografii există deja arhivate în unitățile spitalicești, acestea

reprezentând deșeuri solide acumulate în cantități mari. În urma prelucrării filmelor radiografice apar ca deșeuri și efluenții, soluțiile necesare procesării filmelor. Ambele tipuri de deșeuri atât solide cât și lichide sunt toxice în ecosistemele deja fragile, dacă sunt eliberate în mediu fără o procesare prealabilă.

În comparație cu celelalte pelicule de film, cele radiografice conțin cea mai mare cantitate de argint, datorită radiosensibilității halogenurilor de argint din emulsia fotografică [90].

Prin numeroasele sale aplicații industriale, recuperarea argintului din deșeuri de diverse tipuri a devenit necesară, în condițiile creșterii permanente a costurilor de extracție și a diminuării rezervelor la nivel global.

Calculul costurilor proceselor de extracție a argintului diferă de al celorlalte metale. În anul 2015, puțin peste 30% din argintul extras a provenit din exploatare exclusive ale acestui metal. Restul de două treimi provine din exploatare miniere în care producția de argint este considerată produs secundar, rezultat din extracția altor metale ca de exemplu, cupru, plumb, zinc și aur – fig.3.2 [91]. Pan American Silver a declarat costurile consolidate de numerar ca fiind de 13,87\$/uncia de argint. În general costurile estimate pentru producția de argint sunt de 12-13\$/uncie. În anul 2014, deficitul pieței de argint a fost de 2445t pentru ca în anul următor să crească cu 60%, respectiv la 4038t – fig.3.3 [92].

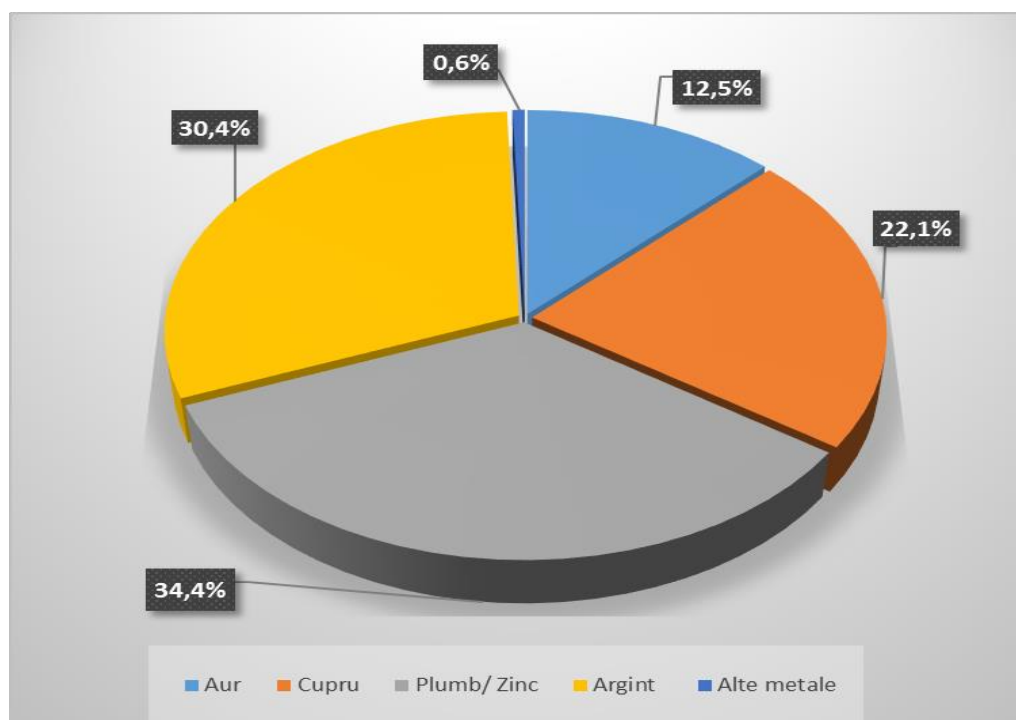


Fig.3.2. Sursele de argint din minerit în 2016 [90]

Se preconizează că deficitul de argint în raport cu cererea va fi într-o continuă creștere, datorită conductibilității termice unice ale acestui metal, proprietății de reflexie optică și fotosensibilității sale. Nenumăratele sale aplicații, medicale și

industriale, au făcut ca studiile privind argintul să constituie un domeniu de cercetare atrăgător, legate atât de extracția sa, dar mai ales de recuperarea din diferite deșeuri.

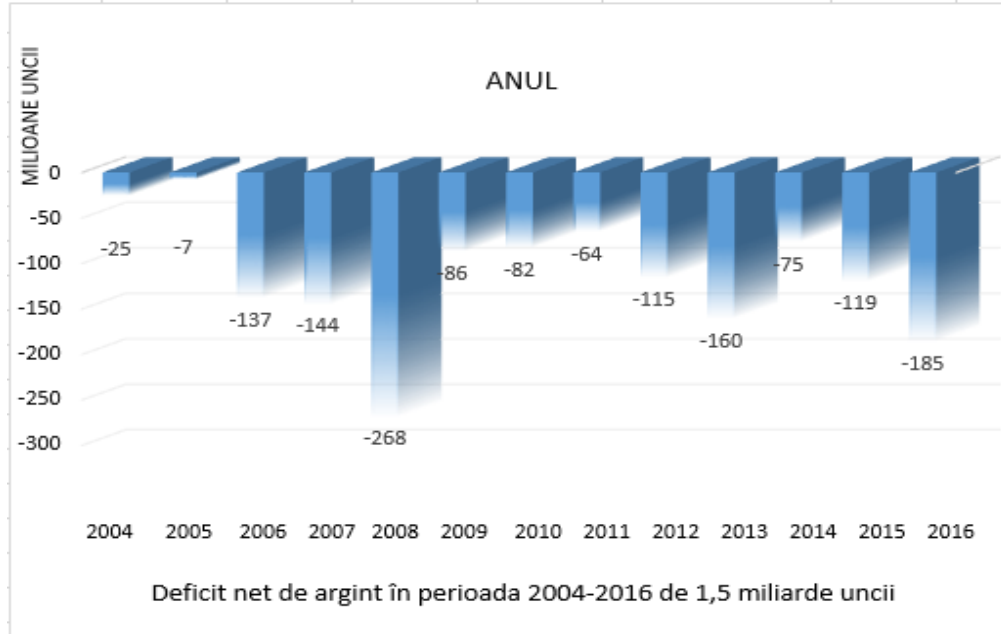


Fig.3.3. Bilanțul global net al argintului în 2016 [91]

Cu toate că legislația mondială pune un accent tot mai mare pe controlul dispersării în mediu a substanțelor reziduale periculoase, cantități importante de deșeuri ajung în mediul ambiant. Radiografiile și efluenții rezultați din procesarea peliculei fotografice sunt astfel de exemple. Atâta timp cât radiografiile ajung la pacienți este dificil controlul asupra gestionării lor, astfel fiind necesară implementarea unui sistem de management al acestora, fie înainte de a ajunge la pacienți, fie prin colectarea ulterioară controlată, în siguranță, asigurându-se totodată continuarea monitorizării stării de sănătate a pacienților. Numărul de radiografii este în creștere, pe de o parte datorită creșterii populației și al accesului unui număr tot mai mare de persoane la metodele moderne de investigație (chiar și în țări unde accesul era limitat cu ani în urmă), iar pe de altă parte datorită poluării tot mai intense a mediului, având ca efect o deteriorare a calității vieții, care duce la nevoia investigațiilor medicale tot mai frecvente.

Valorificarea argintului din radiografia reprezintă o soluție de perspectivă, cu un potențial crescut pentru viitor.

Dezvoltarea centrelor de recuperare și reciclare a radiografiilor în România ar duce la diminuarea considerabilă a cheltuielilor cu exploatarea și importul de argint precum și la creșterea rezervelor naționale de argint, metal cu proprietăți deosebite și cu o vastă utilizare.

4. ASPECTE TEORETICE PRIVIND SINTEZA ȘI RECUPERAREA ARGINTULUI DIN FILMELE RADIOGRAFICE

Radiografiile conțin o cantitate semnificativă de argint, care poate fi recuperată. S-au făcut multe studii [3,11,12,78,79], referitoare la recuperarea acestuia din radiografii procesate și efluenții acestora, dar metodele folosite au, în general, și multe dezavantaje, unul dintre acestea fiind că majoritatea implică costuri mari. Un alt dezavantaj este acela că metodele folosite pentru recuperare duc ele însele la produși secundari periculoși sau metodele în sine sunt poluante pentru mediu. Cercetările pe acest domeniu trebuie să scoată în evidență metode simple și eficiente, atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere ecologic. Se impune deci, o perfecționare a acestor metode, în condițiile în care resursele naturale sunt limitate și într-o continuă scădere. Metodele și tehnologiile prin care sunt recuperate elemente (metale) prețioase din produse care și-au încheiat ciclul de viață, trebuie să reprezinte o prioritate în cercetările mondiale actuale.

Cercetarea recuperării argintului din radiografii a fost orientată pe mai multe direcții de-a lungul timpului. Metodele aplicate în pirometalurgie sunt considerate depășite, fiind energofage. Studiile privind recuperarea argintului prin metode enzimatică, sunt într-o fază relativ incipientă, cu rezultate neelocvente, presupunând un interval lung de timp pentru desprinderea de pe film a emulsiei [1]. Deși aparent inofensive, unele dintre aceste metode pot da naștere unor produși secundari periculoși, dacă nu există un control clar al proceselor. Așadar, se pare că, rezultatele cele mai bune în ceea ce privește recuperarea argintului din radiografii sunt cele obținute prin metode hidrometalurgice.

În literatura de specialitate au fost abordate numeroase metode de recuperare a argintului de pe filmele radiografice expuse, dintre care:

- leșierea în soluție de hidroxid de sodiu [11,12];
- utilizarea unor agenți reducători în două etape [93];
- cementarea din azotat de argint, cu metale mai active [2,94].

Trecerea în soluție a emulsiei de pe filmul radiografic este un proces relativ simplu, mai ales dacă se acordă o atenție deosebită factorilor favorizanți, care sunt de obicei: temperatura de dizolvare, concentrația soluțiilor și viteza de rotație în cazul în care se folosește agitarea magnetică. În ultimii ani, deși dificil de realizat, pe lângă recuperarea în sine a argintului, un accent deosebit s-a pus pe puritatea și forma particulelor recuperate, dezvoltându-se astfel studiul nanoparticulelor.

O serie de metode eficiente de sinteză a nanoparticulelor de argint utilizează ca precursor azotatul de argint, iar ca agenți de protecție, captare și acoperire: compuși polimerici, cum ar fi poli-(vinilalcool, PVA), poli-(vinilpirolidonă, PVP), poli-(etilenglicol), poli-(acid metacrilic) și polimetilmetacrilat [95,96].

Punctul de plecare al cercetării tezei a fost producerea în laborator a argintului de o puritate cât mai mare, provenit din radiografii, pe baza metodelor clasice și moderne de recuperare sau purificare, respectiv prin combinația unor tehnologii vechi sau noi și prin eficientizarea unor parametri decisivi acestui proces. Pentru aceasta s-a avut în vedere studiul cercetărilor realizate la nivel național și mondial de-a lungul

timpului pentru aplicarea cu succes a noilor modalități de sintetizare a argintului. S-a avut în vedere și reciclarea substratului polimeric pe circuitul corespunzător plasticului, simultan cu recircularea soluțiilor reziduale în procesul de recuperare pentru evitarea poluării ecosistemului la eliminarea finală.

4.1. Sinteza nanoparticulelor de argint

În sinteza și respectiv recuperarea argintului din radiografii forma, distribuția particulelor sau cristalinitatea lor joacă un rol mai puțin important, însă studiul și înțelegerea mecanismelor de reacție și formare a particulelor are un rol esențial în interfața argint-soluție din cadrul experimentelor efectuate, constituind un punct de plecare pentru stabilirea modului de lucru în cercetarea de laborator.

Cercetarea ultimilor ani s-a orientat pe studiul metalelor nobile, precum aurul, argintul, platina și paladiul, datorită aplicațiilor noi în diverse domenii ale industriei, pentru producerea circuitelor electronice, nanoparticulele de argint având, de asemenea, o importanță majoră în aplicațiile medicale, ca agent antibacterian foarte eficient, fără efecte toxice [97].

Aplicațiile diverse ale nanoparticulelor de argint se datorează proprietăților lor caracteristice ale polarizării magnetice și optice (cu rol esențial în fotografie), catalizei (cunoscut ca cel mai folosit catalizator pentru oxidarea etilenului la etilen glicol și a metanolului la formaldehidă), conductivității electrice, proprietăților antimicrobiene și secvențierii ADN-ului [98].

Pentru sinteza nanoparticulelor de argint se folosesc metode variate, spre exemplu cele chimice, inclusiv reducerea chimică, utilizând unul sau mai mulți agenți reducători organici și anorganici, tehnici electrochimice, reducere fizico-chimică, radioliză, ablație laser, iradierea cu microunde sau reducere sonoelectrochimică sau sonochimică [99,100].

Electrorafinarea este un proces foarte important, deoarece, în toate domeniile, este necesar să se folosească argint cât mai pur. Ajustarea parametrilor în metoda electrochimică face posibil controlul asupra mărimii particulelor, iar variația distanței dintre nanoparticule duce la modificarea culorii [101]. Proprietățile lor optice sunt definite de rezonanțe plasmonice, plasmonii fiind cuante ale oscilațiilor plasmei, considerate cvasiparticule, cu ajutorul cărora este descrisă mișcarea de ansamblu a purtătorilor de sarcină (electroni sau ioni) dintr-o plasmă [102].

Metodele de sinteză a nanoparticulelor de argint se bazează în principal pe două abordări: Top-down (de sus în jos) și Bottom-up (de jos în sus).

➤ În accepțiunea **Top-down** are loc ruperea în particule de dimensiuni mai mici a unui material sau substanțe, metoda având avantajul unor costuri reduse, dar polidiversitatea și defectele particulelor reprezintă dezavantaje considerabile. Divizarea în vederea obținerii de nanoparticule, implică procese mecanice, fizice și/sau chimice.

➤ În abordarea **Bottom-up**, structurile organice și anorganice sunt obținute atom cu atom, moleculă cu moleculă, cluster cu cluster. Sinteza materialelor se face, în esență, prin reducerea chimică a unei sări metalice, pe căi electrochimice sau descompunerea controlată a unor compuși organometalici în soluție, creându-se condițiile formării unor structuri nano-complexe în fază gazoasă, lichidă sau solidă [103]. Creșterea clusterului presupune o anumită energie, la o mărime a sa bine determinată, astfel încât atomii să difuzeze în soluție și să fie capturați de către suprafața acestuia [104].

Particulele obținute pot avea forme diferite, cele sferice fiind cele mai stabile din punct de vedere termodinamic [105]. În metodele chimice, de obicei, pentru

Început, un agent reducător mai puternic ajută la producerea particulelor mici, pentru ca ulterior un alt agent reducător mai slab (sau chiar același) să le mărească dimensiunea [106,107].

Sinteza nanoparticulelor de argint a fost studiată prin căutarea unui control asupra cineticii [108,109].

4.1.1. Reducerea chimică

În acest tip de proces, reacțiile au loc în soluție, iar rezultatul este un produs cu proprietăți coloidale [110]. Câteva dintre metodele de reducere chimică a argintului, în vederea formării nanoparticulelor, sunt prezentate în continuare.

- **Sinteza Polioliol**, permite obținerea nanoparticulelor de argint cu formă și mărime diferite, prin sinteza obișnuită cu etilen glicol rezultând cristale singulare și îngemănate. Anumite condiții care favorizează o nucleație și o creștere rapidă duc la formarea de nanocuburi [111]. Dimensiunea și forma nanoparticulelor diferă în funcție de temperatura precursorului [113].

- **Reducerea cu acid ascorbic**, presupune reducerea ionilor de argint cu un agent reducător, cum ar fi acidul ascorbic într-un sistem de microfiltrare și reprezintă o abordare nouă, în care reacția are loc la interfața membrană-soluție de alimentare și permite recuperarea eficientă a ionilor de Ag (I) și obținerea de membrane de microfiltrare modificate cu particule de Ag, care pot fi utilizate ca filtre pentru îndepărtarea microorganismelor conținute în apă [114]. De asemenea, s-a arătat că microcristalele de argint cu suprafețe mari sau mai multe suprafețe fără pete sunt stabile [115].

- **Reducerea cu polizaharide** vizează utilizarea inhibitorilor de creștere pentru evitarea aglomerării metalice în vederea obținerii nanoparticulelor. O metodă ecologică de sinteză a nanoparticulelor presupune reducerea cu glucoză și gelatină (proteină din collagen, cu o structură elicoidală cu trei lanțuri în care lanțurile elicoidale individuale sunt centrate într-o super-helix în jurul axei moleculare obișnuite) [116], care induce o stabilizare a suprafețelor prin modificarea proprietăților interfeței și crearea unei bariere sterice, funcționând ca agent de stabilizare în suspensii și emulsii [117]. Un potențial electric crescut, induce o stabilitate mai bună a suspensiei [118], iar hidroxidul de sodiu are rol de accelerator al reacției [119]. O altă metodă de obținere a nanoparticulelor de argint, cu efect antibacterian, s-a realizat prin reducerea azotatului de argint în prezența a doi agenți reducători: etilenglicol și glucoză, ca stabilizator folosindu-se PVP [120]. Nanoparticulele pot inhiba bacteriile Gram-pozitive [121]. Prin folosirea zahărului alb, s-a dezvoltat o metodă simplă, ieftină, fără un consum mare de energie, în prezența NaOH și a luminii, ce poate fi folosită la scară industrială [123, 124].

- **Reactivul Tollens**, presupune reducerea $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ cu zaharide, care formează pelicule protectoare pe nanoparticulele de argint. Prin procesul Tollens modificat, cele mai mici particule au fost obținute la cea mai mică concentrație de amoniac [125, 126].

- **Anionul citrat**, acționează atât ca agent reducător, prin reducerea ionilor metalici și agent de complexare cât și ca stabilizator prin atașarea pe suprafața particulelor de metal, iar reactanții au un rol deosebit în dimensiunea și distribuția geometrică a particulelor, formând o barieră în jurul lor, evitându-se astfel aglomerarea [127]. Dizolvarea citratului de argint în soluțiile de acid citric se datorează formării complexilor citrat de argint cu formula generală $[\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, care au o stabilitate bună [128]. S-a constatat că pH-ul are un rol important în stabilirea formei, dimensiunii și cristalinității particulelor [129].

4.1.2. Metode asistate (mediate) de lumină

O metodă directă de obținere a nanostructurilor de argint este iradierea cu laser controlată (excitarea cu fascicul unic sau dual) a argintului coloidal în prezența unor specii chimice adecvate, având ca rezultat nanoparticule cu formă și structură clară și care poate fi anticipată. Cu ajutorul metodei de creștere mediată prin lumină în soluție apoasă au fost sintetizate nanoparticule de argint cu forme tetraedrice, ce își pot găsi aplicații în domeniul spectroscopiei îmbunătățite de suprafață și a câmpului plasmonic [130]. Realizarea nanostructurilor anizotrope prin conversie fotochimică, transformându-se nanosfere de argint în prisme triunghiulare, este un exemplu elocvent de control asupra formei particulelor sintetizate [131].

4.1.3. Metode electrochimice

Avantajul principal al acestei metode este puritatea deosebit de mare a particulelor, deoarece nu există alte substanțe utilizate în sinteză, cu excepția argintului metalic pur și a apei deionizate [132, 133]. Prin metode electrochimice, care se bazează pe dizolvarea unui anod metalic într-un solvent aprotic, au fost obținute nanoparticule sferice de argint, cu dimensiuni între 2-20nm, stabile, fără nici un agent de stabilizare [134]. În România, studiul sintezei nanoparticulelor din soluții de argint coloidale prin metode electrochimice s-a realizat prin tehnica "anodului sacrificat" [135].

4.2. Recuperarea argintului din radiografii cu NaOH

Unul dintre primele studii de recuperare a argintului din radiografii folosind NaOH a fost realizat prin prepararea unor soluții cu concentrații cuprinse între 0,5-2,5M.

Temperaturile optime de leșiere pentru stratul de gelatină-argint din filmele radiografice utilizate au fost de 70-80°C – după cum se observă și din graficele prezentate în fig.4.1. (conform datelor din literatura de specialitate [12] și prelucrărilor proprii). Creșterea temperaturii în intervalul 40-70°C duce la scăderea intensă a timpului de leșiere, după care acesta devine relativ constant cu creșterea temperaturii în intervalul 70-90°C.

Argintul coloidal metalic negru din soluția de NaOH a fost transformat în Ag grosier granulat și Ag metalic lucios, datorită efectelor de încălzire și agitare, în special la temperaturi ridicate. Conținutul mediu de argint al radiografiilor a fost de 0,38mg/cm². Randamentul mediu al metodei a fost de 66%, în funcție de conținutul de argint de pe filme. Puritatea argintului recuperat pentru toate concentrațiile de soluții de NaOH a fost ≥99%, pe baza mediei a cinci măsurători potențiometrice.

În concluzie, argintul a fost recuperat cu succes din filme fotografice folosind o soluție de hidroxid de sodiu, fără nici o separare sau purificare. Având în vedere că soluțiile coloidale nu pot fi filtrate, a fost obținut argintul metalic granulat și lucios, cu un nivel de puritate de 99,24% ±0,03 [12].

O altă încercare de recuperare a argintului din radiografii a fost efectuată printr-o metodă în care au fost urmate primele etape ale cercetărilor anterioare, dar pentru leșiere s-a folosit metoda PAS (Plantain Ash Solution) [136,137], adică pe lângă soluția de NaOH, a mai fost folosită cenușa provenită din arderea cojilor de platan.

Metoda PAS (soluția cenușii de platan) a eșuat în recuperarea argintului, deoarece ionii de argint au format un complex cu ioni PAS și nu au fost disponibili

pentru măsurare. Rezultă că timpul de leșiere mai rapid nu este neapărat un mijloc de a obține mai mulți ioni de argint [137].

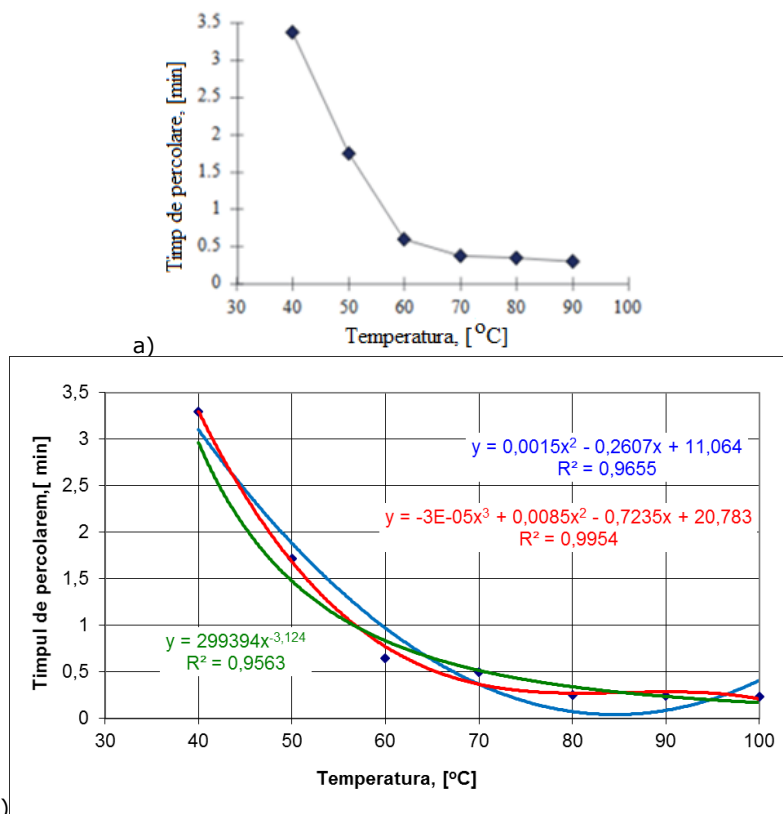


Fig.4.1. Efectul temperaturii asupra timpului de percolare la o concentrație a soluției de NaOH de 1M (a)literatura de specialitate [12] și b)prelucrare Excel)

Tot prin aplicarea primei metode prezentate se încearcă recuperarea argintului din radiografii, prin adăugarea după filtrarea și uscarea soluției de NaOH rezultată după leșiere, a unui amestec de tiosulfat de sodiu și nitrat de sodiu în cantități egale [138]. Se concluzionează că argintul poate fi recuperat din radiografii în mod eficient, atât din punct de vedere economic cât și calitativ, utilizând NaOH pentru leșiere și Na₂S pentru precipitare [139].

Un alt studiu [78] a fost orientat spre recuperarea argintului din filmele radiografice atât prin utilizarea hidroxidului de sodiu cât și a acidului azotic și oxalic (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1. Compararea rezultatelor în funcție de agentul de leșiere [78]

Experiment nr.	Acid oxalic, (%)	Acid azotic, (%)	Hidroxid de sodiu, (%)
1	1,49	71,68	7,00
2	1,65	71,81	6,72
3	1,72	72,99	6,86
4	1,53	72,70	7,00
Valoare medie	1,60	72,30	6,90
Deviația standard	0,11	0,65	0,14

Și în acest caz datele din literatura de specialitate au fost prelucrate în programul de calcul Excel, fiind prezentate atât curbele de variație cât și ecuațiile de corelație.

Conform studiilor, dependența recuperării argintului de diverși parametri are următoarele rezultate, reprezentate grafic în fig.4.2-4.6, redată mai jos.

În ceea ce privește metodele analizate și parametrii acestora de dependență, se pot concluziona următoarele aspecte, cu evidențierea intervalelor optime de variație rezultate în urma prelucrărilor proprii:

- cea mai eficientă metodă de recuperare a argintului este prin tratarea cu acid azotic. Este un reactiv ieftin, procesul este simplu și cu un consum redus;
- folosirea acidului azotic a avut randamente superioare folosirii acidului oxalic și hidroxidului de sodiu;
- recuperarea argintului a depins de densitatea pastei;
- se observă o creștere a gradului de recuperare a argintului cu creșterea densității pastei în intervalul 1-3% G/V, de la 40% la 70%, după care acesta rămâne aproximativ constant – fig.4.2;
- prezența concentrației acidului azotic, respectiv a excesului ionilor de NO_3^- (mai mare de 30g/l acid azotic în soluție) nu crește gradul de recuperare a argintului – fig.4.3;
- din fig.4.4 se poate observa că trecerea argintului în soluție crește cu mărirea ratei de agitare până la valori de 350rot/min după care se constată o ușoară scădere – ceea ce nu justifică din punct de vedere tehnologic o creștere a ratei de agitare peste această valoare;

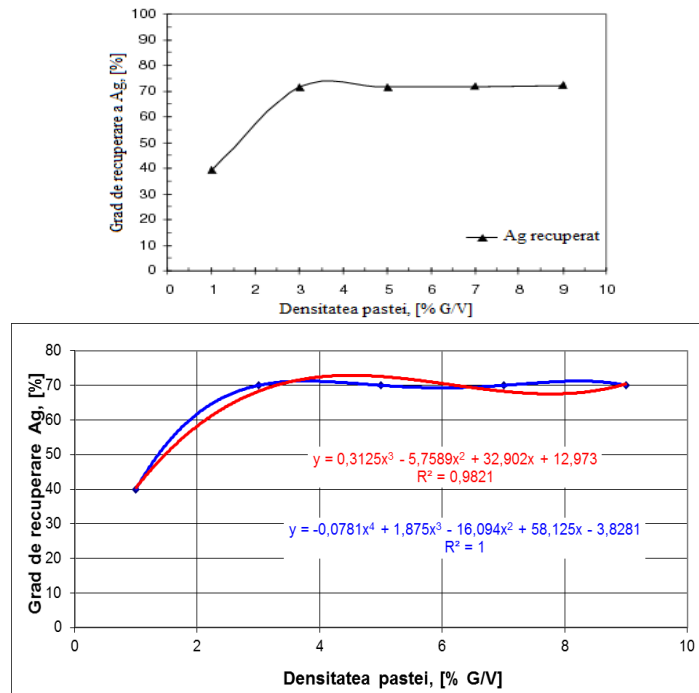


Fig.4.2. Efectul densității pastei asupra recuperării argintului [78].
(a – din literatura de specialitate [78]; b – prelucrare Excel)

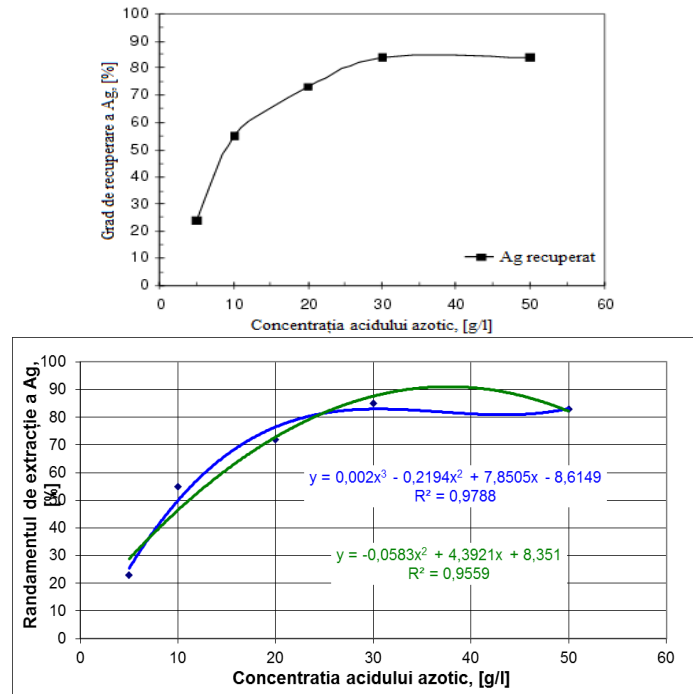


Fig.4.3. Efectul concentrației acidului azotic asupra recuperării argintului [78].
(a – din literatura de specialitate [78]; b – prelucrare Excel)

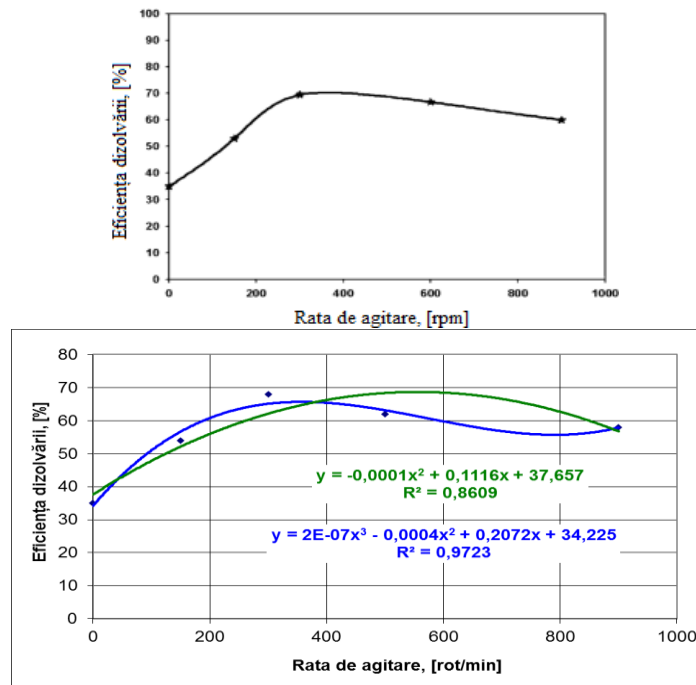


Fig.4.4. Efectul ratei de agitare asupra trecerii în soluție a argintului [2].
(a – din literatura de specialitate [2]; b – prelucrare Excel)

- creșterea temperaturii de leșiere până la valori medii de 70°C duce la îmbunătățirea trecerii în soluție a argintului, peste această valoare, influența temperaturii fiind slab semnificativă – fig.4.5;

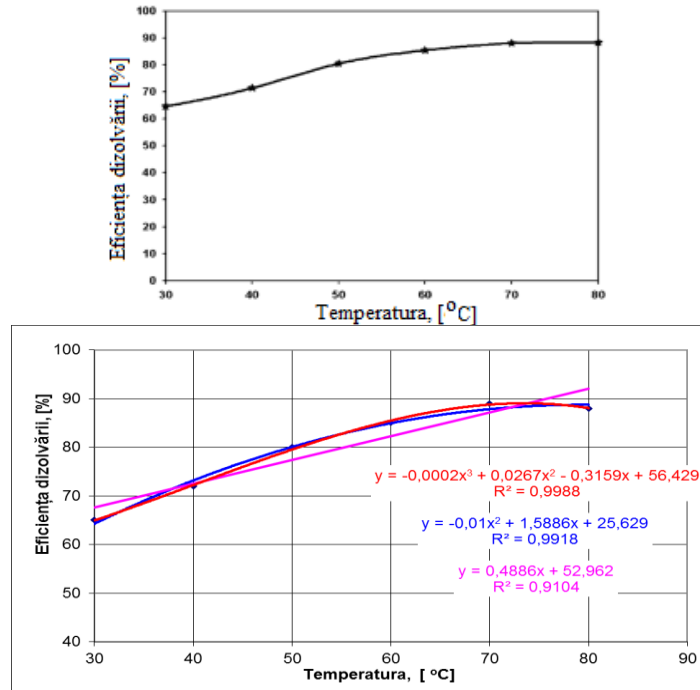
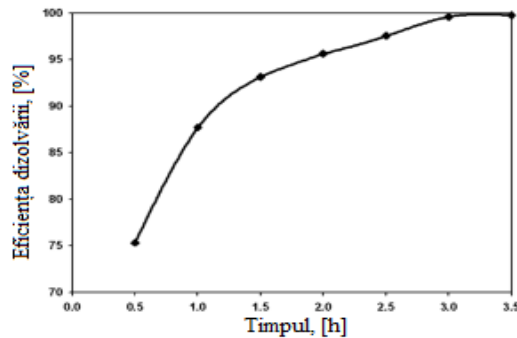
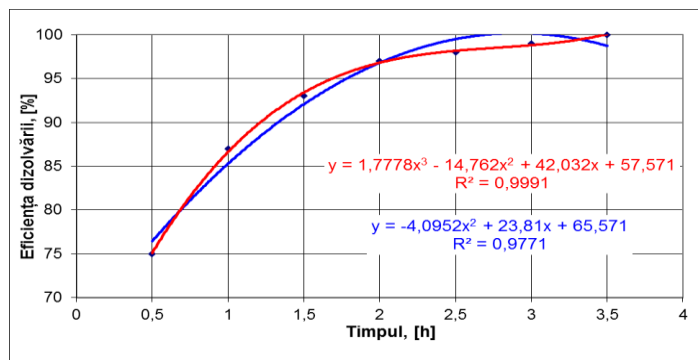


Fig.4.5. Efectul temperaturii asupra trecerii în soluție a argintului. (a – din literatura de specialitate [2]; b – prelucrare Excel)

- creșterea procentului de solubilizare a argintului este proporțională cu durata procesării – fig.4.6; nu se justifică însă o prelungire a duratei procesului peste 2 ore, deoarece efectele tehnologice care se obțin sunt foarte scăzute (max.5%);
- există o interdependență accentuată între densitatea pastei, concentrația acidului și timpul de leșiere [3];
- la parametrii optimi, recuperarea argintului a fost de 89% [3].



a)



b)

Fig.4.6. Efectul timpului asupra trecerii în soluție a argintului [2]
(a – din literatura de specialitate [2]; b – prelucrare Excel)

4.3. Tehnologia procesului de cementare și cementarea argintului

Procesul de cementare este utilizat pentru sinteza metalelor prețioase din soluții de leșiere și pentru purificarea soluțiilor electrolitice. Înlocuirea metalică, numită și proces de cementare, se bazează pe utilizarea unor metale cum ar fi fierul, zincul și cuprul, care sunt mai active decât argintul pentru refacerea eficientă a efluentului. Ionii metalului mai activ sunt eliberați în soluție în timp ce atomii de metal mai puțin activi îi înlocuiesc în stare solidă [140].

Impuritățile metalelor active, de exemplu Fe^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+} în efluent și nămolul de argint necesită un proces costisitor pentru remediere, dacă parametrii de reacție nu sunt bine stabiliți. Procesul, în general, este compus din două reacții:

- reducerea ionului metalic mai activ;
- oxidarea metalului mai puțin activ.

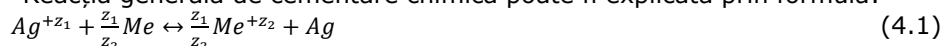
Sensibilitatea reacției la solidele din soluția leșiată este cunoscută, fiind astfel necesar ca în faza inițială să se realizeze filtrarea produsului. Cu toate că procesul cementării pentru recuperarea aurului și argintului din soluțiile cianurate este bine cunoscut, reprezentând o etapă premergătoare producției de aliaj Doré, tehnologie denumită Merrill-Crowe, mecanismele de reacție, rolul diferitelor specii în soluție în promovarea sau inhibarea recuperării metalelor prețioase sau influența morfologică a structurii depozitelor asupra randamentului de cementare nu pot fi explicate cu exactitate.

În general, reacțiile de cementare se supun cineticii reacției de ordinul întâi și, de obicei, sunt limitate de difuzia ionului de metal nobil în stratul limită al transferului de masă.

Cementarea are aplicații industriale, preponderent în extracția minieră a metalelor prețioase, ca de exemplu, pentru cementarea cuprului cu fier, a aurului din soluții cianurate cu pudră de zinc sau cementarea zincului prin purificarea soluțiilor de sulfat de zinc [141].

Procesul de cementare a unui metal dintr-o soluție apoasă acidă se bazează pe capacitatea unor metale care sunt mai active în seria reactivității decât metalul care urmează să fie recuperat, de a reduce ionii anumitor metale nobile. Metalele cum ar fi Cu, Zn, Al sau Fe pot cementa argintul din soluțiile AgNO_3 .

Reacția generală de cementare chimică poate fi explicată prin formula:



unde: Me este metalul utilizat pentru cementare (în acest caz: Cu, Zn, Al sau Fe);

$z_1 = 1$ - valență (electro-valență);

z_2 - valența metalului utilizat pentru cementare.

Cercetări recente arată că argintul existent în deșeurile lichide, rezultate ca efluenți radiologici, cu conținut de tiosulfat, poate fi recuperat prin cementare cu zinc. Pentru soluțiile dezoxigenate, între rata de recuperare și pH-ul soluției există o dependență direct proporțională, creșterea pH-ului ducând la creșterea cantității de argint metalic cementat. Pentru soluțiile oxigenate, între rata de recuperare și pH-ul soluției există o dependență direct proporțională, creșterea pH-ului ducând la creșterea cantității de argint metalic cementat. Pentru soluții dezoxigenate, rata de cementare nu depinde de pH [142].

Un alt studiu afirmă că rata maximă de cementare a argintului (99,99%) a fost obținută după 90 de secunde de reacție, soluția având o valoare a pH-ului de 6,0, la o temperatură de 45°C și cu un raport Ag:Zn egal cu 1:3. Cementarea argintului crește cu raportul de greutate Ag:Zn, cu creșterea pH-ului și a temperaturii [143].

Analiza cineticii reacției de cementare a arătat că rata cementării și consumul de cupru cresc cu temperatura. Viteza de agitare a soluției duce doar la creșterea consumului de cupru, fără o eficiență crescută a ratei de recuperare.

După cum se observă din fig.4.7, odată cu creșterea raportului de greutate Ag/Zn respectiv Ag/Fe până la valori de 0,5 crește foarte mult eficiența cementării, peste aceste valori creșterea fiind mai puțin semnificativă (mai eficientă în cazul utilizării Zn).

Referitor la prelucrările proprii ale datelor din literatură în programul de calcul Excel, corelațiile obținute atât în cazul Zn cât și a Fe sunt exprimate prin funcții polinomiale de gradul III și IV, reprezentative din punct de vedere al coeficientului de corelație. Până la valori ale raportului de greutate Ag/Zn sau Ag/Fe de 0,5 valorile din practică sunt foarte apropiate de cele rezultate prin calcul, după care se observă că la anumite valori ale raportului de greutate valorile rezultate din calcule nu corespund realității (randamentul maxim putând fi de 100%). Se poate considera că practic ar putea fi utilizate valorile medii obținute după cele două ecuații.

După ce argintul este dizolvat în soluție, se poate folosi înlocuirea metalică pentru precipitarea argintului. Prin această metodă se obține un randament de precipitare de 99%, într-o baie cu rată de agitare la 200rot/min, la temperatura camerei.

Cel mai bun agent de cementare a fost considerat pudra de Zn, în comparație cu pudra de Fe. S-a preferat cementarea cu Zn și Fe și nu cu Al sau Cu, datorită prețului.

Creșterea vitezei de agitare reprezintă un factor favorizant al ratei de cementare și al consumului de cupru. Timpul de cementare poate fi scurtat fie prin creșterea temperaturii, fie prin creșterea vitezei de agitare [144].

Procesul de cementare cu granule de cupru a argintului dintr-o soluție de AgNO₃ cu concentrația de 10g/l și 40g/l, a fost studiat și în condițiile unui sistem de convecție forțată, temperatura soluției fiind de 25°C și 60°C. Sistemul de convecție a fost creat cu scopul de a rezolva inconvenientele apărute în tehnologiile precedente, în care particulele de cupru aderă una la cealaltă și cementul de argint încapsulează cuprul. Cementarea are loc în 4 straturi. Modul în care au loc primele două cementări este hotărâtor asupra gradului de cementare, iar acesta depinde de condițiile inițiale ale sistemului, determinate de concentrația inițială și gradul de agitare [145].

Stratul de ciment depus pe cupru influențează dinamica reacției. Stratul inițial de ciment, care conține particule mici și aderente și cu rata cea mai mare de cimentare, depinde de concentrația soluției de lucru, de temperatură, precum și de curenții convectivi induși în sistem.

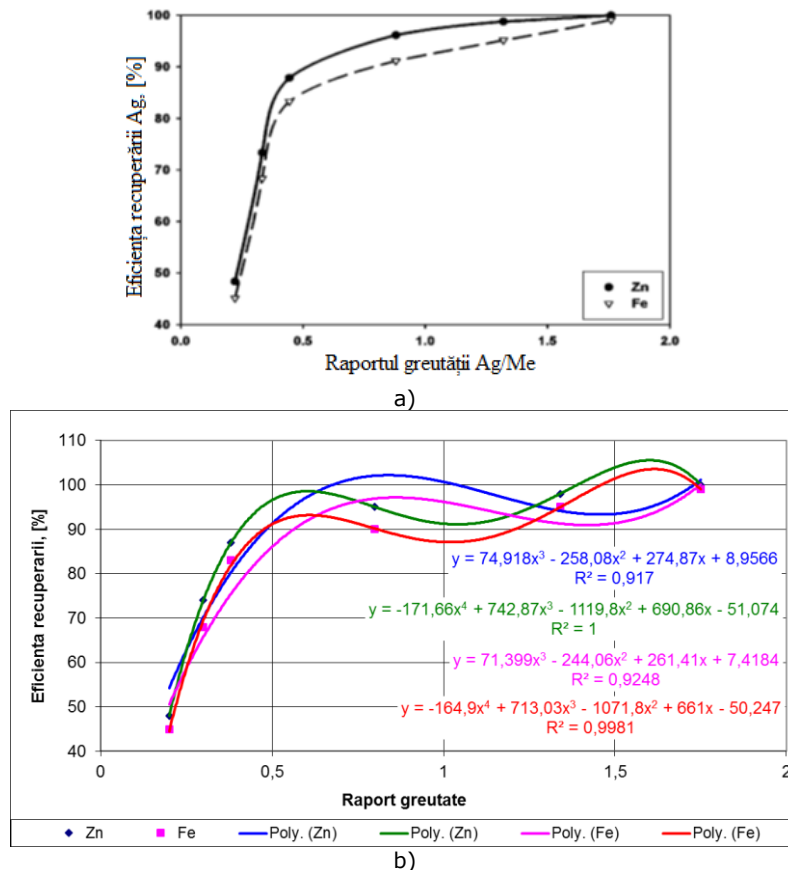


Fig.4.7. Eficiența recuperării argintului în funcție de greutate în cazul folosirii Zn respectiv a Fe (a) literatură de specialitate [144] și b) prelucrare Excel)

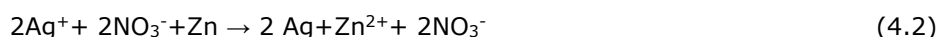
În cazul radiografiilor, pentru a avea un control asupra eventualelor halogenuri de argint rămase în soluție, se poate adăuga acid azotic, care dizolvă argintul, dar nu și halogenurile [146].

Pentru sintetizarea unei pulberi de argint pur poate fi aplicat procesul de cimentare, prin precipitarea compusului de argint dintr-o soluție urmată de reducerea precipitatului, iar apoi pentru creșterea densității aparente, cimentul se încălzește într-un cuptor, păstrându-și morfologia. În reacția galvanică, forțele de adeziune și de coeziune dintre particulele foarte fine duc la formarea de particule parțial fuzionate, pentru a rezulta în cele din urmă agregate poroase, rotunjite. Forțele de legătură dintre particule sunt destul de slabe, fiind necesare îmbunătățiri ale metodelor pentru păstrarea morfologiei lor, prin încălzirea pulberii la temperaturi și perioade predeterminate [147].

4.4. Modelare matematică, pe baza datelor din literatură, privind cementarea argintului din soluții acide

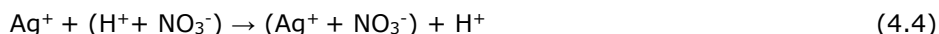
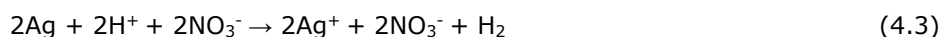
Cementarea cu zinc poate fi aplicată și pentru recuperarea argintului din radiografiile expuse, al căror conținut de argint poate ajunge la 17g/kg. Este o metodă obișnuită de purificare a diversilor electroliți, ca de exemplu în producția electrolică a nichelului sau zincului.

Argintul poate fi cementat cu Zn, reacția fiind următoarea:



Filmele radiografice, au fost debitate în bucăți și introduse în acidul azotic de concentrație 65% ($\rho = 1,43\text{g/ml}$) [77].

Argintul și compușii săi reacționează cu acidul azotic:



Amestecul de reacție a fost agitat la o viteză de 550rot/min. Probele au fost prelevate cu filtru de seringi. Pentru cementarea argintului din soluția de azotat de argint s-a adăugat soluție de hidroxid de sodiu 20% pentru ajustarea pH-ului la valori favorabile, apoi cantitatea necesară de pulbere de zinc a fost adăugată, agitată la 250rot/min, la o temperatură constantă de 30°C și timp de 15min. Pentru a obține particule de argint, soluția a fost decantată, filtrată, spălată cu apă dublu distilată, uscată și cântărită.

Din fig.4.8 a și b se constată o dependență între randamentul de extracție a argintului, concentrația soluției și timpul de procesare. Astfel, odată cu creșterea timpului de procesare randamentul de extracție crește indiferent de concentrația soluției. La același timp de procesare, crește randamentul odată cu creșterea concentrației. Ecuațiile de corelație obținute în programul de calcul Excel reprezintă foarte bine dependența dintre randamentul de extracție a argintului considerat parametru dependent și timpul de procesare respectiv concentrația soluției, considerați parametrii dependenți.

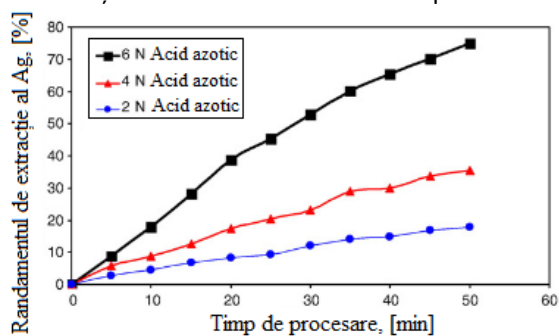
De exemplu la un timp de procesare de 30min și o concentrație a soluției apoase de acid azotic de 2N randamentul de extracție este de 10%, la o creștere a concentrației la 4N, crește și randamentul de extracție a Ag la 22% și pentru același timp de procesare dar o concentrație de 3 ori mai mare decât cea considerată inițial (6N), randamentul este de 53%. O creștere a timpului de procesare la 50min conduce la: randament de extracție a Ag de 18% pentru concentrații de 2N; 34% pentru concentrații de 4N și respectiv 76% la concentrații de 6N.

Datele anterioare prelucrate în programul de calcul Matlab au dus la obținerea unor suprafețe de corelație, a curbilor de nivel în proiecție plană și spațială ceea ce permite determinarea pentru fiecare punct din domeniul analizat a coordonatelor acestuia ($x; y; z$) - date importante în tehnologiile de recuperare, nefiind necesare determinări complexe.

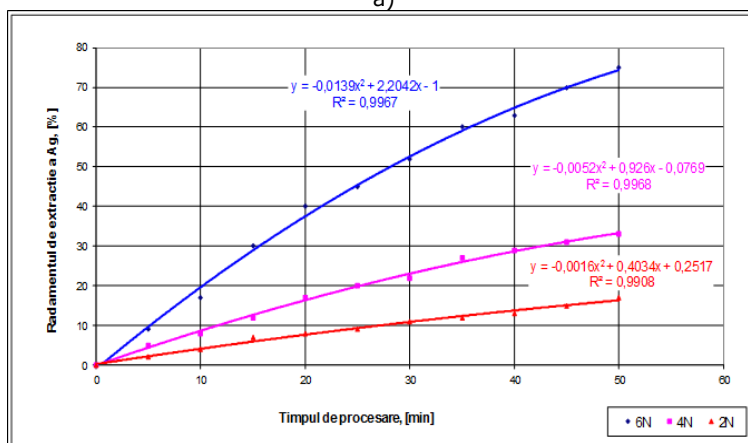
Dependențele grafice obținute sunt prezentate în fig.4.9 a și b.

Studiul a fost realizat prin modificarea mai multor parametri cum sunt: concentrația acidului azotic, raportul solid:lichid, temperatura și pH-ul soluției. Prin variația raportului solid:lichid cu valori cuprinse între 1:10 și 1:60g/ml, folosind filme radiografice de 2mm, concentrația acidului azotic 6N, la o temperatură constantă de

30°C și un timp constant de 50min, s-a constatat că pe măsură ce rata solid:lichid scade, eficiența dizolvării argintului este crescută. După 50min de cementare, s-a constatat că rata de recuperare depinde de concentrația acidului azotic (18%, 36% și respectiv, 75%), utilizând concentrații de acid azotic 2N, 4N și respectiv, 6N, când raportul solid:lichid a fost menținut constant la 1:50g/ml și temperatura de lucru 30°C. Temperatura de reacție are un efect evident asupra cementării argintului.



a)



b)

Fig.4.8. Relația între argintul extras și concentrația acidului azotic (a) din literatura de specialitate [77] și b) prelucrare Excel)

Ecuția 1: $z = a_1 \cdot x^2 + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot x \cdot y + a_4 \cdot x + a_5 \cdot y + a_6$

x = timpul de procesare, [min];

y = concentrația molară a soluție, [mol/l];

z = randamentul de extracție argintului, [%]

$R^2 = 0,993560168096158$

Valorile coeficienților ecuației 1 sunt:

$a_1 = -0,00691530691530692$

$a_2 = 1,71590909090909$

$a_3 = 0,296363636363636$

$a_4 = -0,00756798756798667$

$a_5 = -12,8863636363636$

$a_6 = 19,2400932400932$

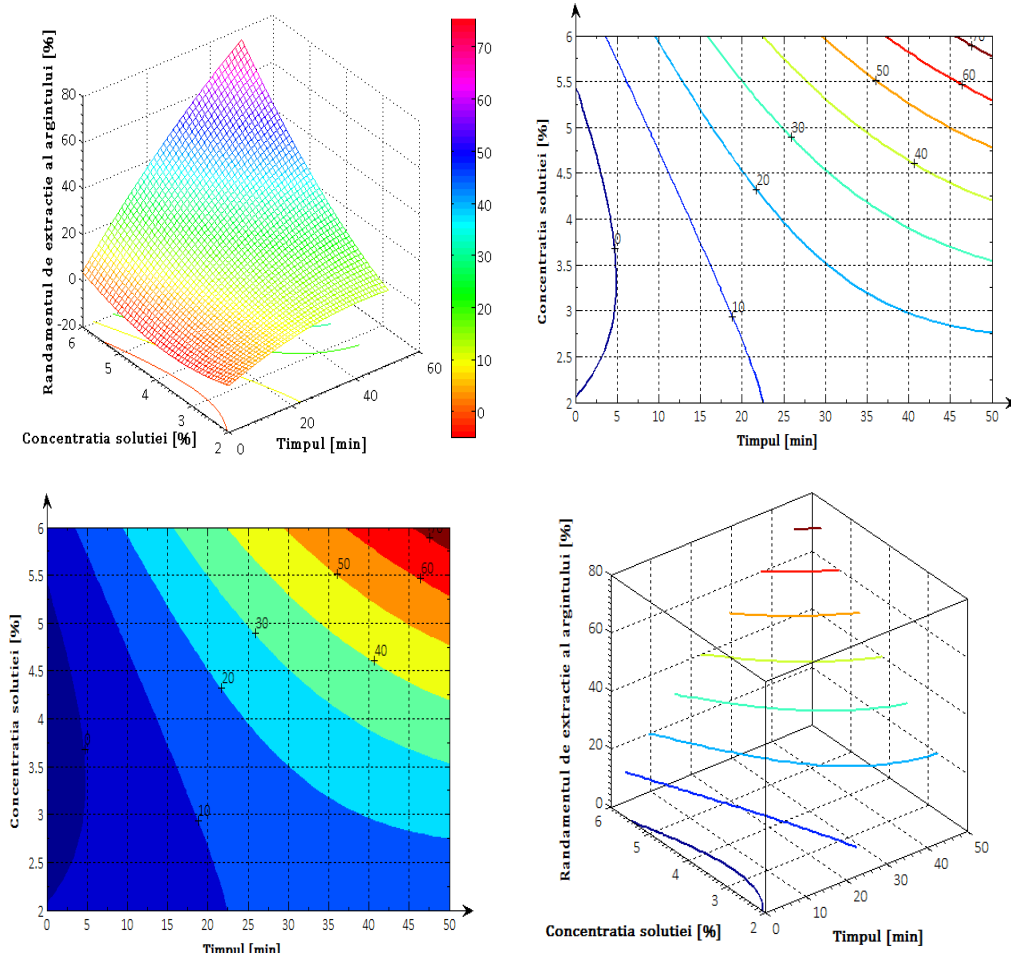


Fig.4.9. a Corelația dublă randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și concentrația soluției la diferite temperaturi – ecuația 1

Ecuația 2: $z = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3 + a_5 \cdot y + a_6 \cdot y^2 + a_7 \cdot y^3 + a_8 \cdot y^4 + a_9 \cdot y^5$

x = timpul de procesare, [min];

y = concentrația molară a soluție, [mol/l];

z = randamentul de extracției argintului, [%]

$R^2 = 0,922754123863354$

Valorile coeficienților ecuației 2 sunt:

$a_1 = 0$

$a_2 = 1,21344211344209$

$a_3 = -0,00878010878010764$

$a_4 = 2,48640248640080e-05$

$a_5 = 0$

$a_6 = 0$

$a_7 = -5,15683409954237$

$a_8 = 2,06212768712766$

$a_9 = -0,198076181149095$

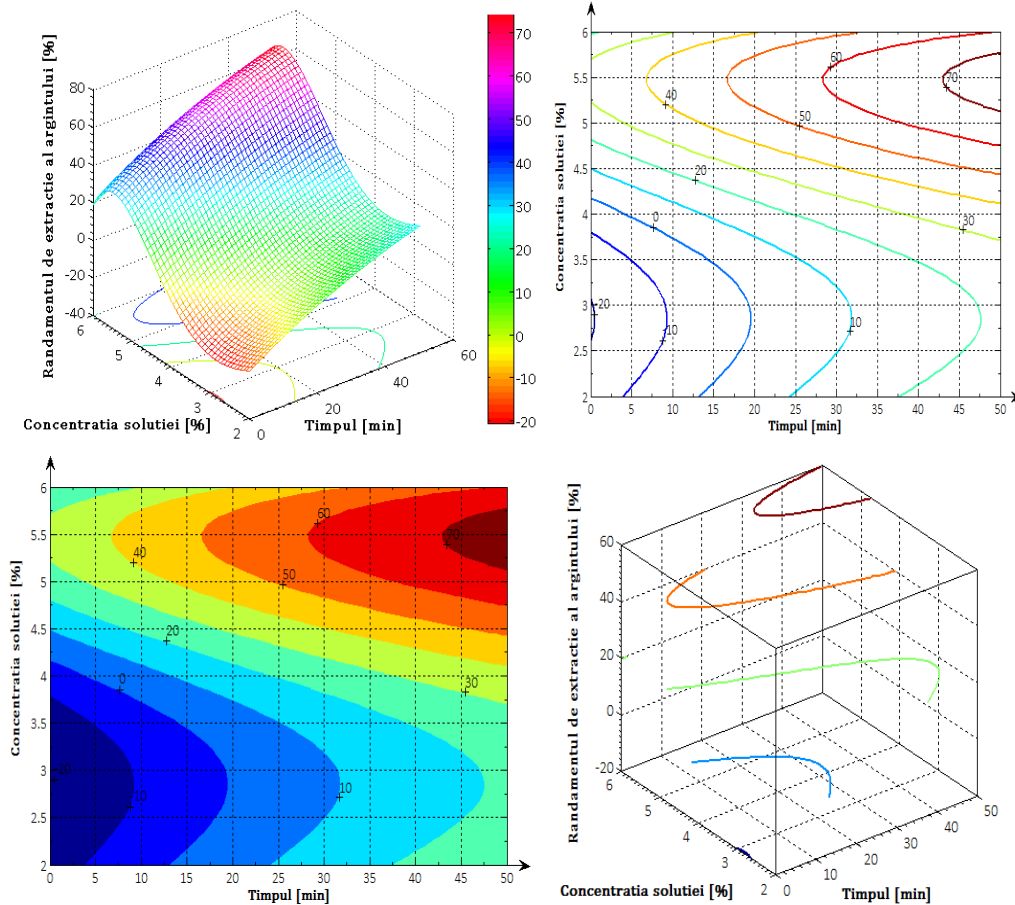


Fig.4.9. b Corelația dublă randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și concentrația soluției la diferite temperaturi – ecuația 2

În fig.4.10 sunt prezentate dependențele grafice (din literatura de specialitate [77]) și corelațiile grafice și analitice obținute prin prelucrarea datelor în programul Excel referitoare la variația randamentului de extracție a argintului în funcție de timpul de procesare la temperaturi și concentrații a acidului azotic diferite: 4N respectiv 6N.

Dependențele din Excel sunt exprimate prin funcții polinomiale de gradul II; în toate cazurile valoarea coeficientului de corelație este peste 0,98, ceea ce demonstrează valabilitatea acestora atât matematic (teoretic) cât și tehnologic.

În ambele cazuri (4N și 6N), pentru aceeași durată de procesare randamentul de extracție a argintului crește cu creșterea temperaturii soluției. Se constată însă valori superioare ale eficienței extracției Ag în cazul soluției apoase de acid azotic mai concentrate (6N): 99% la o temperatură de 90°C față de 70% la aceeași temperatură dar la o concentrație de 4N, adică o creștere de 41,42%, ceea ce conduce la o creștere cu 20,71% pentru o creștere a concentrației soluției cu 1N.

Dacă din punct de vedere tehnologic se preferă lucrul la o temperatură mai scăzută se constată o creștere a gradului de recuperare în proporții similare. De exemplu, la o temperatură de lucru de 70°C randamentul de recuperare a Ag este de

60% la concentrația de 4N și de 86% la concentrația de 6N la aceeași durată a procesului (respectiv de 50min). Creșterea randamentului este de 43,33%, foarte apropiată de cazul anterior.

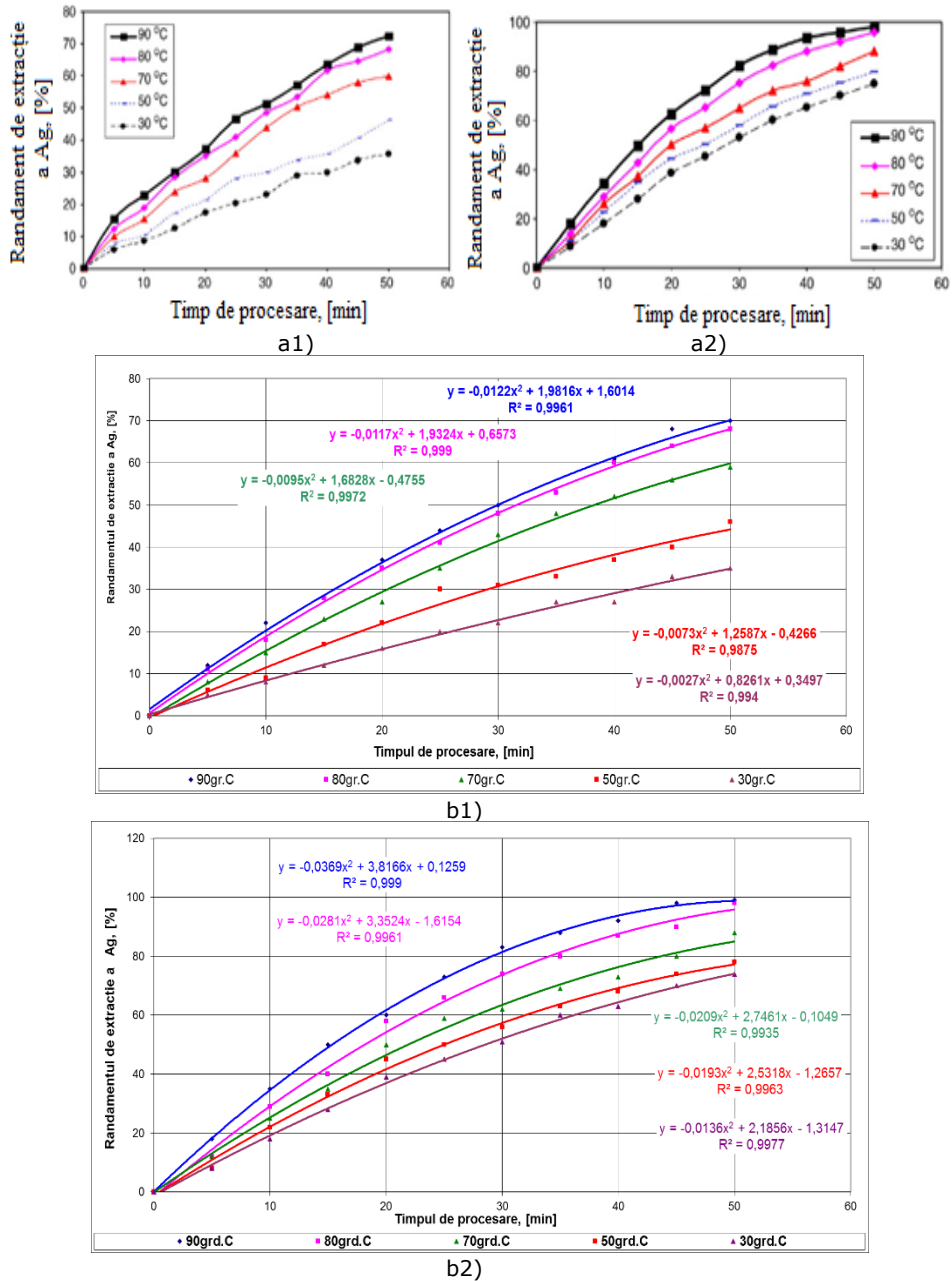


Fig.4.10. Dependența dintre randamentul de extracție a argintului și timpul de procesare la temperaturi și concentrații a acidului azotic diferite: 4N (a1) din literatura de specialitate [77] și b1) prelucrare Excel), respectiv 6N (a2) din literatura de specialitate [77] și b2) prelucrare Excel)

Temperaturi mai scăzute de lucru (sub 50°C) nu sunt recomandate din punct de vedere tehnologic deoarece pentru randamentul de extracție a argintului se obțin valori scăzute, în special la concentrații ale soluției de 4N.

Aproximativ 45%, 72% și 98% din argintul prezent în probe a fost trecut în soluție după 50 de minute, la temperaturi de reacție de 90°C, utilizând concentrații ale acidului azotic 2N, 4N și, respectiv, 6N.

Pe baza reprezentărilor grafice din fig.4.11.a și b, cunoscând temperatura de lucru și alegând durata optimă de procesare, se poate determina randamentul de procesare la o concentrație a soluției de 6N. Diferențele privind randamentul de extracție pentru argint este ne semnificativ.

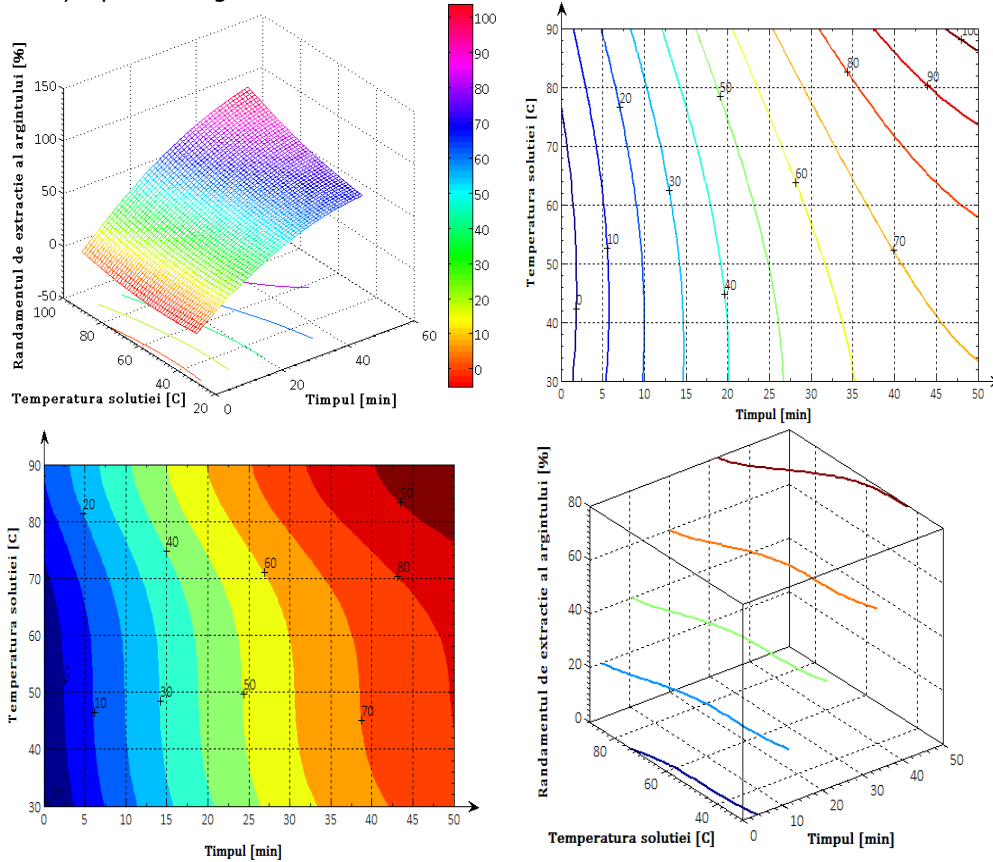


Fig.4.11.a Corelația dublă (după ecuația 1) randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și temperatura soluției la o concentrație de 6N

$$\text{Ecuația 1: } z = a_1 \cdot x^2 + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot x \cdot y + a_4 \cdot x + a_5 \cdot y + a_6$$

x = timpul de procesare, [min];

y = temperatura soluției, [°C];

z = randamentul de extracție al argintului, [%];

$$R^2 = 0,995699197836571$$

Valorile coeficienților ecuației 1 sunt:

$$a_1 = -0,0237296037296037$$

$$a_2 = 0,00567648769141305$$

$$a_3 = 0,00839341692789968$$

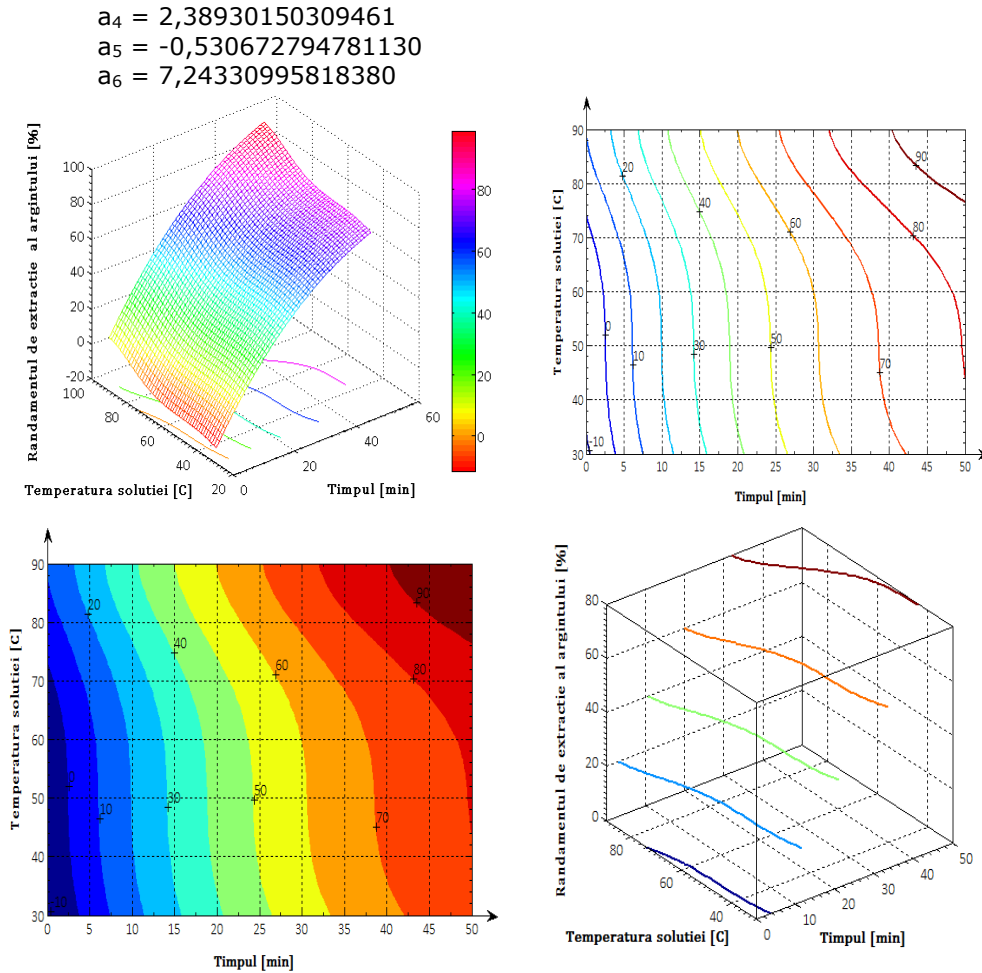


Fig.4.11.b Corelația dublă (după ecuația 2) randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și temperatura soluției la o concentrație de 6N

Ecuația 2: $z = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3 + a_5 \cdot y + a_6 \cdot y^2 + a_7 \cdot y^3 + a_8 \cdot y^4 + a_9 \cdot y^5$

x = timpul de procesare, [min];

y = temperatura soluției, [°C];

z = randamentul de extracție al argintului, [%]

$R^2 = 0,991346832032686$

Valorile coeficienților ecuației 2 sunt:

$a_1 = 0$

$a_2 = 3,08648018648033$

$a_3 = -0,0321212121212174$

$a_4 = 0,000111888111888170$

$a_5 = -3,39005466754902$

$a_6 = 0,212577801827368$

$a_7 = -0,00526182521181359$

$a_8 = 5,74176749175443e-05$

$a_9 = -2,26541976541451e-07$

Situația este similară și în cazul soluțiilor cu concentrație de 4N, cazuri prezentate grafic și analitic în fig.4.12.a și b.

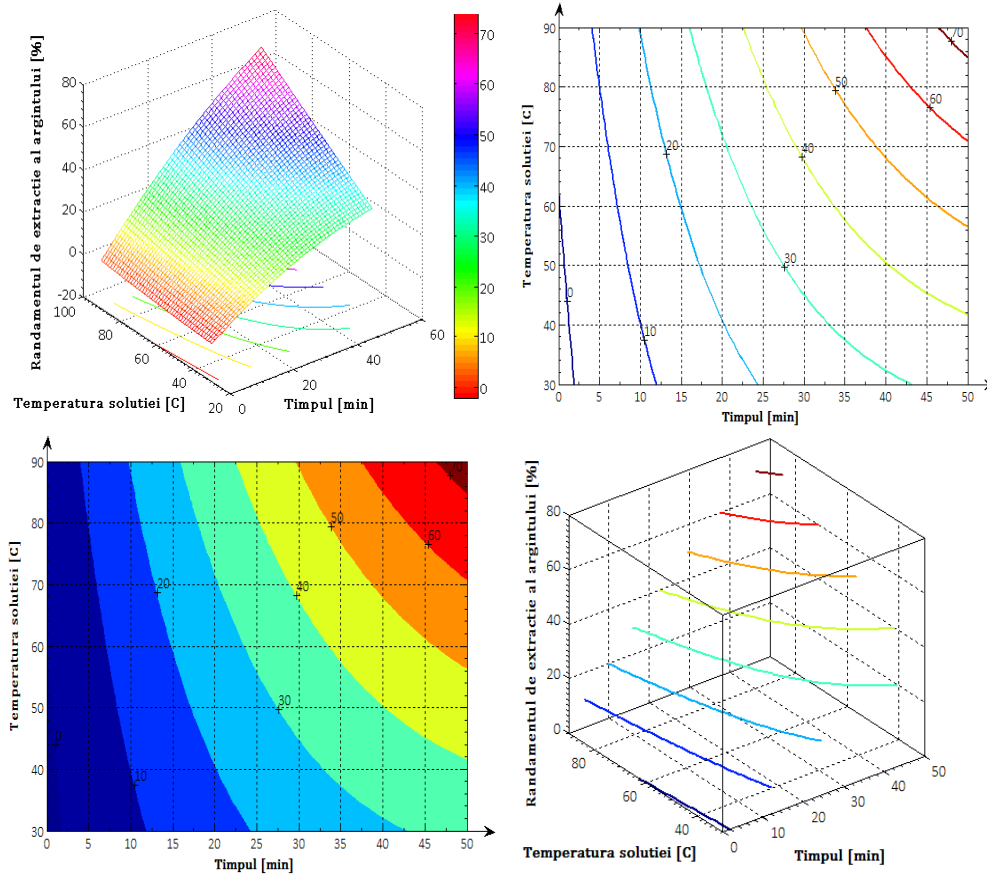


Fig.4.12.a Corelația dublă (după ecuația 1) randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și temperatura soluției la o concentrație de 4N

$$\text{Ecuația 1: } z = a_1 \cdot x^2 + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot x \cdot y + a_4 \cdot x + a_5 \cdot y + a_6$$

x = timpul de procesare, [min];

y = temperatura soluției, [°C];

z = randamentul de extracție al argintului, [%];

$$R^2 = 0,996115115735560$$

Valorile coeficienților ecuației 1 sunt:

$$a_1 = -0,00868997668997669$$

$$a_2 = 0,000510273308780769$$

$$a_3 = 0,0122648902821317$$

$$a_4 = 0,751364038260591$$

$$a_5 = 0,0172147268583198$$

$$a_6 = -3,08733006571403$$

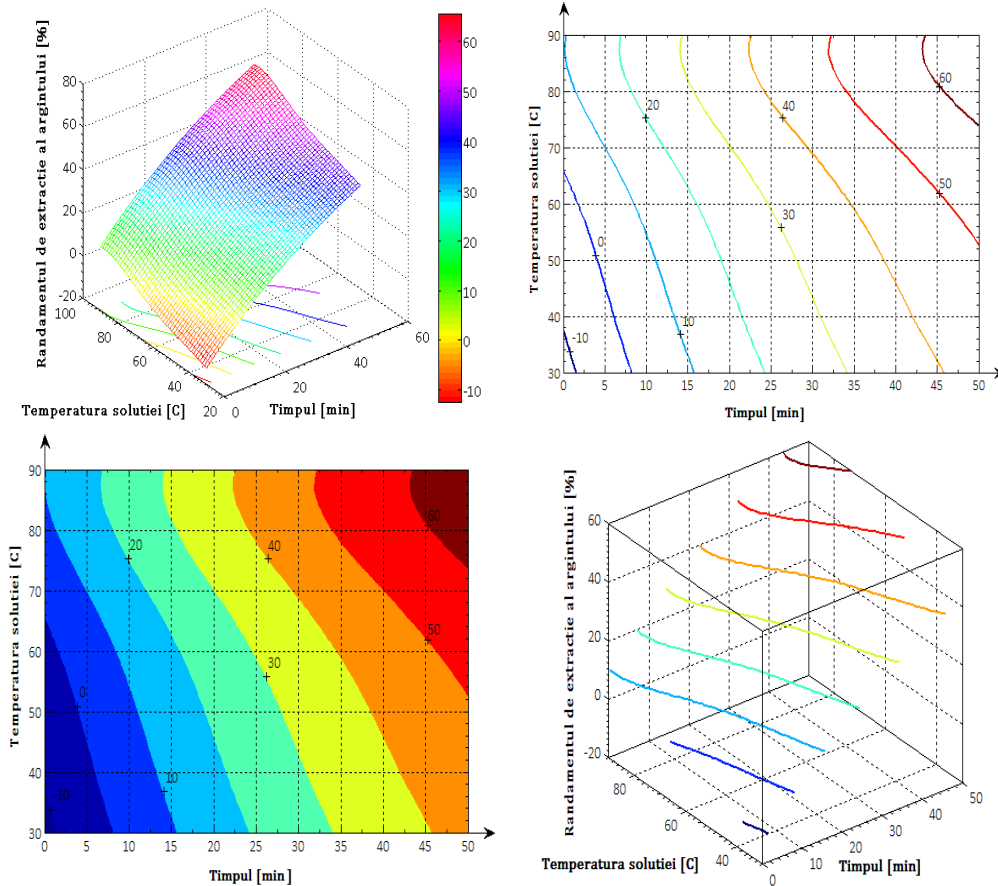


Fig.4.12.b Corelația dublă (după ecuația 2) randament de extracție a Ag funcție de timpul de procesare și temperatura soluției la o concentrație de 4N

Ecuția 2: $z = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3 + a_5 \cdot y + a_6 \cdot y^2 + a_7 \cdot y^3 + a_8 \cdot y^4 + a_9 \cdot y^5$

x = timpul de procesare, [min];

y = temperatura soluției, [°C];

z = randamentul de extracție al argintului, [%];

$R^2 = 0,974824721512557$

Valorile coeficienților ecuației 2 sunt:

$a_1 = 0$

$a_2 = 1,60742812742820$

$a_3 = -0,0124195804195830$

$a_4 = 4,97280497280778e-05$

$a_5 = -2,37601870351365$

$a_6 = 0,128228775853389$

$a_7 = -0,00292824629073593$

$a_8 = 3,16971454470289e-05$

$a_9 = -1,28764753764284e-07$

4.5. Concluzii

În urma studiului metodelor de sinteză și recuperare a argintului din filmele radiografice, rezultă următoarele concluzii:

- Folosirea azotatului de argint ca precursor în sinteza nanoparticulelor deschide o cale spre obținerea unui argint cât mai pur, provenit de pe filmele radiografice, prin aplicarea unor metode similare.
- Metodele din literatura de specialitate care utilizează hidroxid de sodiu s-au dovedit foarte complexe, necesitând simplificarea proceselor în scopul eficientizării lor.
- Cementarea (înlocuirea metalică) poate duce la obținerea unui argint de o puritate foarte bună, similar procesului de purificare a metalelor prețioase.
- Prelucrarea datelor din literatura de specialitate în programul de calcul Excel a permis obținerea unor curbe și ecuații de dependență utile în practica industrială, ceea ce duce la reducerea timpului alocat unor analize cantitative și calitative.
- Prelucrarea datelor din literatura de specialitate în programul de calcul Matlab a permis identificarea unor intervale de variație pentru parametrii analizați.
- Studiul unui material vast de metode de sintetizare și recuperare ale metalelor prețioase și în special ale argintului, au constituit baza realizării cercetării de laborator în vederea recuperării argintului din radiografii.

PARTEA A II-A

CONTRIBUȚII PRIVIND RECUPERAREA ARGINTULUI DE PE FILMELE RADIOGRAFICE ȘI EFLUENȚI

5. CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PROPRII PRIVIND SINTEZA ȘI RECUPERAREA ARGINTULUI DIN FILME RADIOGRAFICE ȘI EFLUENȚI

În cercetările proprii am utilizat deșeuri de filme radiografice provenite de la Spitalul Municipal "Alexandru Simionescu" Hunedoara, cu respectarea legislației în vigoare referitoare la confidențialitatea datelor, acestea fiind păstrate în arhiva proprie a spitalului din anul 2004 până în 2017. Conform informațiilor furnizate, în fiecare lună se procesează în medie 2500 radiografii, care în unele cazuri ajung la pacient, altele în secțiile spitalului, unde sunt arhivate. Radiografiile au o masă medie de 20g, ceea ce presupune că masa radiografiilor dezvoltate lunar este de aproximativ 50kg. Un kilogram de radiografii conține minim 2g de argint, deci argintul ce ar putea fi recuperat este de cel puțin 1kg pe an, într-o singură unitate spitalicească de mărime și capacitate medie. Având în vedere că această cantitate ar necesita extracția și prelucrarea a câtorva zeci de tone de minereu, recuperarea argintului din radiografii este rentabilă. Extrapolând aceste date la nivel național, se pot obține minim 300kg de argint pe an, rezultat din valorificarea filmelor radiografice expuse.

În cadrul experimentărilor efectuate, pentru recuperarea argintului s-au folosit mai multe metode, cele mai elocvente fiind:

- cu soluție de hidroxid de sodiu la diverse concentrații, inclusiv utilizând agenți reducători;
- cementarea argintului cu metale mai active (cupru, fier, zinc) din soluții de azotat de argint, obținut prin percolarea emulsiei fotografice în acid azotic.

În continuare se prezintă metodele utilizate, etapele parcurse și rezultatele obținute.

5.1. Recuperarea argintului din radiografii cu hidroxid de sodiu (NaOH)

În această direcție de cercetare, elementul de bază al procesului este separarea componentei anorganice de stratul polimeric prin solubilizare cu NaOH. Filmul radiografic conține gelatină, o proteină derivată din piele și oase de animale sacrificate, conținând glicină și reziduuri de 4-hidroxi-prolină, în care sunt dispersate granule de bromură de argint foarte fină.

Au fost efectuate 10 serii de experimentări, pentru fiecare serie repetându-se demersul experimental de mai multe ori, studiindu-se timpul de leșiere pentru diferite concentrații ale NaOH, la temperaturi diferite.

Primul demers experimental a presupus leșierea (percolarea) filmului în soluții de NaOH. În acest caz au fost realizate un număr de 7 serii de experimentări, pe cantități diferite de deșeu de film radiografic. S-au efectuat leșieri la temperaturi cuprinse între 25-90°C, emulsia fotografică de pe filme începând să se disocieze de pe pelicula de film la 50°C, dar timpul necesar acestui proces a fost cuprins în intervalul 5-10min, în funcție de concentrația molară a soluției de NaOH. Odată cu

creșterea temperaturii, timpul de leșiere scade, pentru a ajunge la câteva secunde pentru temperaturi situate în jurul valorii de 90°C.

Pentru a determina cea mai reprezentativă concentrație a soluției, au fost preparate soluții de NaOH cu concentrații de 1M; 1,25M; 1,5M și 2M. Prepararea soluției s-a făcut cu cristale de NaOH, iar pentru stabilirea concentrației s-a folosit formula:

$$c_{\text{molară}} = \frac{m_d}{M \cdot V_s} \quad (5.1)$$

$$m_d = c_{\text{molară}} \cdot M \cdot V_s \quad (5.2)$$

unde: m_d - masa cristalelor de NaOH;

$c_{\text{molară}}$ - concentrația molară;

M - masa molară;

V_s - volumul de soluție, $V_s = 0,1$ l

➤ Pentru 1M, $m_{d1} = c_{\text{molară}1} \cdot M \cdot V_s = 1 \cdot 40 \cdot 0,1\text{g} = 4\text{g}$

➤ Pentru 1,25M, $m_{d2} = c_{\text{molară}2} \cdot M \cdot V_s = 1,25 \cdot 40 \cdot 0,1\text{g} = 5\text{g}$

➤ Pentru 1,5M, $m_{d3} = c_{\text{molară}3} \cdot M \cdot V_s = 1,5 \cdot 40 \cdot 0,1\text{g} = 6\text{g}$

➤ Pentru 2M, $m_{d4} = c_{\text{molară}4} \cdot M \cdot V_s = 2 \cdot 40 \cdot 0,1\text{g} = 8\text{g}$

În primele experimente s-a urmărit o analiză calitativă a procesului și s-a lucrat cu cantități mai mici de film, 50-150g, după care cantitățile de film procesate au crescut.

5.1.1. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH

5.1.1.1. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH, cu uscarea filmului în etuvă (proces tehnologic A)

Pentru prima serie de experimentări, filmul radiografic a fost debitat în bucăți relativ mici (2x2cm²), spălat cu apă distilată, alcool și ulterior uscat în etuvă la 50°C – fig.5.1. Filmul uscat a fost cântărit și depus într-un recipient în care a fost introdus NaOH cu concentrație de 1,5M (fig.5.2). S-a utilizat o cantitate de 100ml NaOH 1,5M la 50g de film radiografic. Recipientul a fost pus pe plită la 70°C pentru leșierea peliculei cu conținut de argint. Procesul s-a realizat în timp de 1h, fiind finalizat cu extragerea bucăților de film, de această dată cu o culoare albastră (fig.5.3).



Fig.5.1. Uscarea bucăților de film în etuvă la 50°C



Fig.5.2. Pregătirea filmului radiografic (spălare, uscare, tratare cu NaOH 1,5M)



Fig.5.3. Leșiere, extragerea filmului curat, evaporarea fazei lichide.

Produsul rezultat a fost încălzit din nou pe o plită și amestecat energic până la evaporarea completă a NaOH; reziduul solid obținut a fost spălat cu apă distilată și ulterior filtrat (fig.5.4). Etapele experimentului de laborator sunt prezentate schematic în fig.5.5, fiind făcute 10 determinări.



Fig.5.4. Produsul rezultat, filtrarea suspensiei

Pornind de la schema de bază prezentată în fig.5.5., pe baza rezultatelor obținute, au rezultat mai multe variate tehnologice de lucru în vederea recuperării argintului.

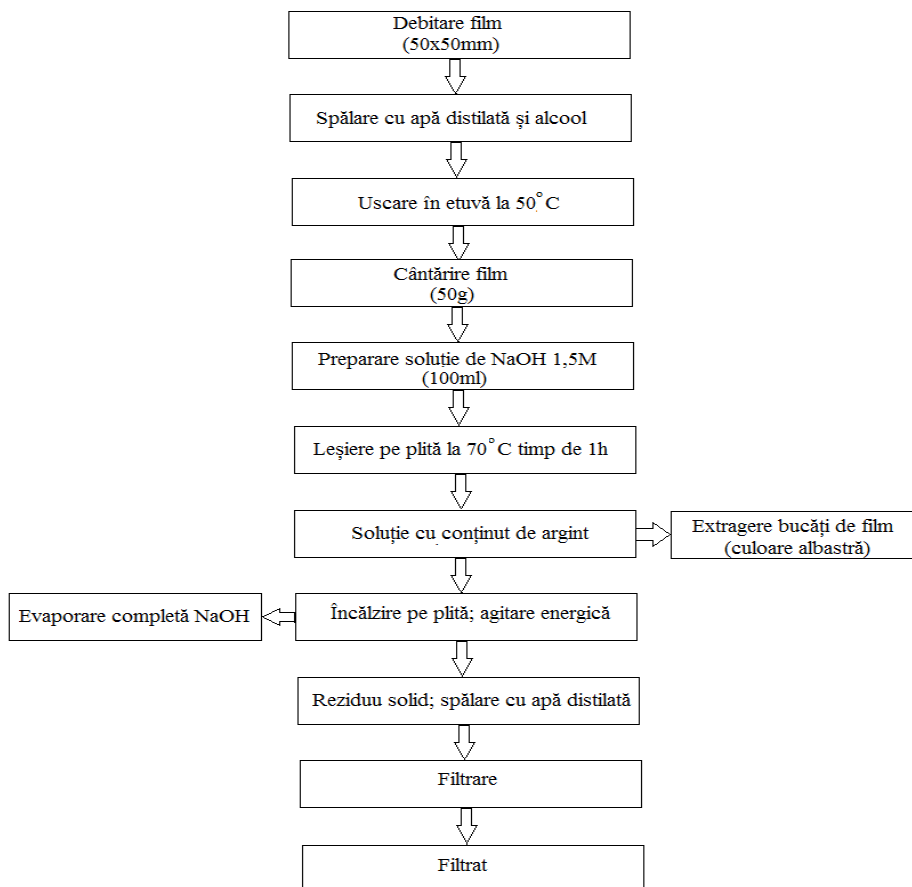


Fig.5.5. Schema procesului tehnologic A

5.1.1.2. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH, cu uscarea în aer a filmului (proces tehnologic B, C, D, E, F)

În cadrul acestor experimentări s-a lucrat cu o cantitate mai mare de film radiografic dezvoltat (150g), leșiat cu 300ml NaOH 1,5M. În acest caz, filmul a fost debitat la dimensiuni mai mari (5x5cm²), spălat în apă distilată și uscat natural (24h) pe suprafață de bumbac – fig.5.6.



Fig.5.6. Filme radiografice uscate natural pe suprafață de bumbac

S-a evitat astfel partea de uscare în etuvă (din considerente economice). În rest, s-au respectat aceleași etape ca și în primul tip de experimente – fig.5.7 (demers experimental realizat cu 10 determinări). Reziduu solid înainte și după spălare este prezentat în fig. 5.8.

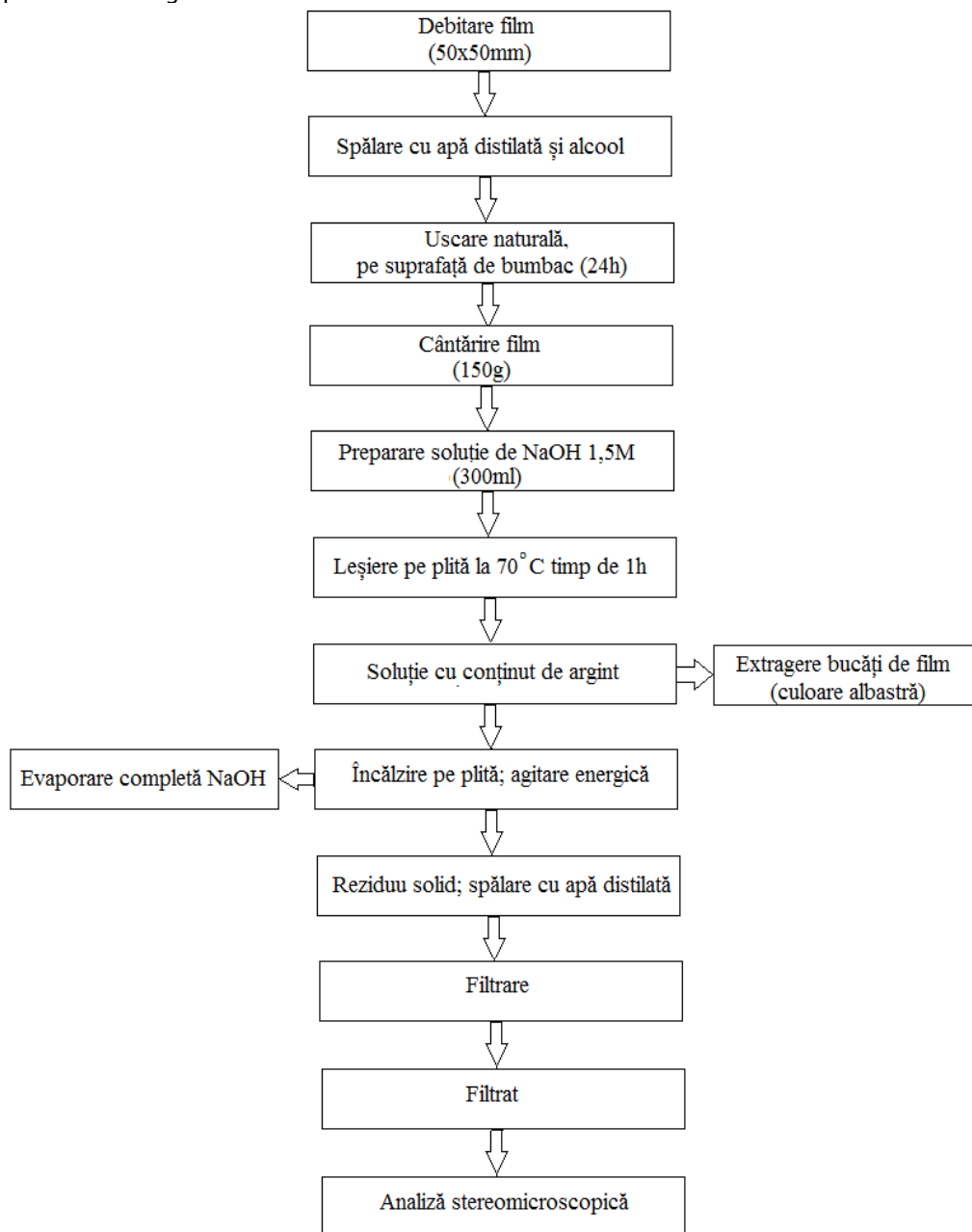


Fig.5.7. Schema procesului tehnologic B

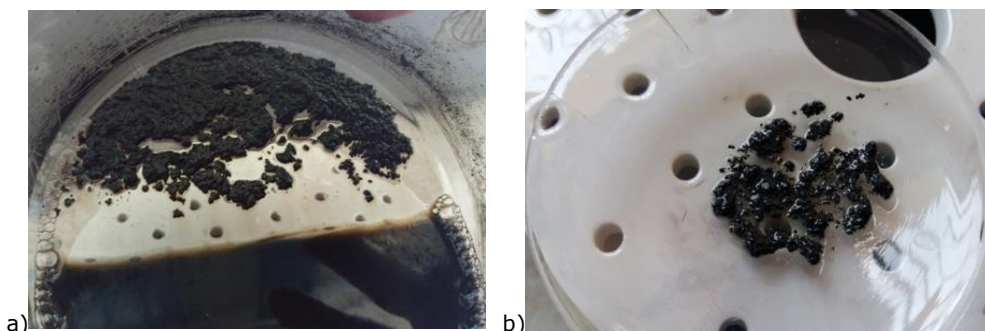
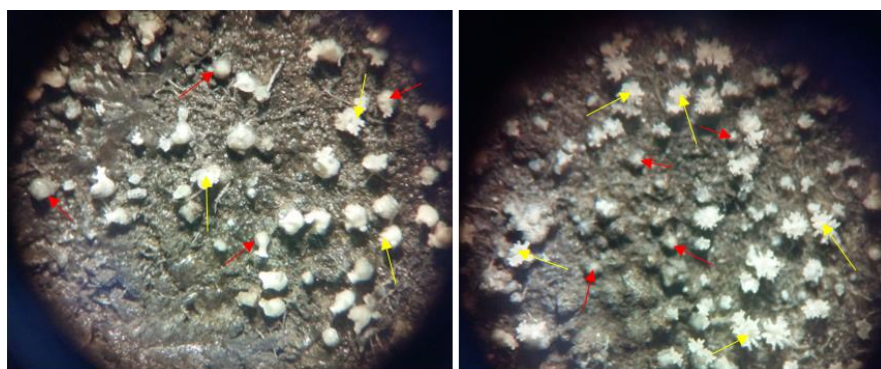


Fig.5.8. Reziduu solid înainte (a) și după spălare (b)

După uscarea reziduurilor rezultate, acestea au fost analizate la stereomicroscopul din dotarea Laboratorului de Metalurgie Fizică, unde s-a constatat prezența grăunților de argint, dar și a cristalelor de sodă care s-au format pe aceștia – fig.5.9.

Fig.5.9. Aspecte evidențiate la stereomicroscop (20x)
(—> cristal de sodiu; —> argint metalic)

Pentru evaluarea cantitativă a fenomenului de leșiere în funcție de concentrația de NaOH s-au utilizat soluții apoase pentru extragerea argintului depus pe substratul polimeric. Pelicula a fost tratată secvențial cu soluții de NaOH de diferite concentrații: 1M, 1,25M, 1,5M și, respectiv, 2M - schema proceselor tehnologice C, D, E și respectiv F, fiind prezentată în fig.5.10, fiind efectuate 12 determinări, câte 3 pentru fiecare serie. Pentru fiecare 250g de soluție au fost utilizate 250g de radiografii. De asemenea, s-au folosit vase de sticlă din laborator, cu suprafețe mai mari ale bazei, astfel încât dimensiunile la care a fost tăiat filmul să poată fi mai mari, respectiv 5x5cm². Pentru a se evita lipirea unul de celălalt, au fost introduse pe rând filmele radiografice [148].

Pentru a crește viteza de scurgere, agitarea mecanică a soluției apoase a fost realizată continuu cu o tijă de agitare. Temperaturile la care a avut loc trecerea argintului în soluție au variat între temperatura camerei și 90°C. Soluțiile de argint negru coloidal, conținând NaOH, s-au decantat și s-au filtrat. Reziduu s-a spălat cu apă distilată (de 3-4 ori) și apoi s-a uscat. Particulele de argint au fost vizualizate la stereomicroscop - fig.5.11.

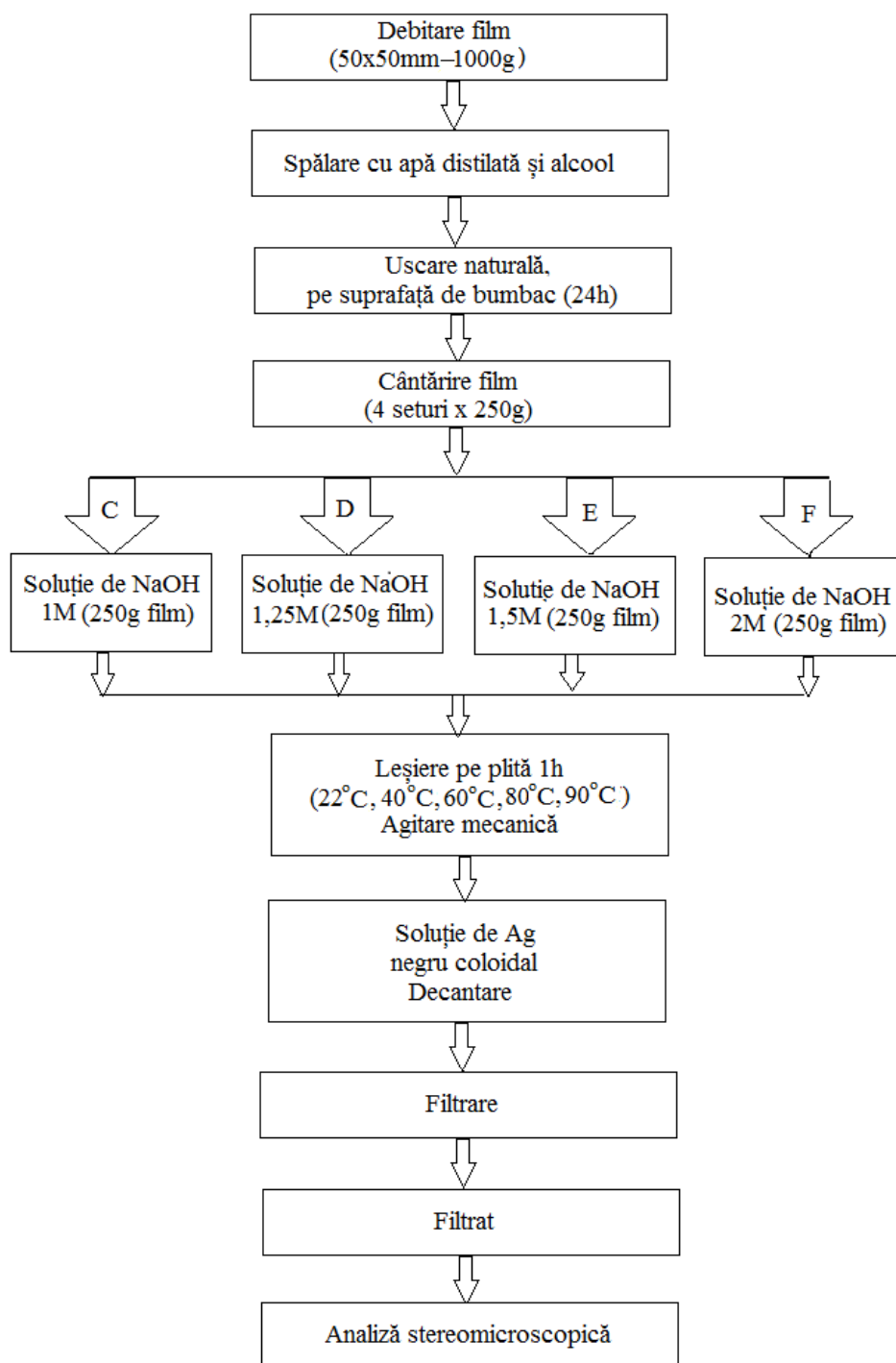


Fig.5.10. Schema proceselor tehnologice C, D, E, F



Fig.5.11. Aspecte evidențiate la stereomicroscop (20x)

Echilibrul și dinamica reacțiilor chimice la trecerea argintului în soluția de NaOH din filmele cu raze X depinde de mai mulți factori și anume:

- concentrația reactivilor;
- tipul de radiografie (conținutul de argint și vechimea lor după arhivare);
- timpul de trecere în soluție a emulsiei fotografice de pe radiografii;
- viteza de agitare;
- temperatura de scurgere;
- raportul solid/lichid.

Pentru a studia acest echilibru și cinetica reacțiilor chimice, s-a luat în considerare concentrația soluțiilor apoase de NaOH, pentru fiecare experiment măsurând timpul de leșiere și temperatura. În ceea ce privește viteza de agitare, aceasta poate fi considerată un factor constant în experimentele efectuate, având în vedere că agitarea mecanică a fost efectuată pentru a reduce timpul de leșiere. În fig.5.12 este prezentată dependența dintre timpul de leșiere și temperatură la diferite concentrații ale soluției apoase de NaOH [149].

Pentru stabilirea unor corelații între datele experimentale, acestea au fost prelucrate în programele de calcul Excel (corelații simple) și Matlab (corelații multiple), rezultatele obținute fiind prezentate atât sub forma analitică cât și grafică. Referitor la corelațiile simple, acestea sunt exprimate prin funcții polinomiale de gradul II, III și IV precum și funcția putere (fig.5.12). Având în vedere valorile pentru coeficientul de corelație, se poate considera că indiferent de tipul corelației, acestea sunt reprezentative. Creșterea temperaturii soluției conduce la scăderea timpului de leșiere, aceasta fiind intensă în limitele de temperatură de 20-60°C pentru soluțiile de concentrație 1M, timpul scăzând de la 40 min la 5 min. Pentru soluțiile de concentrații 1,25M; 1,5M și respectiv 2M scăderea timpului este intensă în intervalul de temperatură 20-40°C, reducerea de timp fiind de la 20 la 10min. La temperaturi peste 60°C, se poate considera că reducerea intervalului de leșiere este nesemnificativă. Se poate considera că o valoare optimă a timpului de leșiere se obține la temperaturi peste 60°C și prezintă interes tehnologic valoarea medie obținută prin aplicarea celor 4 corelații.

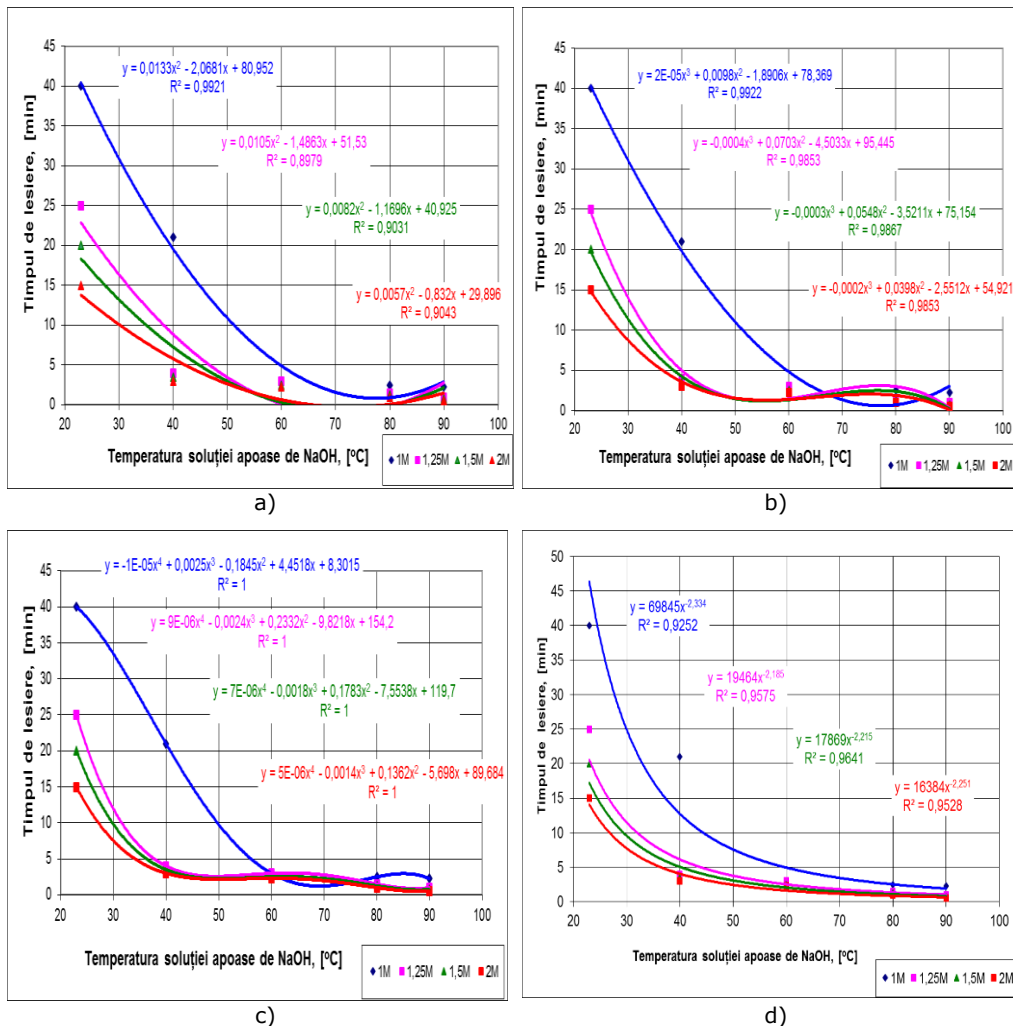


Fig.5.12. Variația timpului de leșiere în funcție de temperatura soluției apoase de NaOH și concentrația acesteia
 a) corelații polinomiale, gradul II; b) corelații polinomiale, gradul III;
 c) corelații polinomiale, gradul IV; d) corelații, funcția putere

De asemenea, dependențele grafice din fig.5.12 arată că o creștere a concentrației soluției de la 1M la cel puțin 1,25M determină o scădere semnificativă a timpului de trecere în soluție a argintului la 80-90°C, deci creșterea concentrației la valori de 2M sau peste nu se justifică (atât din motive economice, cât și din punct de vedere al protecției mediului). Timpul minim de leșiere, la 80-90°C, are loc la o concentrație de 1,5M.

În cazul corelațiilor duble efectuate în programul de calcul Matlab, am considerat ca parametri independenți temperatura soluției apoase de NaOH și concentrația acesteia, iar ca parametru dependent: timpul de leșiere, corelații prezentate în fig.5.13.a, b, c.

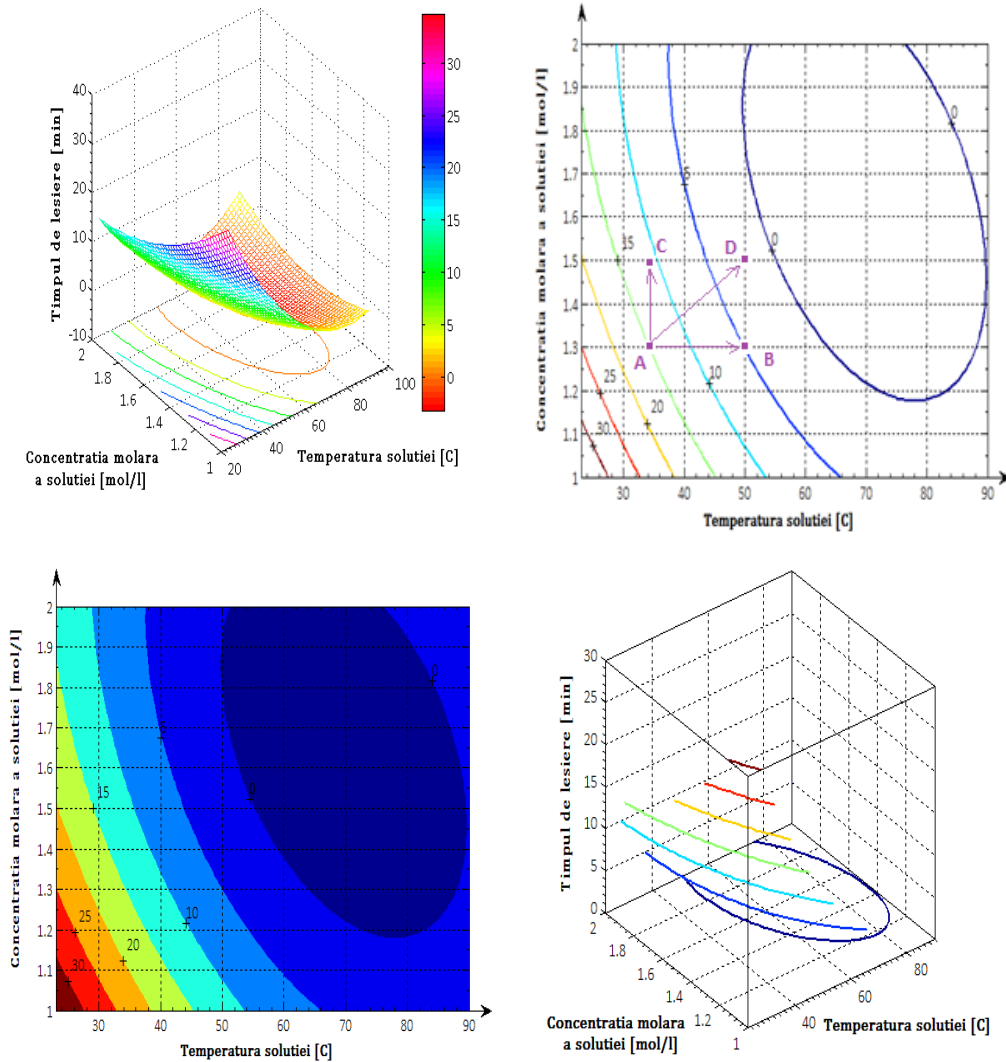


Fig.5.13 a. Dependența timpului de leșiere în funcție de temperatura și concentrația molară a soluției

$$\text{Ecuția 1: } z = a_1 \cdot x^2 + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot x \cdot y + a_4 \cdot x + a_5 \cdot y + a_6$$

x = temperatura soluției, [°C];

y = concentrația molară a soluției, [mol/l];

z = timpul de leșiere, [min];

$R^2 = 0,954011682026170$

Valorile coeficienților din ecuația 1 sunt:

$a_1 = 0,00944741527518966$

$a_2 = 16,6000000000000$

$a_3 = 0,329693290496113$

$a_4 = -1,86294054080683$

$a_5 = -77,9540268230722$

$a_6 = 126,312962970918$

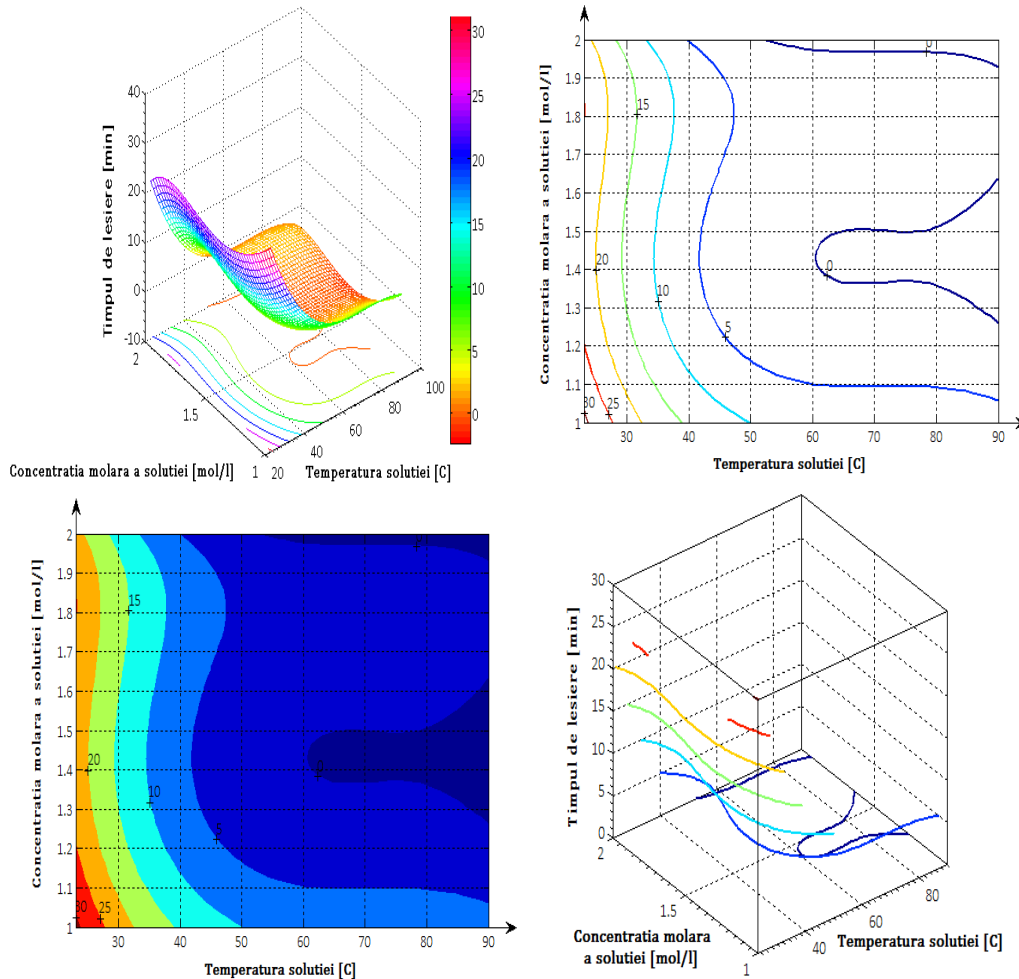


Fig.5.13 b. Dependența timpului de leșiere în funcție de temperatura și concentrația molară a soluției

$$\text{Ecuația 2: } z = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3 + a_5 \cdot y + a_6 \cdot y^2 + a_7 \cdot y^3 + a_8 \cdot y^4 + a_9 \cdot y^5$$

x = temperatura soluției, [°C];

y = concentrația molară a soluției, [mol/l];

z = timpul de leșiere, [min];

$R^2 = 0,924152961176108$

Valorile coeficienților din ecuația 2 sunt:

$a_1 = 108,547697594617$

$a_2 = -3,11656166989485$

$a_3 = 0,0436707314601826$

$a_4 = -0,000203409188535923$

$a_5 = 0$

$a_6 = 0$

$a_7 = -90,2380276724269$

$a_8 = 84,6424466174142$

$a_9 = -20,8825969533620$

Prelucrările duble în programul de calcul Matlab au fost efectuate după trei ecuații de corelație distincte (ecuație polinomială de gradul II – Ecuația 1, respectiv fig.5.13a; ecuație polinomială de gradul V – Ecuația 2, respectiv fig.5.13b; ecuație compusă - logaritmică-polinomială de gradul V – Ecuația 3, respectiv fig.5.13c). În fiecare caz sunt prezentați coeficienții funcțiilor polinomiale, precum și coeficienții de corelație (R^2).

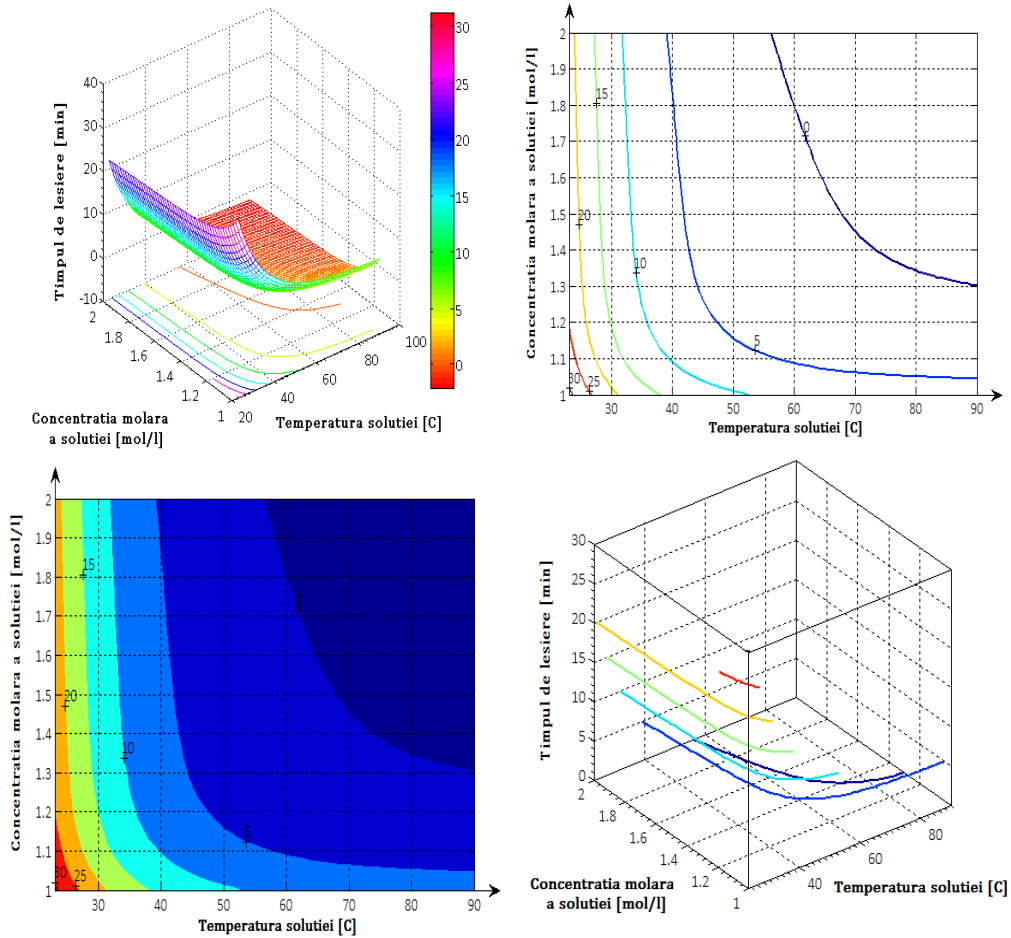


Fig.5.13 c. Dependența timp de leșiere funcție de temperatura și concentrația molară a soluției

Ecuația 3:

$$z = a_1 + a_2 \cdot \log x + a_3 \cdot (\log x)^2 + a_4 \cdot (\log x)^3 + \frac{a_5}{y} + \frac{a_6}{y^2} + \frac{a_7}{y^3} + \frac{a_8}{y^4} + \frac{a_9}{y^5}$$

x = temperatura soluției, [°C];

y = concentrația molară a soluției, [mol/l];

z = timpul de leșiere, [min];

$R^2 = 0,924630400716722$

Valorile coeficienților din ecuația 3 sunt:

$a_1 = 626,423075474743$

$a_2 = -414,524570041092$

$a_3 = 88,8987465756822$

$$a_4 = -6,37488685596780$$

$$a_6 = -60,6334291226313$$

$$a_7 = 0$$

$$a_8 = 0$$

$$a_9 = 23,6360007982518$$

În fiecare caz se prezintă suprafața de corelație, proiecția în plan a curbelor de nivel, subdomeniile de variație a timpului de leșiere și respectiv curbele de nivel în proiecție spațială. Cunoașterea valorilor pentru curbele de nivel în proiecție plană respectiv a subdomeniilor, permite pentru orice temperatură și concentrație, determinarea grafică a timpului de leșiere, respectiv pentru încadrarea la valori dorite a timpului de leșiere, pot fi determinate astfel valorile parametrilor independenți.

Spre exemplificare, consideram punctul A (35;1,5;15) – fig.5.13a. Creșterea temperaturii la 50°C menținând concentrația constantă conduce la scăderea timpului de leșiere la 5min (deci cu 0,66min/°C) – respectiv atingerea punctului B(50;1,3;5). Reducerea timpului de leșiere se poate obține și prin creșterea concentrației soluției de leșiere; o creștere cu 0,2M la aceeași temperatură determină timp de leșiere de maxim 11min – punctul C(35;1,5;11), deci 20min/mol soluție. O creștere simultană a celor doi parametri independenți: temperatură respectiv concentrația molară a soluției, conduce de asemenea la micșorarea timpului de leșiere. Astfel, plecând din punctul A(35;1,5;15) în punctul D(50;1,5;2,5) se obține o scădere a timpului de leșiere de la 15min la 2,5min adică 0,83min/°C sau 62,5min/mol soluție.

La o concentrație mică de NaOH, argintul din emulsia fotografică nu s-a leșiat aproape deloc, pe lângă faptul că o concentrație mică de argint în soluție duce atât la un grad mic de recuperare, cât și la faptul că argintul poate fi dizolvat în soluție. Creșterea concentrației la 2M a dus la o creștere a timpului de percolare și la formarea unei suspensii greu de decantat și filtrat. Creșterea temperaturii până la o anumită limită a fost, de asemenea unul dintre parametri favorizanți de leșiere, însă creșterea peste valoare de 80°C nu se justifică, atât datorită creșterii consumului de energie, cât și datorită faptului că timpul de percolare nu s-a micșorat [148,149].

5.1.1.3. Recuperarea argintului din filme radiografice exclusiv cu NaOH, 1,5M cu uscarea în aer a filmului (proces tehnologic combinat B+E)

Ținând seama de rezultatele obținute pe fluxurile tehnologice prezentate schematic A - E, de corelare a parametrilor de influență a procesului de leșiere, am efectuat 3 determinări în cadrul seriei, folosind soluție apoasă de NaOH cu concentrație de 1,5M în cantitate de 500ml, completată pe măsura consumului (evaporării) cu 500ml apă distilată, în care s-au leșiat câte 1kg de filme radiografice – conform fluxului din fig.5.14. Simplificarea procedurii a constat în vaporizarea soluției apoase după terminarea procesului de leșiere pe plita de laborator, până s-a ajuns la recuperarea rezidului ce conținea argintul recuperat de pe filmele radiografice. După uscarea completă în etuvă, reziduul a fost introdus într-un creuzet ceramic, acoperit cu o cantitate de aproximativ 30g borax și introdus într-un cuptor cu bare de silită în care s-a respectat regimul termic din fig.5.15. Menționăm că răcirea creuzetului s-a făcut odată cu cuptorul (pentru a se evita apariția tensiunilor termice în creuzetul ceramic). La extragerea creuzetului din cuptor s-au putut vizualiza bucăți de argint metalic prinse într-o masă sticloasă de borax - "perla de borax". Recuperarea bucăților de argint s-a realizat după reîncălzirea creuzetului în prezența apei care a favorizat descompunerea masei de borax, temperatura de lucru în acest caz fiind de 100-150°C.

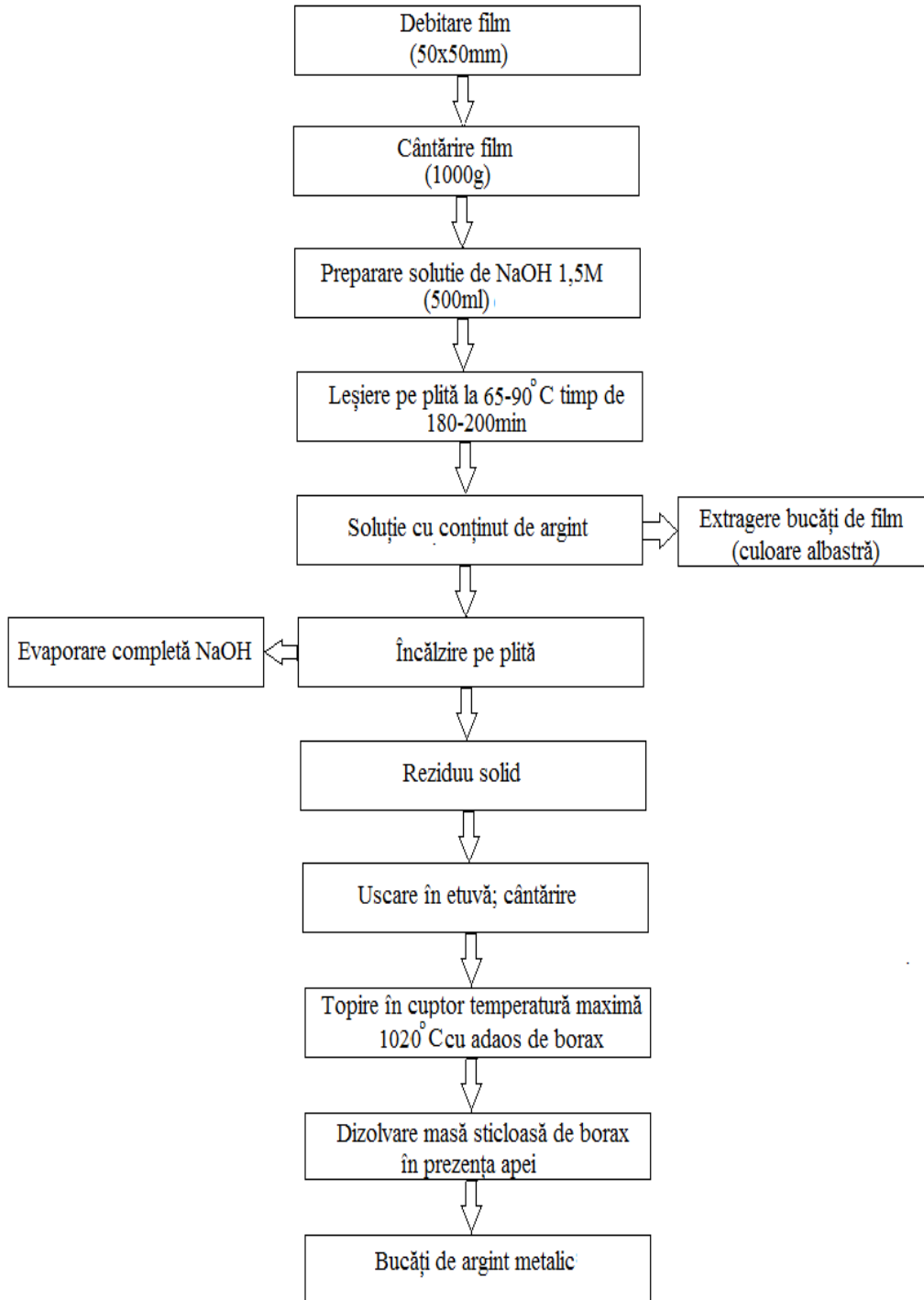


Fig.5.14. Schema procesului tehnologic B+E

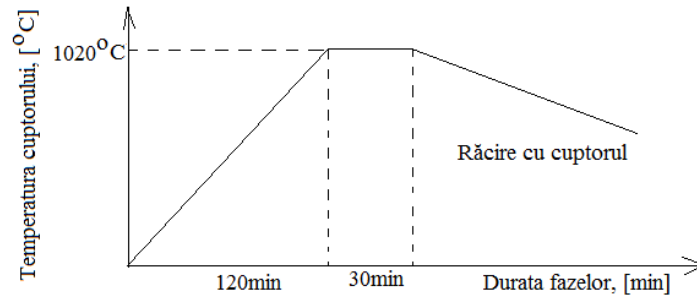


Fig.5.15. Diagrama procesului tehnologic de topire în cuptor

Reziduurile obținute au fost vizualizate cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj din dotarea ICER Timișoara (analiză SEM), obținându-se totodată, pe baza spectroscopiei de radiație X emisă de probă (analiză EDX), informații privind compoziția chimică a acestora. Au fost analizate mai multe probe, atât particule de argint (albe) cât și particule de impurități. Rezultatele sunt prezentate grafic în fig.5.16 – vizualizarea picurilor (EDX) pentru particula preponderent de argint și respectiv, în fig.5.17., analiza unei particule de impuritate, compoziția rezultată fiind prezentată tabelar în Anexa 1.

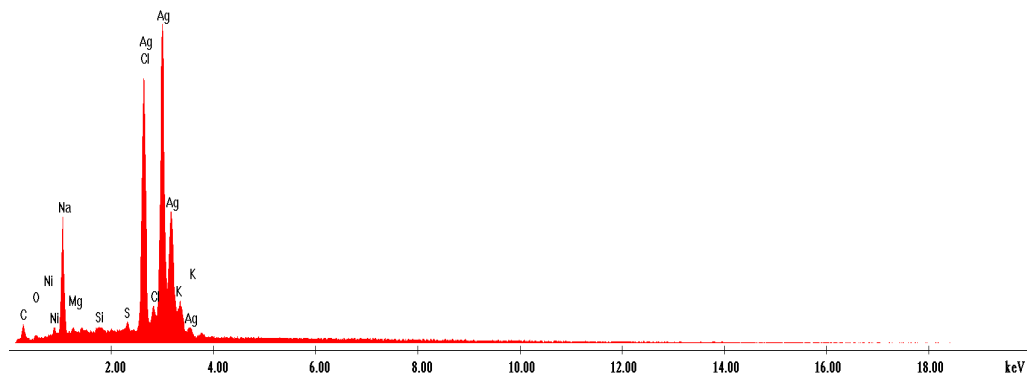


Fig.5.16. Analiza EDX a particulei cu Ag

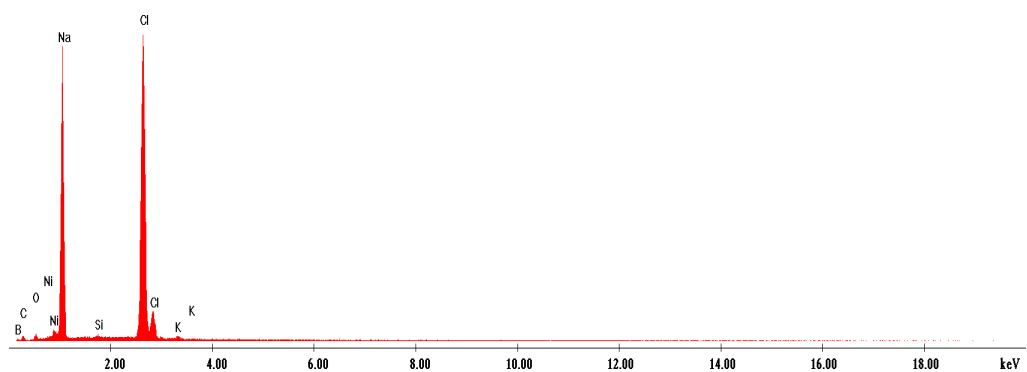


Fig.5.17. Analiza EDX a particulei de impuritate

Sunt prezentate, de asemenea, aspecte vizualizate la microscopul electronic de baleiaj, prin utilizarea mai multor ordine de mărire. În fig.5.18, respectiv 5.19 sunt redată două astfel de vizualizări, la ordine de mărire de 250x respectiv 2000x (alte capturi fiind prezentate, de asemenea, în Anexa 1). Se poate observa aspectul buretos (spongios) al particulei de argint, specific precipitării argintului în soluție de hidroxid de sodiu.

Similar figurilor prezentate anterior, în Anexa 2 sunt prezentate vizualizări obținute de la un experiment similar, observându-se variații mici ale compoziției chimice. Trebuie menționat că în urma procesului de topire a rezidului solid, în scopul obținerii argintului metalic, cea mai mare parte a elementelor identificate sunt eliminate, obținându-se argint cu puritate peste 90%.

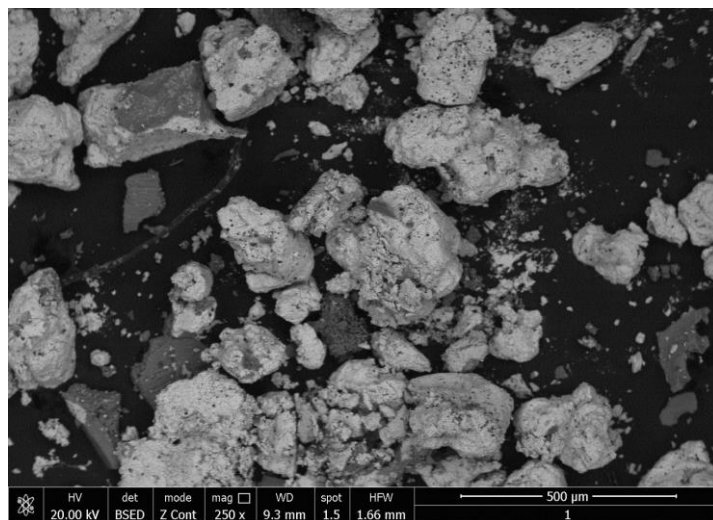


Fig.5.18. Vizualizarea rezidului solid prin analiză SEM (ordin de mărire 250x)

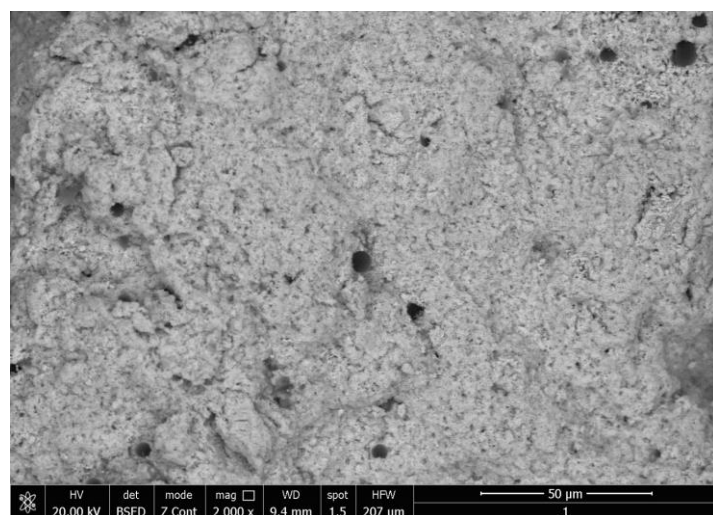


Fig.5.19. Vizualizarea particulei de argint prin analiză SEM (ordin de mărire 2000x)

În continuare sunt prezentate imagini de după topirea rezidului (fig.5.20), respectiv în fig.5.21 - bucățile de argint obținute.



Fig.5.20. Aspecte după topirea rezidului, cu formarea perlei de borax



Fig.5.21. Bucățile de argint rezultate din leșierea a 1000g film radiografic

Principalii parametri ai procesului au variat după cum urmează:

- Concentrația soluției apoase de NaOH s-a menținut constantă (1,5M) completându-se cantitativ cu apă distilată pentru asigurarea aceluiași nivel în vasul de leșiere;
- Procesul de leșiere a fost inițiat la temperatura ambiantă a laboratorului iar temperatura de lucru a variat în intervalul 65-90°C;
- Durata procesului de leșiere a variat între 180-200min;
- Cantitatea de reziduu rezultat după evaporarea completă a soluției apoase a variat între 15,10-16,21g;
- Cantitatea de argint rezultată după topirea rezidului în cuptor în prezența boraxului a variat între 6,02-6,54g.

5.1.2. Recuperarea argintului din filme radiografice cu NaOH, folie de aluminiu și sare de bucătărie neiodată (proces tehnologic G)

O parte din reziduu rezultat din soluția coloidală de NaOH în care au fost leșiate radiografiile, filtrat și spălat a fost introdus într-o soluție formată din 100ml

apă, 20g sare neiodată și 0,5g folie de aluminiu alimentară – fig.5.22. După 30min s-a extras folia de aluminiu, iar soluția a fost din nou filtrată și spălată, putând fi observate cu ușurință particulele de argint în fig.5.23.

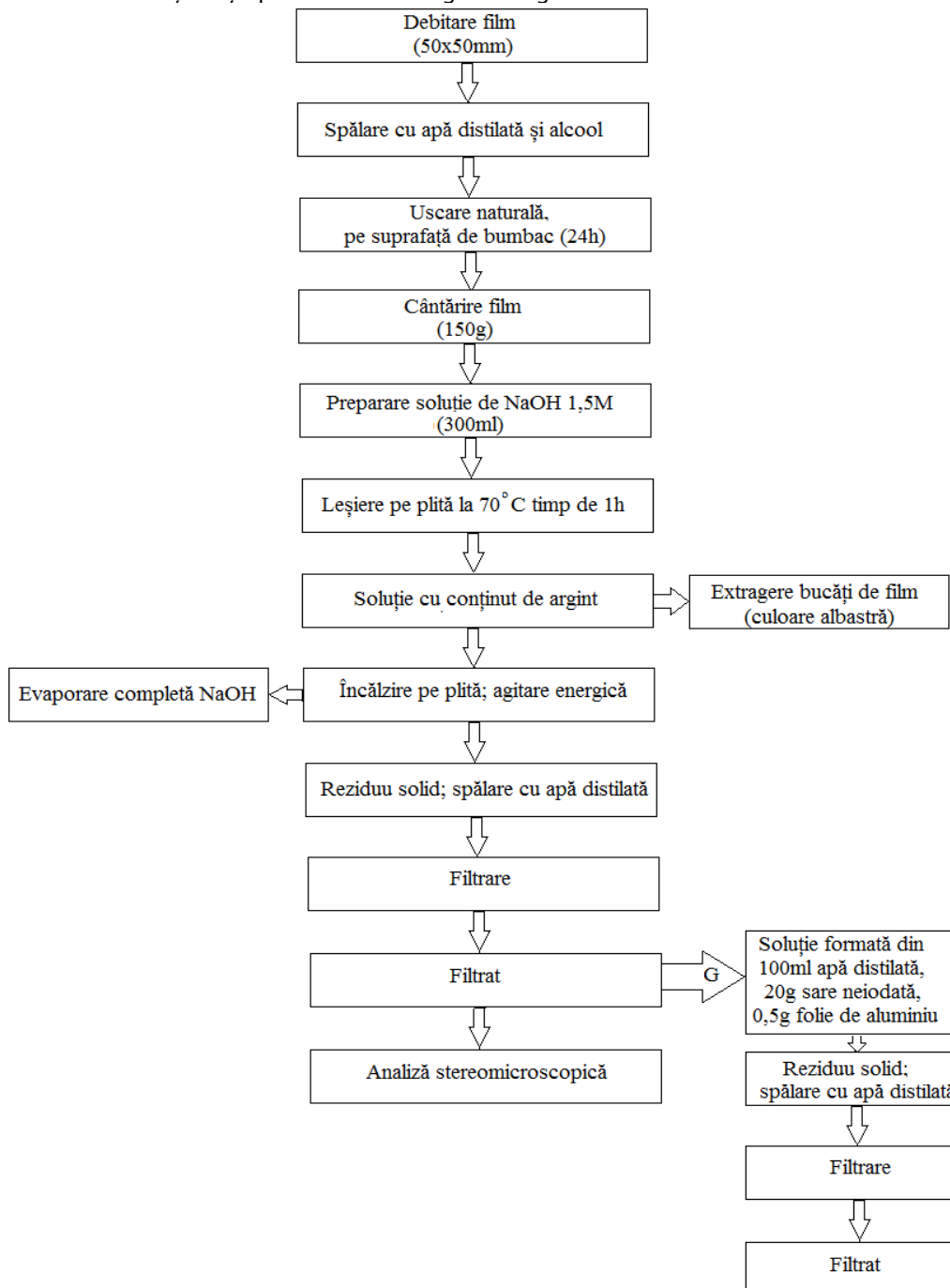


Fig.5.22. Schema procesului tehnologic G

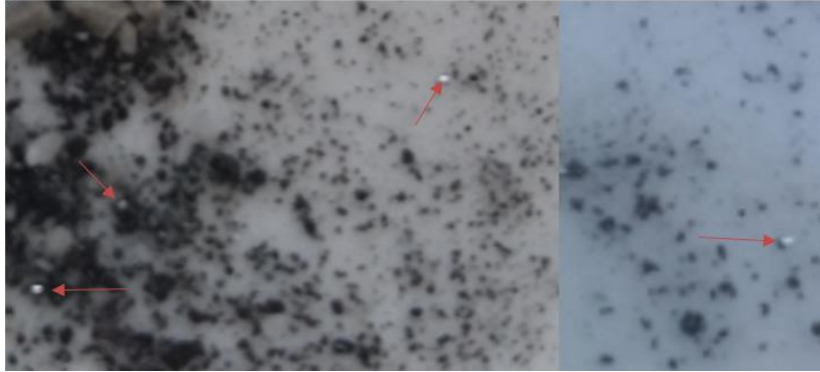


Fig.5.23. Granule de argint macroscopice

La această metodă de lucru s-a renunțat, deoarece s-a considerat că are o rată de recuperare prea mică. Particulele dispersate pe hârtia de filtru sunt puține în comparație cu cantitatea de argint care ar fi trebuit să fie recuperată, corespunzător calculelor aferente cantității de radiografii folosită în experiment. Soluțiile reziduale nu pot fi reutilizate, ceea ce constituie o deficiență a procesului, costurile fiind de asemenea destul de mari.

5.1.3. Recuperarea argintului din filme radiografice cu NaOH, amoniac, glucoză și formaldehidă (procesele tehnologice H, I)

În încercarea de a combina metodele clasice de recuperare cu cele moderne de sinteză ale nanoparticulelor, s-au preparat 2 soluții de NaOH, cu concentrații de 1M, respectiv 1,5M, în care s-au leșiat 50g, respectiv 70g film radiografic. Temperatura de trecere în soluție a emulsiei de pe film a fost de 70-75°C. În primul vas, cu concentrație de 1M, s-au adăugat 20ml amoniac (NH_3), 25%, iar în al doilea vas cu concentrație de 1,5M, s-au adăugat 4ml amoniac (NH_3), 25%.

Din primul vas s-a separat 10ml soluție și s-au adăugat 4,5g glucoză. Soluția s-a filtrat, iar pe hârtia de filtru a apărut o colorație mov, pe care pot fi observate la microscop, particulele de argint - fig.5.24 respectiv fig.5.25.



Fig.5.24. Filtrat obținut prin reducerea cu glucoză; vizualizare la microscop 20x



Fig.5.25. Reducerea cu glucoză

Din al doilea vas, s-au separat tot 10ml de soluție, care s-a tratat de această dată cu formaldehidă ($H_2C=O$). Amestecul s-a supus timp de 30min agitării electromagnetice, cu aparatura din dotarea laboratorului – fig.5.26. De această dată particulele sintetizate au avut dimensiuni foarte mici, constatare făcută la stereomicroscop – fig.5.27. Unul dintre scopurile experimentelor realizate a fost obținerea de aglomerări de argint în formă macroscopică. Un alt element avut în atenție a fost ca, în urma realizării experimentelor, să nu rămână substanțe care ar putea afecta mediul sau care să necesite prelucrări ulterioare pentru remediere.



Fig.5.26. Instalația de agitare inductivă

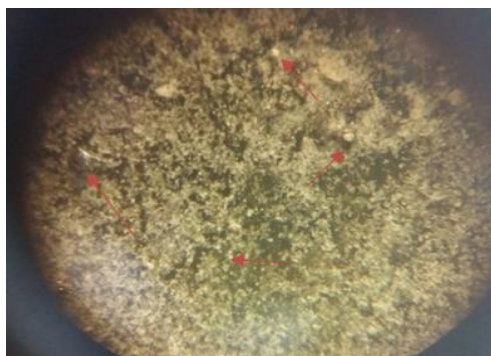


Fig.5.27. Granule de argint sintetizate cu formaldehidă, ordin de mărire 20x

Întreg fluxul tehnologic descris anterior este prezentat în fig.5.28.

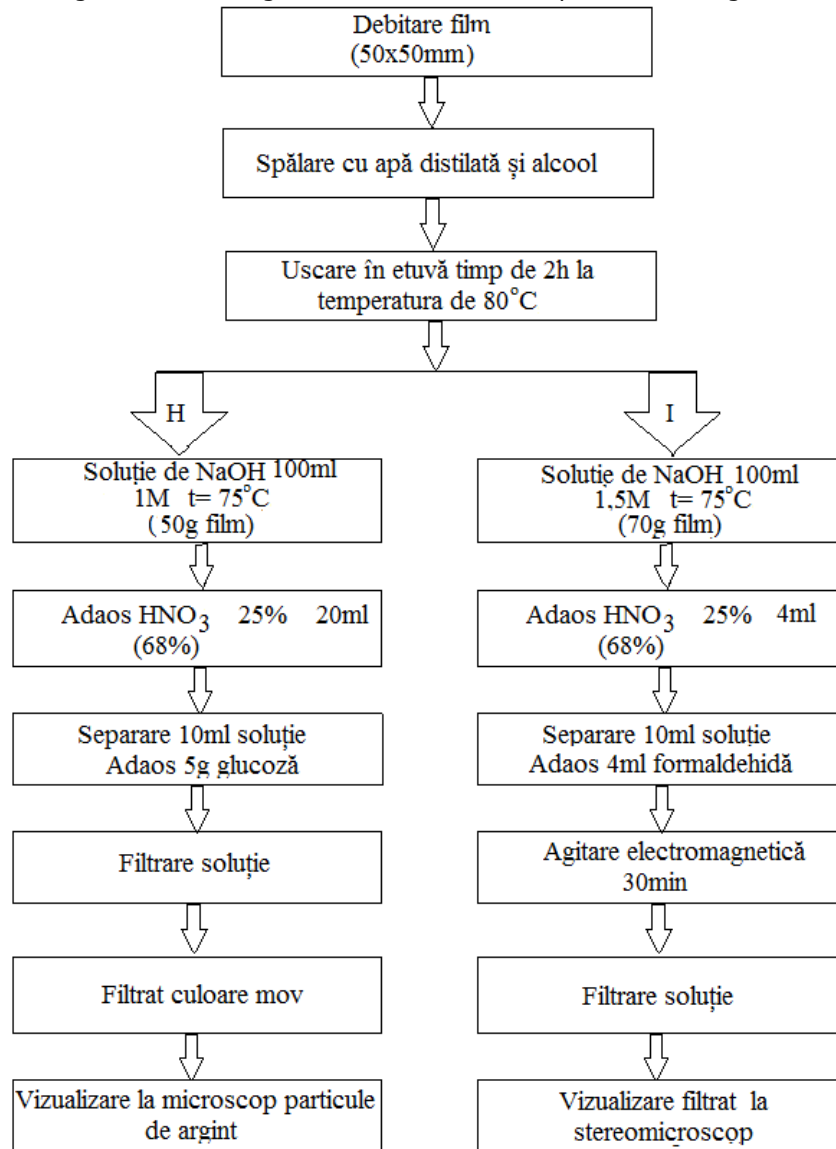


Fig.5.28. Schema proceselor tehnologice H-I

Pe baza ultimelor două experimente realizate se poate concluziona că:

- acestea nu corespund obiectivelor propuse, deci s-a căutat găsirea unor soluții viabile atât din punct de vedere economic cât și ecologic;
- solubilizarea argintului din radiografii în soluții de hidroxid de sodiu duce la formarea suspensiilor coloidale, care sunt greu de decantat sau de filtrat;
- în cazul decantării, soluția îndepărtată are o bazicitate mare, neputând fi dispersată în mediu fără a rezolva această problemă, lucru care duce la creșterea prețului procesului de recuperare.

5.2. Recuperarea argintului din radiografii cu acid azotic (HNO_3)

Metodele hidrometalurgice sunt foarte des utilizate în tehnicile de recuperare din deșeuri care conțin metale prețioase. Unul dintre motivele pentru care aceste metode nu sunt unanim acceptate este că, la fel ca și în cazul leșierii cu hidroxid de sodiu, efluenții rezultați în urma proceselor de recuperare sunt considerați nocivi, necesitând tratamente ulterioare. A apărut astfel ideea de a găsi elementele de rezolvare ale acestor impedimente.

Soluțiile care conțin argintul reacționează cu acidul azotic, dacă concentrațiile acestuia sunt suficient de mari. În urma reacției rezultă azotat de argint și alți compuși chimici, în funcție de tipul soluției, iar în unele cazuri, din acest amestec se poate recupera argintul, fie prin reducere chimică cu unul sau mai mulți agenți reducători, fie prin cementare, metodă folosită și în purificarea argintului.

Pentru experimentările realizate, s-au folosit două tipuri de acid azotic, la grade analitice, 68% și respectiv 65%.

Încă de la primele teste s-a constatat că, și la concentrații ale acidului azotic relativ mici ale soluțiilor, dizolvarea argintului se face într-un timp mult mai scurt și la temperaturi mai mici decât în experimentele utilizând soluție apoasă de NaOH.

Temperatura optimă de lucru s-a situat în jurul valorii de 60°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), caz în care timpul de percolare a peliculei radiografice este sub un minut. Filmul radiografic, la fel ca și în experimentele anterioare, a fost tăiat la dimensiuni de $50 \times 50 \text{mm}^2$, pentru a se evita lipirea lor unul de celălalt și pentru a putea fi mai ușor manevrate în cadrul experimentelor.

5.2.1. Sinteza argintului din filme radiografice cu acetat de sodiu, amoniac, formaldehidă și glucoză (procesele tehnologice K, L₁-L₂)

Primul tip de experimente a vizat reducerea chimică cu acetat de sodiu și formaldehidă. Soluția pentru dizolvarea argintului a conținut 200ml apă și 50ml acid azotic (68%). Creșterea temperaturii peste valorile menționate duce la evaporarea unei părți din soluție, ceea ce face dificil contactul complet al bucăților de film cu lichidul, fiind necesară pe parcurs adăugarea apei distilate, până la refacerea cantității inițiale. Cantitatea de film utilizată în proces a fost de 350g. Valoarea pH-ului a fost determinată cu hârtia indicatoare și a avut valoarea 2. Corectarea acestuia s-a făcut prin introducerea pe rând a 7ml NaOH, 0,1N.

Pentru prepararea unei cantități de 45g acetat de sodiu au fost amestecate 22,5ml HCl cu 22,5ml NaOH și 3ml formaldehidă ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, 37%). Acetatul de sodiu s-a amestecat cu soluția de azotat de argint și după o fierbere de 5 minute, soluția s-a filtrat, ulterior adăugându-se încă 20ml formaldehidă cu aceiași parametri. În final, soluția a fost fiartă până când s-a limpezit - fig.5.29

Prin al doilea tip de experimente s-a intenționat sinteza și recuperarea argintului pe modelul reactivului Tollens. Pentru aceasta 500ml soluție apoasă de acid azotic, 1,5M, în care au fost trecute în soluție 500g radiografii, s-a împărțit în două recipiente. În fiecare dintre acestea s-au adăugat 100ml soluție de amoniac NH_3 , 25%. În primul recipient s-au mai adăugat 10ml formaldehidă, iar în al doilea o soluție de glucoză, 10%, preparată anterior la 67°C . Soluțiile rezultate au fost filtrate, iar filtratul spălat cu apă distilată - fig.5.30. Fluxul simplificat este prezentat în fig.5.31.

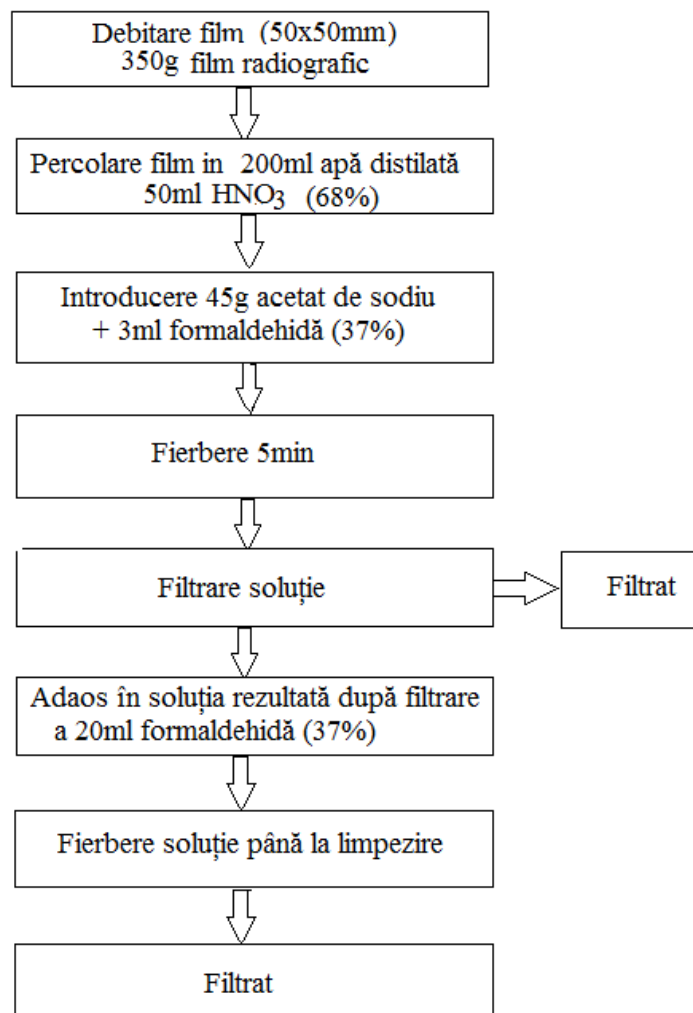


Fig.5.29. Schema procesului tehnologic K

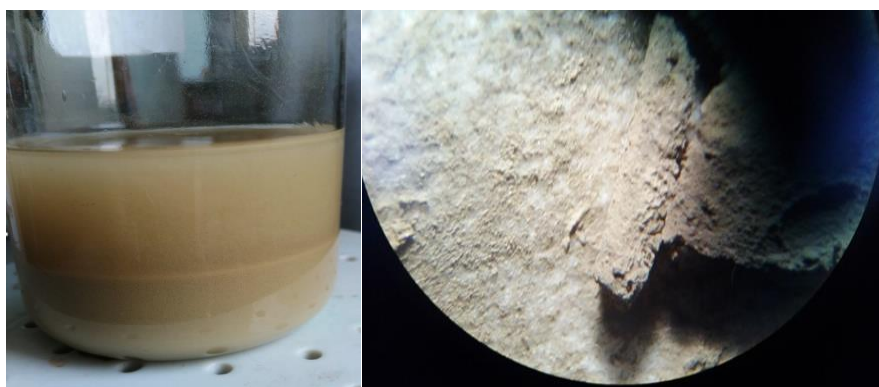
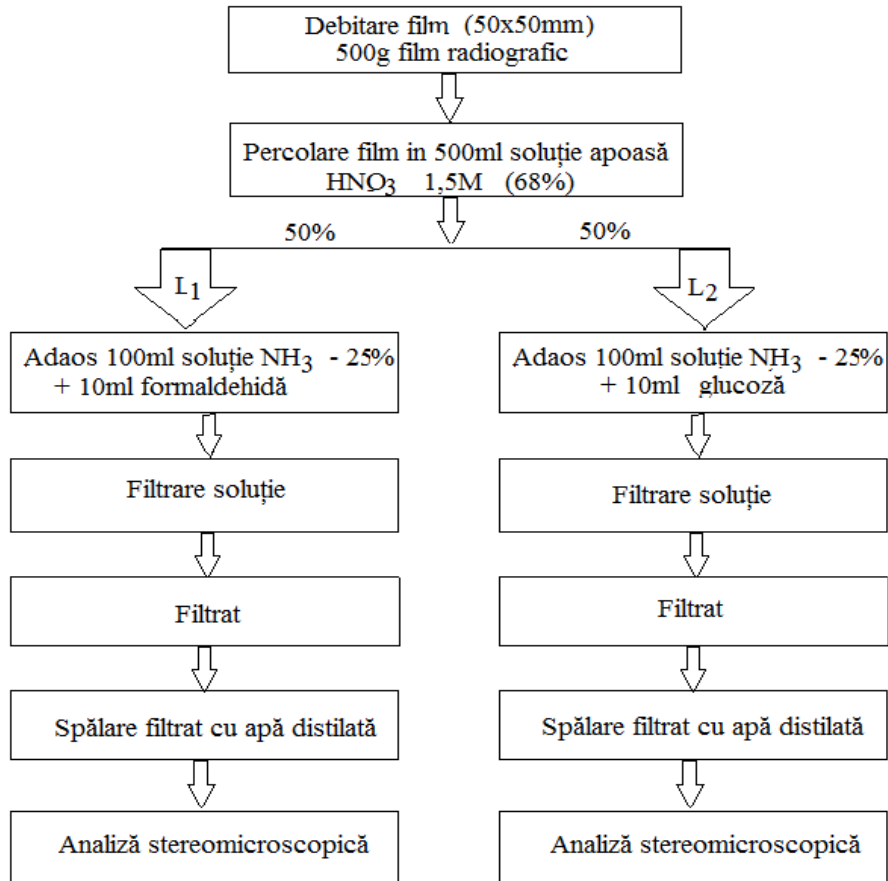


Fig.5.30. Reducere chimică cu formaldehidă

Fig.5.31. Schema proceselor tehnologice L₁-L₂

Deși reacțiile ar fi trebuit să aibă ca rezultat sinteza particulelor de argint, acestea nu au putut fi vizualizate nici la stereomicroscop, cauza probabilă fiind formarea concomitentă a altor complecși, datorati impurităților, pe lângă cei ai argintului, lucru care a împiedicat desfășurarea reacțiilor care au loc când azotatul de argint este pur – fig.5.32.

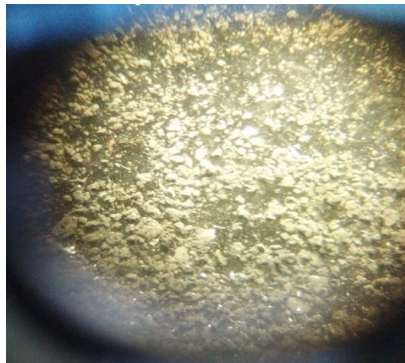
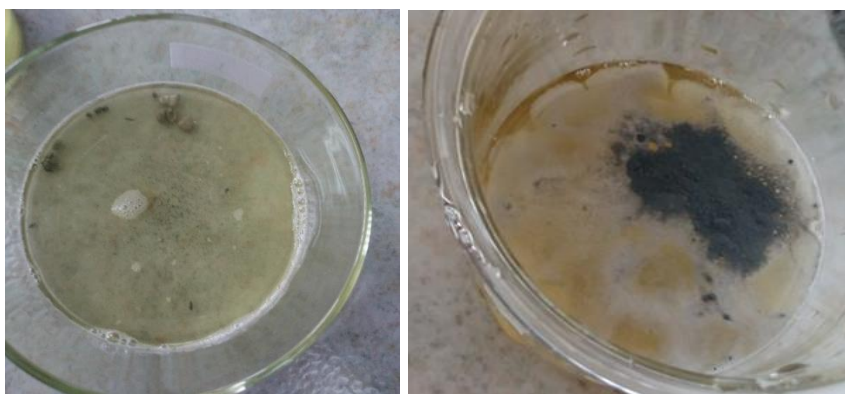


Fig.5.32. Sinteza argintului cu formaldehidă - vizualizare microscopică 20x

5.2.2. Sinteza argintului din filme radiografice prin cementare (procesele tehnologice M, N), cu re folosire de efluenți (procesele tehnologice P, R)

O altă direcție a cercetării a fost cementarea argintului din azotatul de argint, rezultat în urma trecerii în soluție de acid azotic a argintului de pe pelicula radiografică.

Cementarea argintului s-a făcut în trei variante, utilizând Cu, Zn și Fe, în cazul utilizării Zn și Fe, în filtrat nefiind evidențiate particule de argint - fig.5.33 a) și b).



a) b)
Fig.5.33. Cementare cu Zn (a) și Fe (b)

Cementarea Ag/Cu este o difuzie controlată în care acumularea stratului de cement afectează cinetica și structura depunerii, dacă nu se intervine, eventual prin agitare mecanică sau electromagnetică.

Reacția cementării:



Schema din fig.5.34 prezintă principalele etape ale demersului experimental, ele reprezentând punctul de plecare pentru 18 loturi experimentale.

Pentru început s-au preparat 120ml soluție apoasă cu conținut de 20ml acid azotic, 68% concentrație. Cantitatea de film radiografic a fost cântărită, având masa de 26,34g.

După formarea soluției cu conținut de azotat de argint, s-a introdus în aceasta o bucată de cupru, sub formă sârmă, de puritate 99,99% (fig.5.35), cu masa de 0,8g, care a fost lăsată timp de 30min, la un anumit interval de timp (5-6min), fiind agitată mecanic, pentru a facilita îndepărtarea stratului de argint format pe ea. Soluția a devenit verde, datorită faptului că o parte din cuprul a trecut în soluție, formarea azotatului de cupru (II), Cu(NO₃)₂.

După recântărirea cuprului s-a constatat că acesta are 0,6g. Cementul a fost ulterior filtrat și spălat de mai multe ori cu apă curentă până la dispariția culorii verde. Fluxul tehnologic simplificat este prezentat în fig.5.36. Pe hârtia de filtru au putut fi vizualizate particule de argint de diverse dimensiuni.

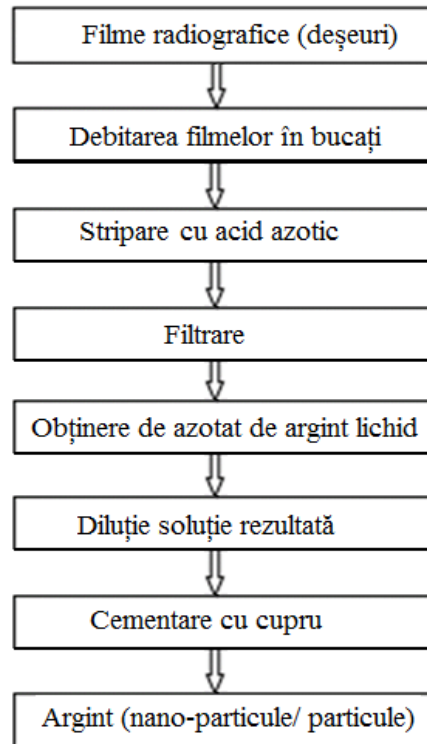


Fig.5.34. Etapele parcurse pentru obținerea Ag prin leșiere cu acid azotic și cementare cu Cu [150]



Fig.5.35. Cementarea argintului cu cupru

S-a pregătit o nouă soluție, de 150ml, 25% HNO_3 (65%), în care a fost percolată o cantitate de 1100g radiografii, temperatura de lucru fiind de 60°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), iar soluția rezultată a fost împărțită în trei vase, în cantități egale:

- Vas 1: 50ml soluție + 50ml apă + 10g Cu
 - Vas 2: 50ml soluție + 100ml apă + 17,36g Cu
 - Vas 3: 50 ml soluție + 200ml apă + 5,4g Cu
- și s-a aplicat același procedeu ca în cazul anterior.

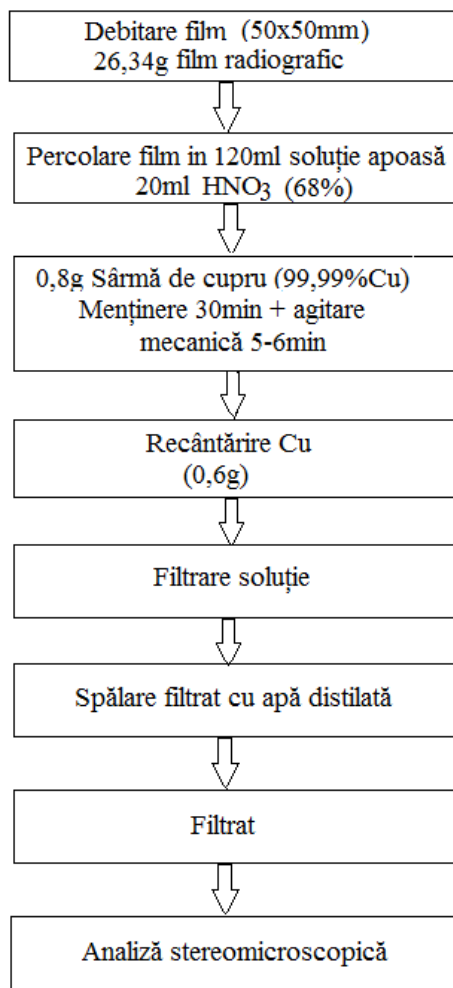


Fig.5.36. Schema procesului tehnologic M

În vasul 1, cu concentrația cea mai mare, cuprul a fost atacat de soluție – fig.5.37.-5.39.



Fig.5.37. Reacția de cimentare cu exces de acid azotic

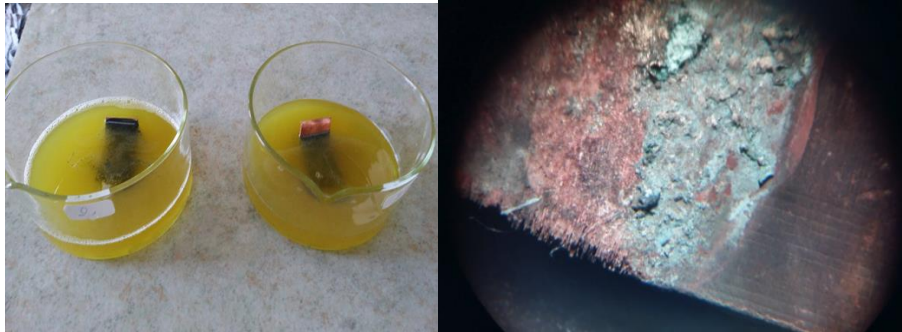


Fig.5.38. Soluția concentrată de azotat de argint și cuprul atacat de soluție

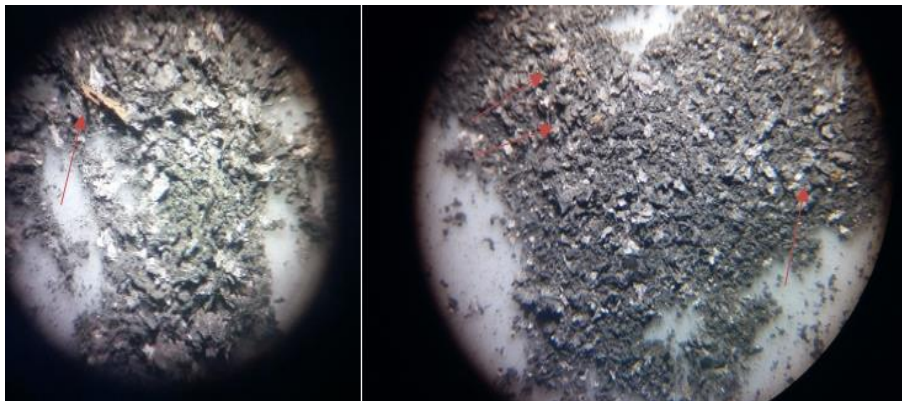


Fig.5.39. Rezultatul cementării din vasul 1, în urma filtrării, cu exces al concentrației de acid azotic

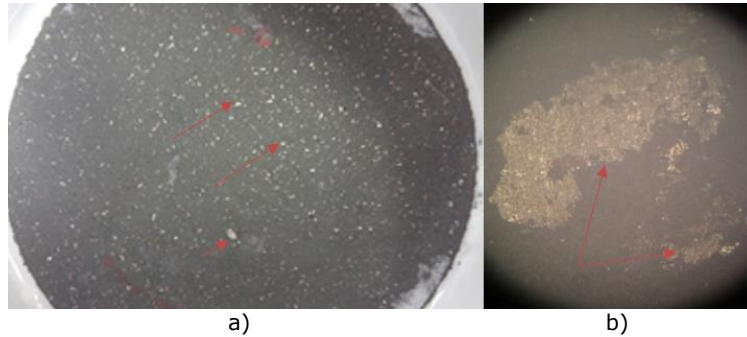
În urma cementării, soluțiile au fost filtrate. În vasul 2 rezultatele au fost bune, dar culoarea soluției indică totuși o concentrație prea mare.

În soluția din vasul 3 a fost reintrodusă placa de Cu, după filtrare și spălare, pentru o nouă cementare, apoi a fost filtrată după 24h, iar filtratul a fost spălat de 4-5 ori cu apă curentă – fig.5.40, respectiv 5.41.



Fig.5.40. Soluția din vasul 3

Fluxul tehnologic parcurs în demersul experimental prezentat anterior, este redat în fig.5.42.



a) b)

Fig.5.41. Filtratul din vasul 3:

a) vizualizare în mărime naturală, b) vizualizare la stereomicroscop, ordin de mărime 20x

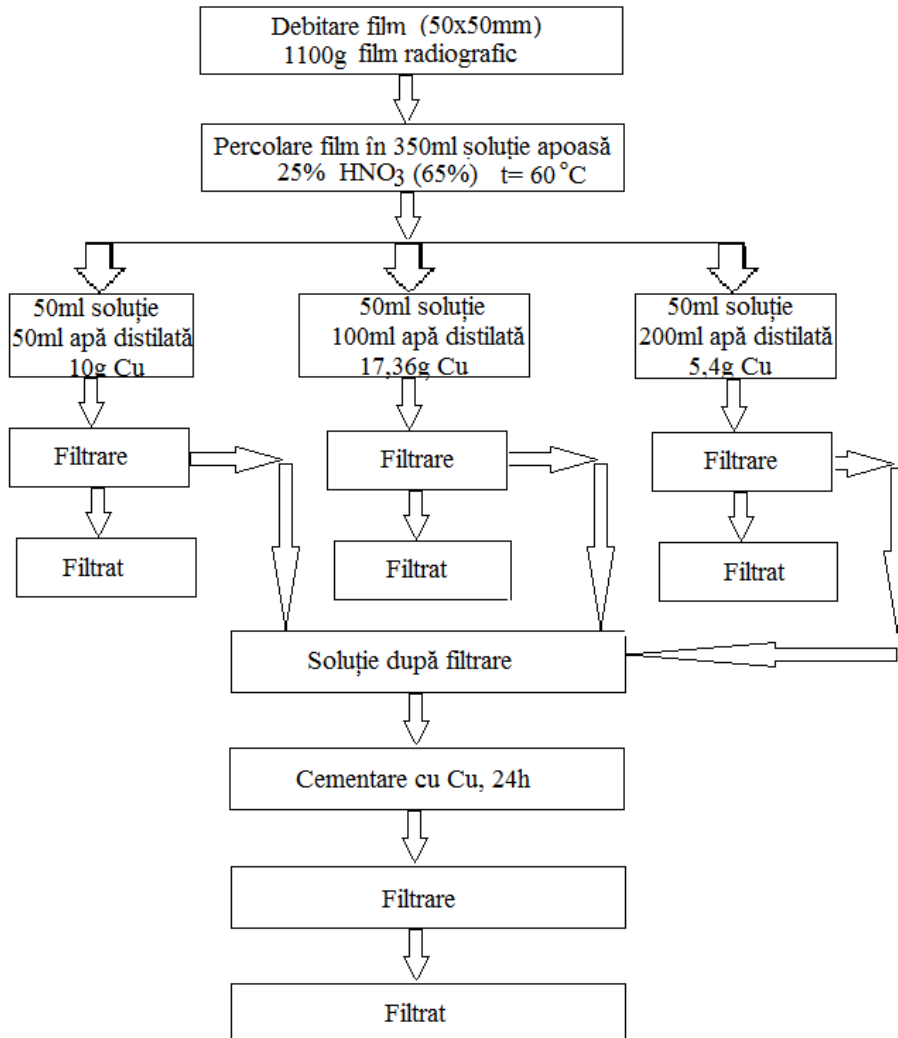


Fig.5.42. Schema procesului tehnologic N

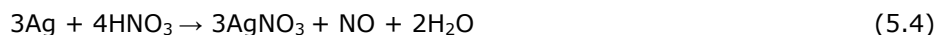
Din cele prezentate mai sus, rezultă în concluzie:

- acidul azotic nereacționat cu argintul din radiografii a reacționat cu cuprul;
- este necesară efectuarea, cel puțin estimativ, a unor calcule chimice calitative și cantitative pentru a determina ce cantitate de radiografii trebuie trecută prin soluție și ce cantitate de cupru corespunde acestui tip de reacție, de înlocuire metalică. Un astfel de exemplu de calcul al necesarului de HNO_3 , a cantității de argint ce poate fi solubilizată, și a necesarului de cupru, este prezentat în ceea ce urmează:

$$V_{\text{S acid azotic}} = 30 \text{ ml}; \rho_{\text{S}} = 1,384 \text{ g/ml}; c\% = 65\%$$

$$m_{\text{S}} = V_{\text{S}} \cdot \rho_{\text{S}} = 30 \text{ ml} \cdot 1,384 \text{ g/ml} = 41,52 \text{ g}$$

$$m_{\text{d}} = m_{\text{S}} \cdot c\% / 100\% = 41,52 \text{ g} \cdot 65 / 100 = 26,98995 \text{ g HNO}_3 \text{ pur}$$



$$3 \cdot 107 \text{ g Ag} \dots\dots\dots 4 \cdot 63 \text{ g HNO}_3 \text{ pur}$$

$$X \text{ g Ag} \dots\dots\dots 26,98995 \text{ g HNO}_3 \text{ pur}$$

$$X = 34,38 \text{ g Ag} \quad (5.5)$$



$$2 \cdot 107 \text{ g Ag} \dots\dots\dots 64 \text{ g Cu}$$

$$34,38 \text{ g Ag} \dots\dots\dots Y \text{ g Cu}$$

$$Y = 10,28 \text{ g Cu necesar} \quad (5.7)$$

Astfel, într-o soluție cu 25ml acid azotic, 65% concentrație, și 300ml apă, pot fi dizolvate 28,917g argint.

Fiecare 64g de cupru pot cementa 2·107g argint, dar cantitatea de argint conținută de radiografii poate fi doar estimată, ea depinzând de factori cum ar fi:

- procesul de dezvoltare;
- gradul de înnegrire;
- tipul de radiografie;
- vechimea radiografiilor.

Calitatea procesului de cementare este influențată semnificativ de concentrația soluției. Astfel, s-a constatat că lipsa unei diluții a determinat trecerea parțială sau totală a metalului utilizat pentru cementare în soluție. A fost necesară, așadar, găsirea unui raport optim al diluției soluției, pentru îmbunătățirea cementării. În scopul de a reduce cantitatea de argint depusă pe substratul de cupru, s-a realizat o agitare manuală. Soluția rezultată a fost din nou filtrată, pe hârtia de filtru putând fi vizualizate particulele de argint.

Determinările realizate în cadrul seriilor experimentale M și N au arătat că factorii de influență asupra procesului de cementare, având ca rezultat obținerea argintului, sunt:

- Temperatura la care are loc trecerea argintului în soluția acidă cu formarea de azotat de argint (nu trebuie depășită temperatura maximă de 97°C – când

are loc o evaporare masivă a soluției lichide, scăzând astfel cantitatea de film ce poate fi procesată) – conform graficului din fig.5.43.

- Concentrația soluției, care nu ar trebui să depășească 30% acid azotic (68%) – din motive tehnologice, economice și ecologice.
- Timpul de cementare, corelat cu gradul de agitare mecanică ce influențează cantitatea de argint depusă pe substratul de cupru.

Radiația luminoasă, care constituie un parametru favorizant, lumina naturală ducând la creșterea cantității de argint depusă pe bucata de cupru, respectiv la baza vasului. Fig.5.43 prezintă dependența dintre timpul de trecere a argintului în soluție în funcție de temperatură la diferite concentrații ale acidului azotic.

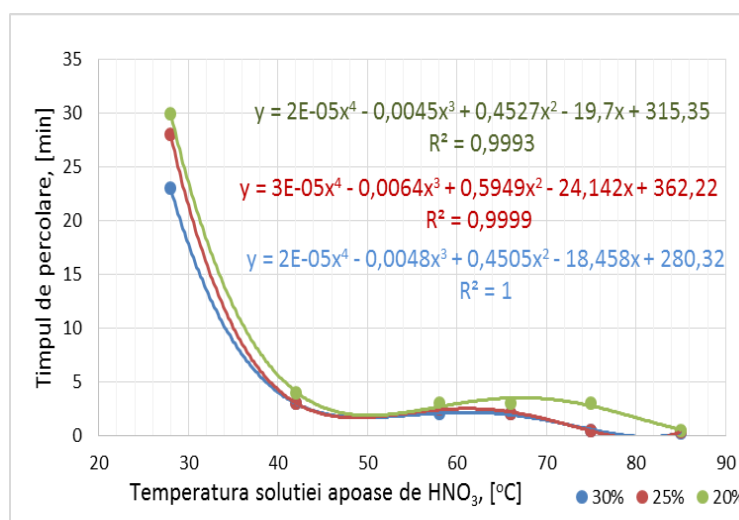


Fig.5.43. Dependenta dintre timpul de percolare și temperatura soluției apoase la diferite concentrații [150]

Din analiza diagramei anterioare se constată că odată cu creșterea temperaturii soluției până la 40°C are loc o scădere intensă a timpului de percolare în intervalul de concentrație analizat, iar la valori mai mari de 40°C (până la temperaturi recomandate tehnologic de 60-70°C), scade semnificativ, nedepășind 3min.

Datele au fost analizate și în programul de calcul Matlab, rezultatele obținute, exprimate grafic și analitic, fiind prezentate în fig.5.44. S-au utilizat aceleași ecuații de corelație folosite în capitolul 4 și anterior, la leșierea cu NaOH, păstrându-se atât forma cât și ordinea lor.

O primă analiză a rezultatelor obținute în programele de calcul Excel și Matlab evidențiază valori similare ale timpului de percolare pentru valori identice ale temperaturii și concentrației soluției pentru ecuațiile de forma 2 și 3 (din Matlab). În schimb, ecuația de forma 1 generează valori mai mari ale timpului de percolare pentru aceleași valori ale parametrilor independenți. Practic această valoare ar putea fi considerată un maxim tehnologic.

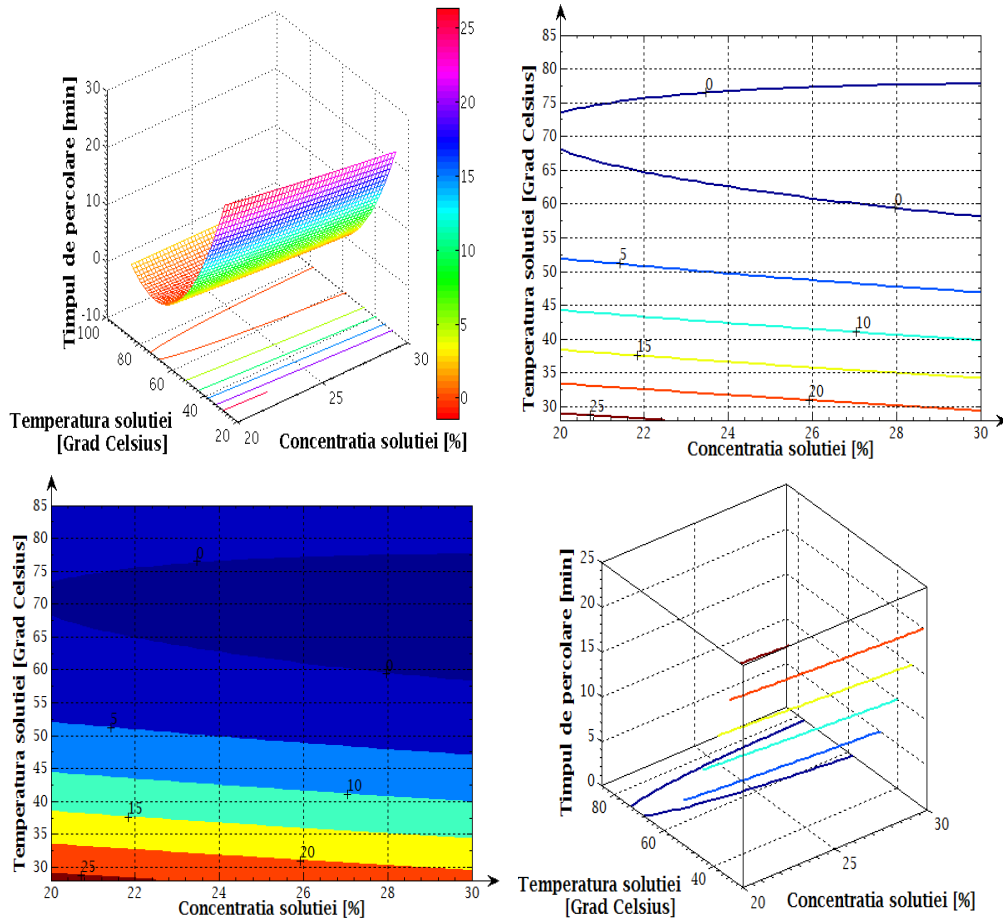


Fig. 5.44.a Dependența timpului de percolare în funcție de temperatura și concentrația soluției

Ecuția 1: $z = a_1 \cdot x^2 + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot x \cdot y + a_4 \cdot x + a_5 \cdot y + a_6$

x = temperatura soluției, [°C];

y = concentrația soluției, [%];

z = timpul de solubilizare, [min];

$R^2 = 0,925510891243089$

Valorile coeficienților ecuației 1 sunt:

$a_1 = 0,00530000000000227$

$a_2 = 0,0144116314044774$

$a_3 = 0,00813172043010746$

$a_4 = -0,957271505376453$

$a_5 = -2,20236748667689$

$a_6 = 89,0916659124866$

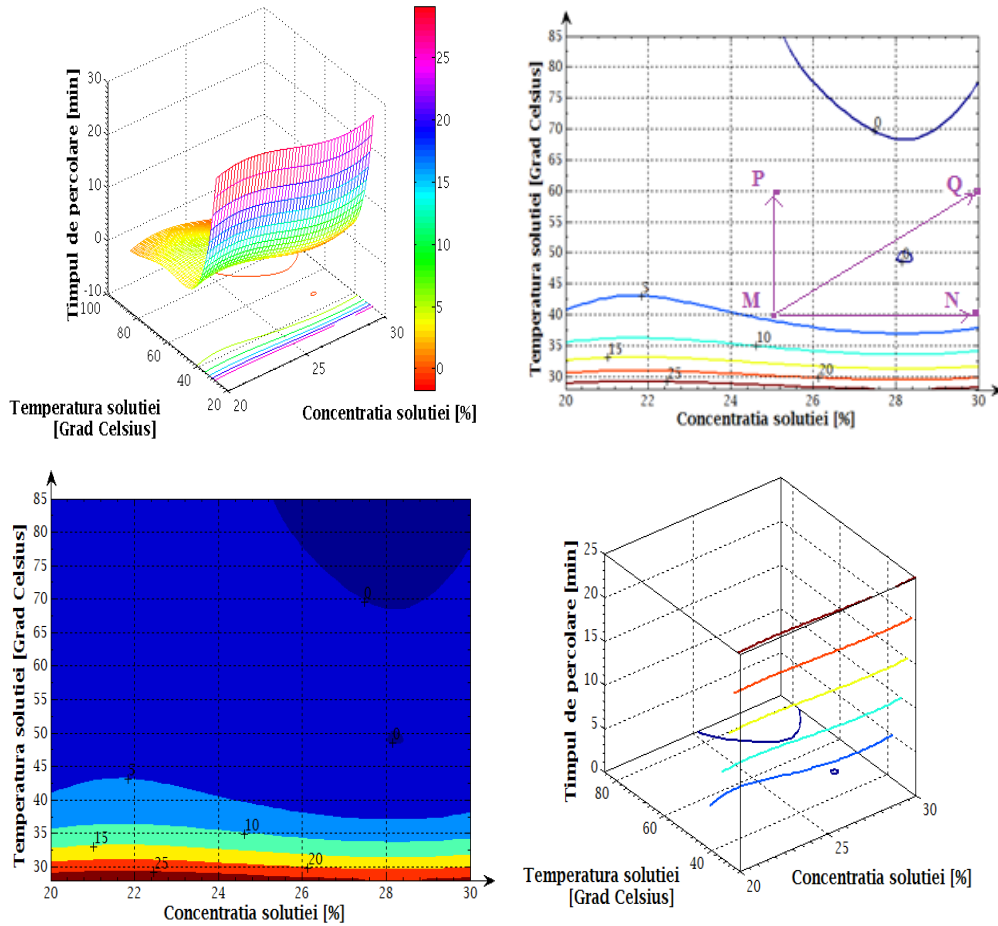


Fig. 5.44.b Dependența timpului de solubilizare în funcție de temperatura și concentrația soluției

Ecuatia 2: $z = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3 + a_5 \cdot y + a_6 \cdot y^2 + a_7 \cdot y^3 + a_8 \cdot y^4 + a_9 \cdot y^5$
 x = temperatura soluției [°C];
 y = concentrația soluției, [%];
 z = timpul de solubilizare, [min];
 $R^2 = 0,994278144591216$

Valorile coeficienților ecuației 2 sunt:

$a_1 = 0$
 $a_2 = 55,1612372949647$
 $a_3 = -2,25032448493101$
 $a_4 = 0,0300749931324137$
 $a_5 = -33,2510739327180$
 $a_6 = 0,981651625265093$
 $a_7 = -0,0141568884366490$
 $a_8 = 9,98080897601944e-05$
 $a_9 = -2,75918601483951e-07$

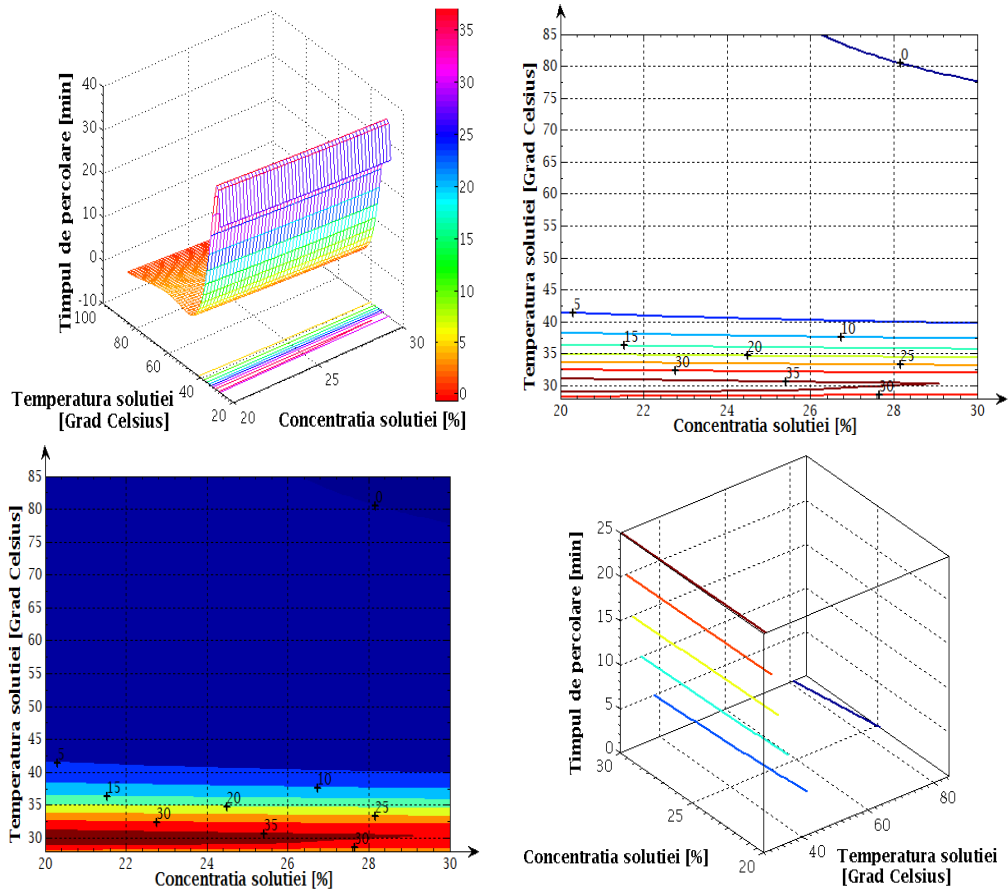


Fig. 5.44.c Dependența timpului de solubilizare în funcție de temperatura și concentrația soluției

Ecuția 3:

$$z = a_1 + a_2 \cdot \log x + a_3 \cdot (\log x)^2 + a_4 \cdot (\log x)^3 + \frac{a_5}{y} + \frac{a_6}{y^2} + \frac{a_7}{y^3} + \frac{a_8}{y^4} + \frac{a_9}{y^5}$$

x = temperatura soluției [°C];

y = concentrația soluției, [%];

z = timpul de solubilizare, [min];

$$R^2 = 0,994278144591216$$

Valorile coeficienților ecuației 3 sunt:

$$a_1 = 0$$

$$a_2 = 248,190079476364$$

$$a_3 = -79,7994268259153$$

$$a_4 = 8,36403167644906$$

$$a_5 = -75418,1010934079$$

$$a_6 = 8641447,12855771$$

$$a_7 = -469922344,265038$$

$$a_8 = 12127807655,3608$$

$$a_9 = -118357506866,245$$

O analiză analogică celei realizate pentru leșierea cu NaOH (fig.5.13.a), prezentată în fig.5.44.b, evidențiază următoarele aspecte:

- la o concentrație a soluției de 25% și o temperatură de lucru de 40°C (punctul M), timpul de percolare este de aproximativ 5min;
- o creștere a concentrației soluției la 30%, la aceeași temperatură (punctul N) duce la o scădere a timpului nesemnificativ - cu circa 20 secunde față de cazul anterior;
- o creștere a temperaturii de lucru la valori de 60°C , pentru concentrații ale soluției de 25% (punctul P), conduce la reducerea timpului necesar stripării sub 1,5min;
- creșterea concomitentă atât a concentrației soluției (la 30%) cât și a temperaturii de lucru (la 60°C) - punctul Q, duce la reducerea timpului sub 1min.

Cunoașterea ecuațiilor de corelație dublă, cunoscând valorile pentru temperatura soluției și concentrația acesteia permite estimarea valorilor parametrului dependent (în cazul de față a timpului de percolare), aspect util în cercetare, dar și în practica industrială, având ca scop eficientizarea procesului de reciclare, cu implicații economice.

Pentru re folosirea soluției reziduale, s-a efectuat o altă serie de experimentări. Spre exemplu s-a preparat o soluție cu conținut: 60ml HNO_3 și 700ml soluție reziduală. În aceasta s-a trecut în soluție argintul de pe 1000g film radiografic - conform fluxului tehnologic prezentat în fig.5.45.

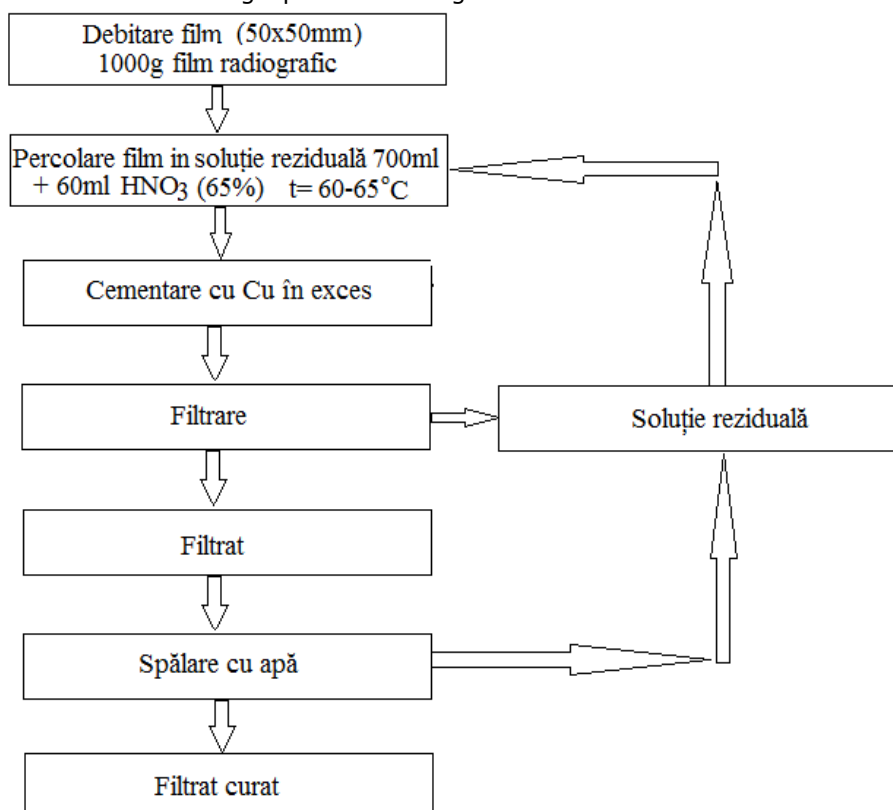


Fig.5.45. Schema procesului tehnologic P

Cementarea s-a făcut cu o bucată de Cu cilindrică, cu masa de 14g – fig.5.46.



Fig.5.46. Bucata de Cu utilizată cu un strat de Ag deja depus

S-au realizat 7 cementări, pe aceeași soluție. La început s-au obținut grăunți de Ag de dimensiuni foarte mici, apoi particule sferice mici și cement, pentru ca în ultimele cementări să se obțină granule mari plate. Aspecte privind forma particulelor de argint obținut sunt prezentate în fig.5.47-5.50.

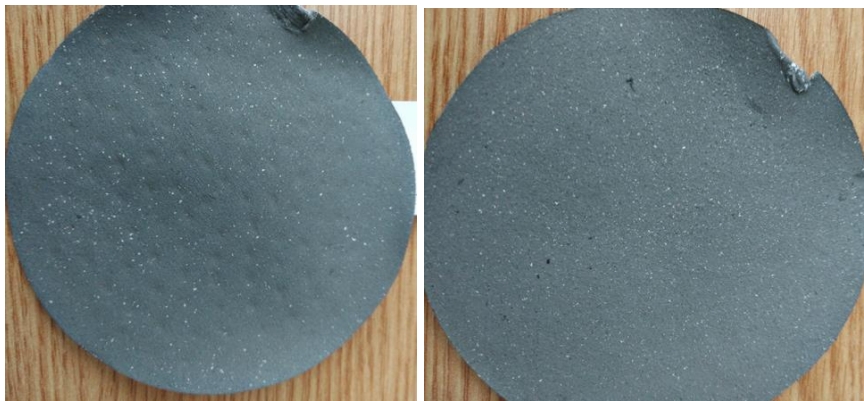


Fig.5.47. Filtratele obținute după cementările 1 și 2

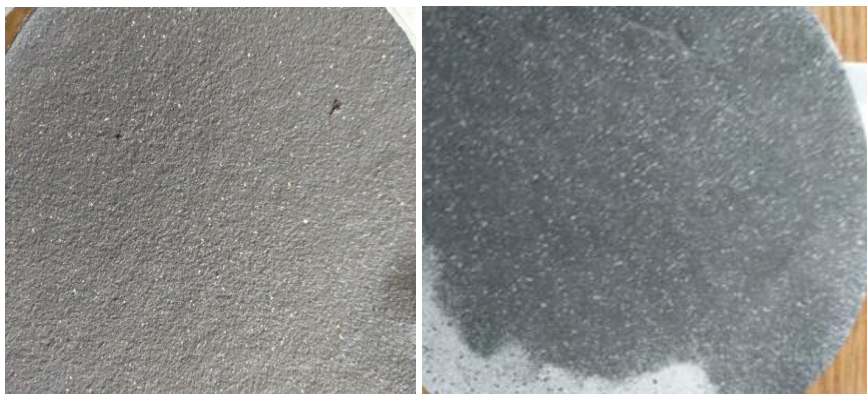


Fig.5.48. Filtratele obținute după cementările 3 și 4



Fig.5.49. Filtratele obținute după cementările 5 și 6

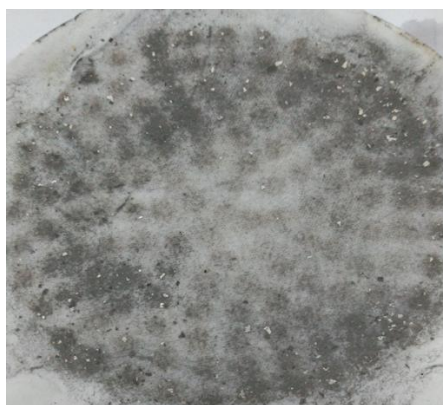


Fig.5.50. Filtratul obținut după cementarea 7, caz în care granulele sunt de dimensiuni mai mari, cu formă preponderent plată

Noua soluție reziduală a fost din nou amestecată cu acid azotic și s-a trecut la un nou proces de dizolvare a argintului. Soluția a fost împărțită în două vase.

Soluția din vasul 1 a fost filtrată succesiv, după mai multe cementări – fig.5.51 respectiv 5.52.

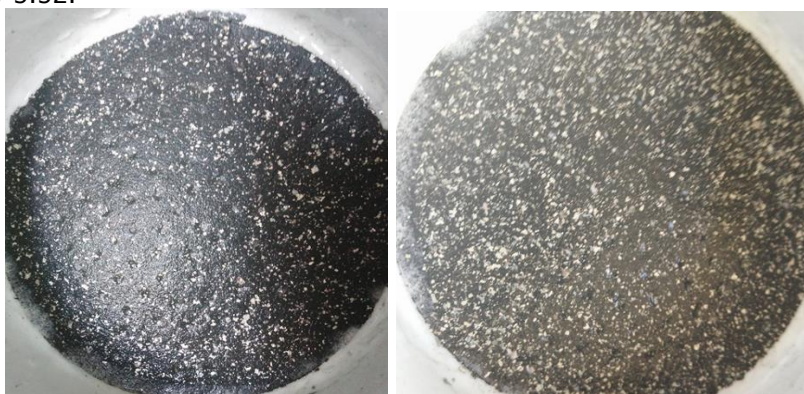


Fig.5.51. Argintul depus pe hârtia de filtru după cementări succesive



Fig.5.52. Comparație între dimensiunile particulelor în funcție de etapa cementării

Soluția din vasul 2 a fost lăsată, după 3 filtrări, cu bucata de Cu în ea pentru 48h, în vederea observării formării straturilor de cement.

După cele 48 de ore, în care nu s-a efectuat nici un fel de agitare a soluției, se poate observa formarea straturilor de argint cementat – fig.5.53.

După îndepărtarea soluției, care a fost ulterior refolosită, a rămas un strat de cement format din argint oxidat și argint metalic. Acest amestec a fost spălat cu apă distilată, de mai multe ori, până când apa a rămas curată după filtrare și a fost vizualizat la stereomicroscop.



Fig.5.53. Formarea argintului atât sub formă de nanoparticule (cement) cât și sub formă de foiță de argint

Similar analizei spectrometrice pentru reziduul obținut prin leșierea cu NaOH, s-a efectuat o analiză complexă EDX/ SEM pentru particulele de argint obținute în experimentul anterior. În fig.5.54 este prezentată analiza EDX a cementului de argint – cu puritate foarte ridicată (compoziția completă este prezentată în Anexa 3), respectiv vizualizarea la microscopul electronic de baleiaj a cementului – fig.5.55. Se observă, în cazul înlocuirii metalice cu cupru, aspectul dendritic al argintului obținut prin cementare. Alte imagini sunt prezentate, de asemenea, în Anexa 3.

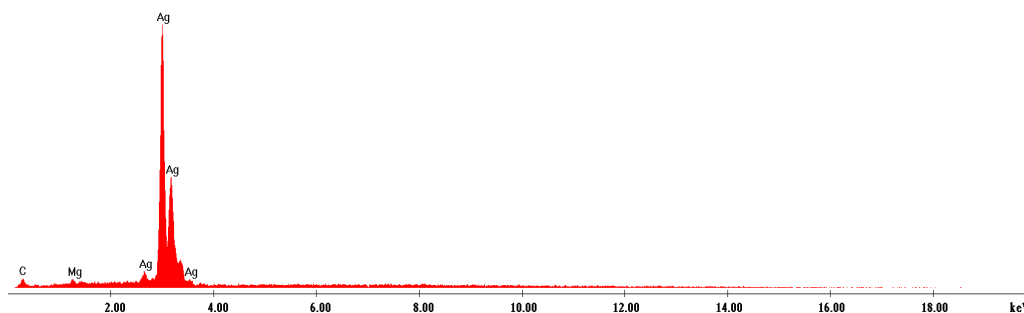


Fig.5.54. Analiza EDAX a particulei cu Ag

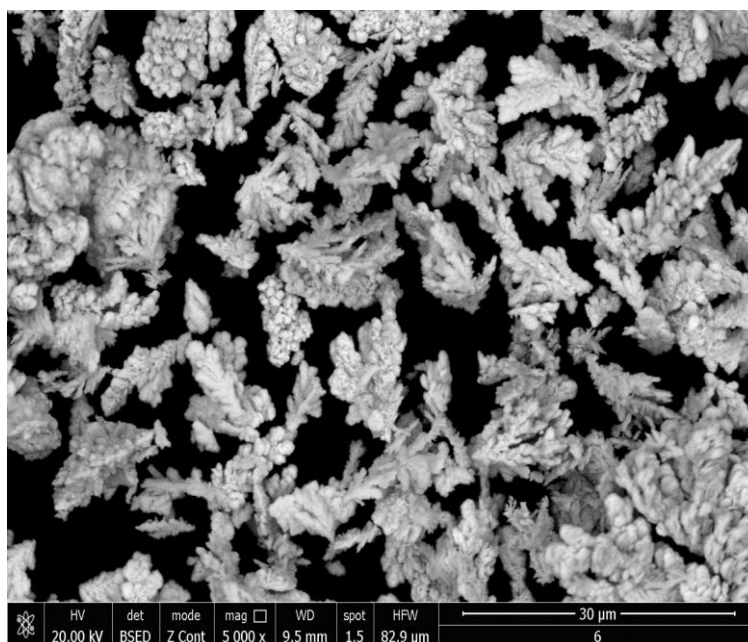


Fig.5.55. Vizualizarea particulei de argint prin analiză SEM (ordin de mărire 5000x)

Hârtia de filtru cu conținutul de argint a fost trimisă unui laborator de analize (Ploiești), rezultatele confirmând o puritate deosebit de bună a argintului. Impuritățile care apar în cantități foarte mici, se datorează apei curente folosite în cadrul experimentelor, din considerente economice.

Proba trimisă la laborator: hârtie de filtru cu substanță solidă depusă.

$m_{\text{inițială a filtrului}} = 0,547\text{g}$

$$m_{\text{finală filtru + substanță solidă}} = 1,3028\text{g}$$

$$m_{\text{substanță solidă}} = 1,3028\text{g} - 0,547\text{g} = 0,7558\text{g}$$

Proba a fost mineralizată cu 10ml acid azotic concentrat, în autoclavă (120°C și aprox. 1 bar), timp de 50min. După răcire proba a fost filtrată, trecută cantitativ într-un balon cotat și adus la 50ml cu apă distilată.

Analizele au fost realizate prin tehnica ICP-OES, conform SR ISO 11885, fiind prezentate în tab.5.1. Datele confirmă faptul că în urma procesului de cementare, puritatea argintului obținut este de peste 92%.

Tab.5.1. Analiza de laborator a probei

Nr. crt.	Parametru	Citire [mg/l]	Volum probă [ml]	Cantitate [g]	Concentrație [mg/kg]
1	Argint	13940	50	0,7558	922201,6
2	Calciu	7,48	50	0,7558	494,8
3	Cupru	2,7	50	0,7558	178,6
4	Sodiu	2,46	50	0,7558	162,7
5	Magneziu	1,3	50	0,7558	86,0
6	Fier	2,09	50	0,7558	138,3
7	Zinc	0,74	50	0,7558	49,0
8	Aluminiu	0,6	50	0,7558	39,7
9	Crom	0,37	50	0,7558	24,5
10	Potasiu	0,77	50	0,7558	50,9
Total		13958,1 (99,87%)			923428,1 (99,87%)

Aspecte privind argintul și cementul obținute după îndepărtarea lichidului și vizualizarea la stereomicroscop sunt prezentate în fig.5.56-5.57.

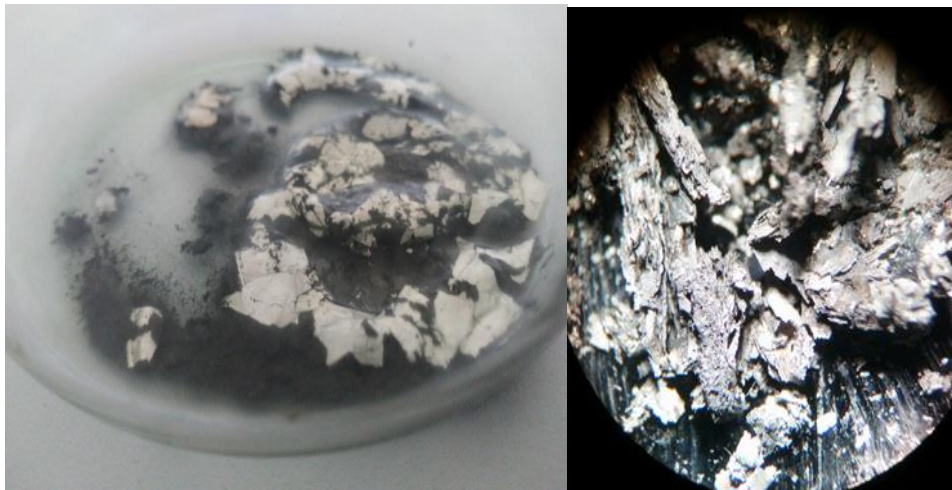


Fig.5.56. Argintul și cementul după îndepărtarea lichidului și vizualizarea la stereomicroscop (10x)

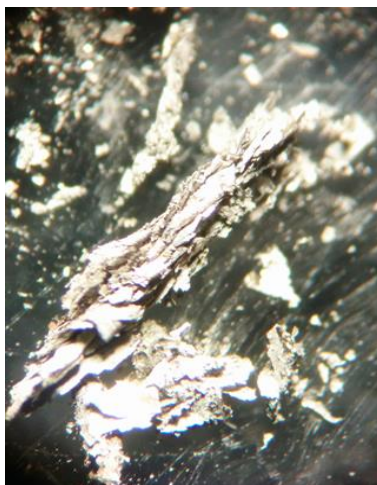


Fig.5.57. Argint cu aspect dendritic (20x)

O parte din hârtiile de filtru au fost duse la un centru abilitat pentru a se obține argintul în formă aglomerată. După prelucrarea termică prin metode specifice, s-a obținut o bucată de argint de 1,03g, rezultată din 3 filtrate – fig.5.58.



Fig. 5.58. Bucata de argint

Pentru a definitiva o tehnologie care să poată fi implementată în practica industrială, am urmărit fluxul tehnologic P (prezentat anterior în fig.5.45), la care au fost aduse câteva îmbunătățiri, în vederea obținerii argintului metallic:

- reducerea temperaturii de lucru la maxim 55-65°C;
- utilizarea unui vas de dimensiuni mai mari care să permită debitarea filmului radiografic la dimensiuni mai mari, cu consecințe pozitive în diminuarea duratei întregului flux de reciclare, putându-se procesa cantități mai mari de film;
- topirea filtratelor obținute prin procesul descris conform fluxului R prezentat în fig.5.59, în prezența boraxului.

În urma parcurgerii integrale a fluxului R, a fost obținută o cantitate de 7,35g Ag - fig.5.60.

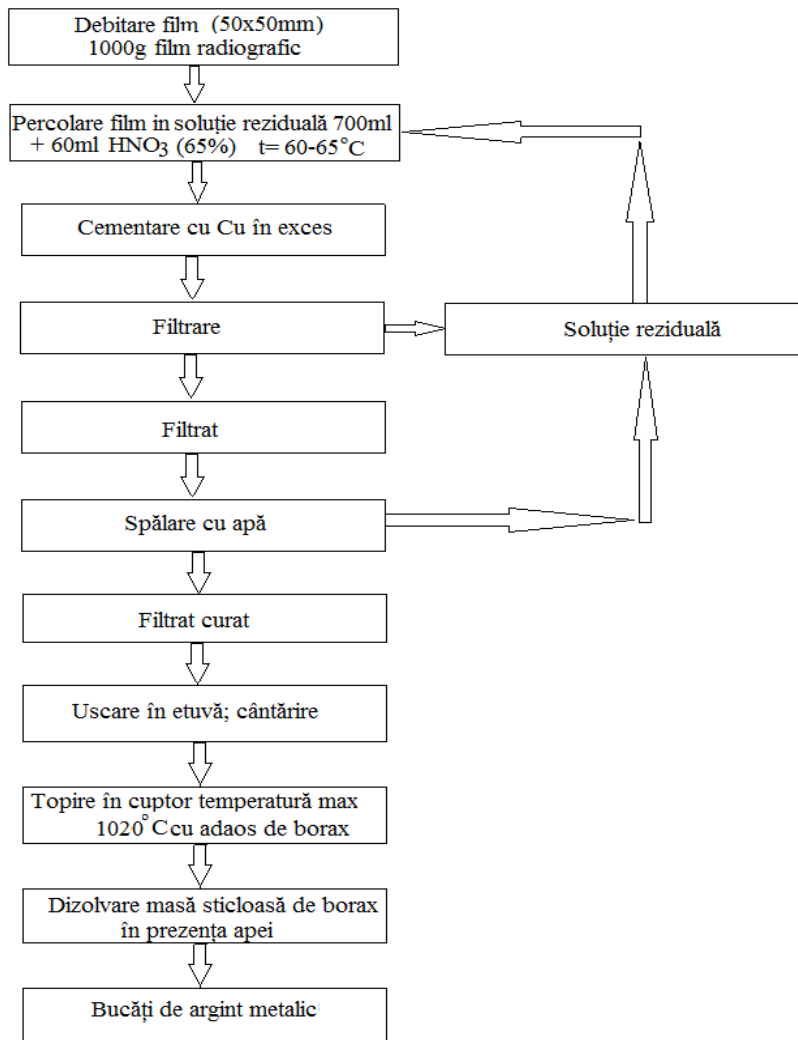


Fig.5.59. Schema procesului tehnologic R



Fig.5.60. Creuzet cu sticla de borax și argintul rezultat

5.2.3. Recuperarea cuprului din soluție reziduală prin electroliză

Electroliza reprezintă o metodă clasică de recuperare a unor metale din soluții apoase ale sărurilor, prin utilizarea a doi electrozi (anod, respectiv catod).

În vederea recuperării cuprului din soluția reziduală s-a folosit procesul de electroliză, utilizându-se o instalație de generare a unui curent continuu – fig.5.61.



Fig.5.61. Instalația de electroliză utilizată la experimente

- S-au realizat două serii de experimentări, anodul fiind în fiecare caz din grafit:
- catod din grafit (fig.5.62a), cu dimensiunea de $\text{Ø}5,1\text{mm}$ și lungime de 58mm. Intensitatea curentului continuu generat de sursă a fost de 100mA, pentru a se asigura o puritate mai mare a cuprului depus. Durata procesului de electroliză a variat în intervalul 15-90min;
 - catod din cupru (fig.5.62b), cu dimensiunea de $30 \times 40\text{mm}^2$. Și în acest caz intensitatea curentului a fost de 100mA iar durata procesului de electroliză de 15-90min.

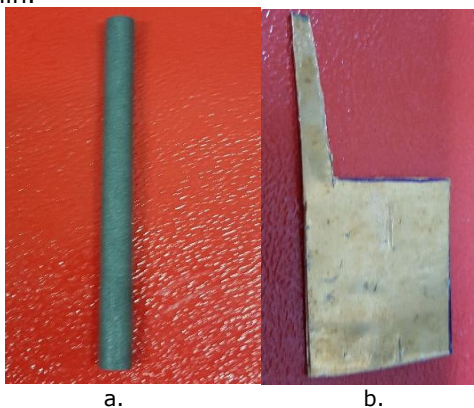


Fig.5.62 Catozii utilizați la electroliza soluției: a-grafit; b-cupru

Pentru prima parte a experimentărilor, determinările cantitative efectuate asupra catodului din grafit, determinări efectuate din 15 în 15min, sunt prezentate în tabelul 5.2. și sub formă grafică în fig.5.63.

Tabelul 5.2. Determinări cantitative ale electrolizei cu catod de grafit

	Inițial	15min	30min	45min	60min	75min	90min
Greutate catod grafit, [g]	3,43	3,6	3,64	3,68	3,7	3,71	3,72
Depunere acumulată pe catod, [g]	0	0,17	0,21	0,25	0,27	0,28	0,29

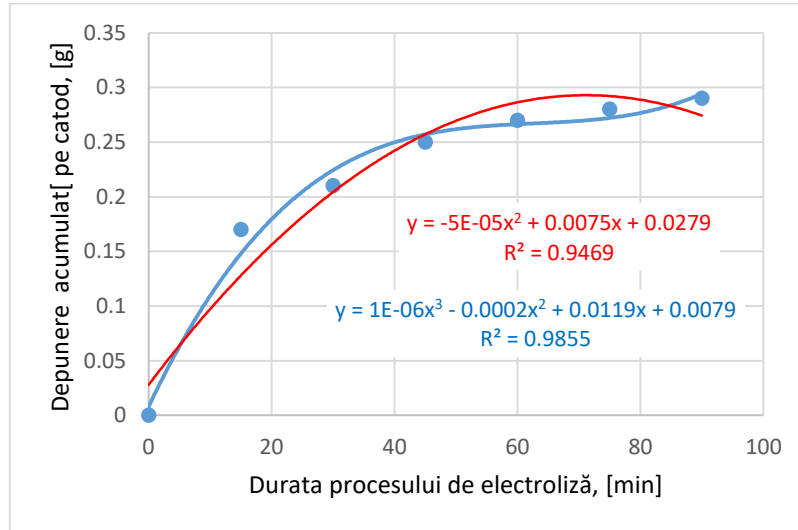


Fig.5.63. Evoluția cantității de material depusă pe catodul de grafit

Pe parcursul derulării procesului de electroliză – fig.5.64, s-a sesizat modificarea culorii catodului pe care inițial s-au depus particule de cupru pentru ca ulterior, odată cu creșterea timpului de electroliză, culoarea electrodului a devenit mai închisă, dovadă că a început și depunerea de argint rezidual rămas în soluție – fig.5.65.



Fig.5.64. Instalația de electroliză prevăzută cu electrozi din grafit (catod respectiv anod)

Din analiza datelor experimentale rezultă o creștere mai accentuată a cantității de cupru depusă pe catod până la un timp de electroliză de maxim 45min după care cantitatea depusă se diminuează. După filtrarea soluției reziduale, a rezultat o cantitate de 0,09g Ag cementat/100ml soluție reziduală.

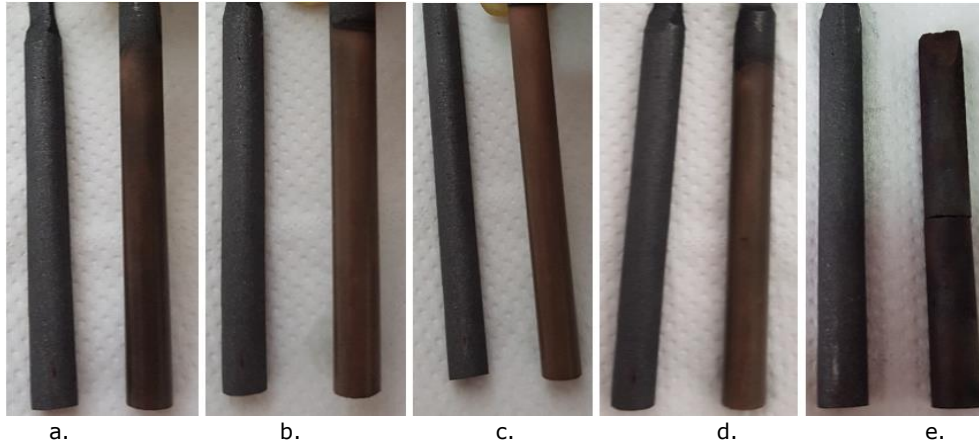


Fig.5.65. Comparație între catodul inițial și cei utilizați în experimentări la diferite intervale de timp: a-15min; b-30min; c-45min; d-60min; e-90min

Din analiza datelor experimentale rezultă o creștere mai accentuată a cantității de cupru depusă pe catod până la un timp de electroliză de maxim 45min după care cantitatea depusă se diminuează. După filtrarea soluției reziduale, a rezultat o cantitate de 0,09g Ag cementat/100ml soluție reziduală.

A doua parte a experimentărilor a constat în utilizarea catodului din cupru, demersul experimental urmând aceleași etape. Determinările cantitative sunt prezentate tabelar în tabelul 5.3. și grafic, în fig.5.66.

Tabelul 5.3. Determinări cantitative ale electrolizei cu catod din cupru

	Inițial	15min	30min	45min	60min	75min	90min
Greutate catod cupru, [g]	3,43	3,6	3,64	3,68	3,7	3,71	3,72
Depunere acumulată pe catod, [g]	0	0,17	0,21	0,25	0,27	0,28	0,29

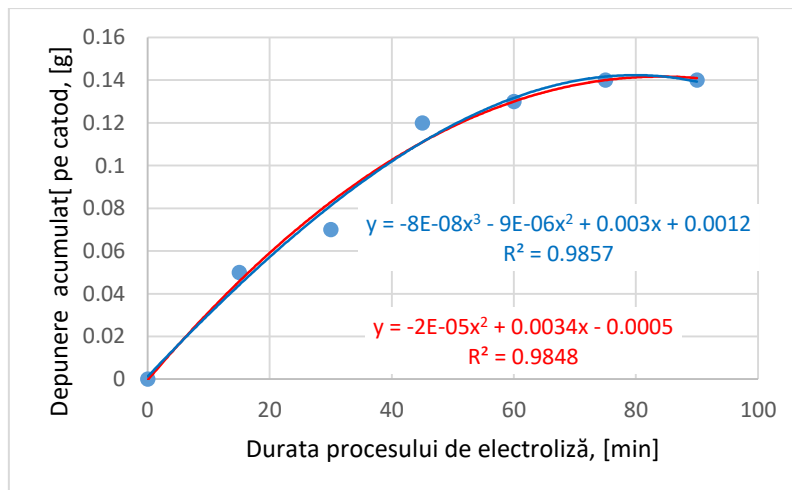


Fig.5.66. Evoluția cantității de material depusă pe catodul din cupru

La fel ca și în cazul anterior, analiza datelor experimentale arată o depunere de cupru; dar aceasta este mai puțin intensă decât în cazul utilizării catodului din grafit. Și în acest caz sunt preferate intervale de timp de maxim 45min pentru procesul de electroliză, perioade mai mari nefiind justificate din punct de vedere al consumurilor energetice raportate la cantitățile specifice recuperate.

Aspecte din timpul experimentelor sunt prezentate în fig.5.67. Analog experimentelor anterioare, s-a filtrat soluția reziduală, rezultând o cantitate de 0,07g cement de Ag/100ml soluție.



Fig.5.67. Aspecte privind depunerea de materiale pe catodul din Cu și cantitatea de Ag cementată în electrolizor

S-a dorit recuperarea unei părți cât mai mari din cuprul din soluția reziduală, fără însă a avea ca scop recuperarea integrală a acestuia, deoarece electrolitul va fi utilizat în procesul de recuperare a argintului, respectiv pentru striparea argintului de pe filmele radiografice.

5.3. Concluzii privind recuperarea argintului din filmele radiografice

În urma experimentărilor efectuate în scopul recuperării argintului din componența filmelor radiografice dezvoltate prin leșiere cu NaOH au rezultat următoarele concluzii:

- Procesul cuprinde o serie de etape care trebuie respectate astfel încât să poată fi recuperat cel puțin parțial argintul depus pe filmul radiografic dezvoltat.
- Durata procesului este relativ mare, ceea ce în practica industrială ar conduce la o eficiență economică mai redusă.

- Eliminarea necesității spălării rezidului rezultat (cu cantități relativ mari de apă distilată, pentru eliminarea cristalelor de sodă pe argintul recuperat). Se evită astfel o poluare a mediului prin evacuarea reziduurilor lichide rezultate din procesul de spălare.

- În ceea ce privește leșierea filmelor radiografice în soluții apoase de NaOH, se recomandă următorii parametri de proces: concentrația de soluție apoasă de NaOH 1,5 M, interval de proces de 80-90°C.

- În urma numeroaselor experimente de laborator, s-a ajuns la o variantă tehnologică simplificată (schema tehnologică B-E), care a permis obținerea unor rezultate palpabile (bucăți de argint).

În urma studiului efectuat cu scopul obținerii argintului de pe filmele radiografice expuse utilizând acid azotic, rezultă următoarele concluzii:

- Cantitatea de apă distilată trebuie completată în permanență în soluția apoasă în care se face striparea, până la valorile inițiale (scăderea volumului de lichid având loc datorită evaporării și respectiv pierderea unei cantități de lichid pe peliculele de film tratate) [151].

- Temperatura optimă de stripare este de 55-65°C, ceea ce duce la un timp de percolare a filmelor radiografice de cca. 30s .

- Concentrația de acid azotic optimă în soluția apoasă este de 20% (valori mai mari ducând la creșterea prețului de cost al procesului, iar valori mai mici la creșterea timpului de stripare a argintului din emulsia radiografică, respectiv scăderea randamentului procesului).

- Necesitatea agitării soluției de azotat de argint în care este deja imersat cuprul pentru cementare, în vederea evitării depunerii unui strat gros de argint pe cupru.

- Raportul optim de diluție recomandat înainte de cementare este de 1:1.

- La început stratul de cement conține particule mici, cu o rată mare de cementare, depinzând de factori cum sunt: concentrația inițială a soluției, temperatura și turbulența.

- Pe măsură ce stratul de cement crește, viteza de cementare descrește.

- Rata de agitare (de turbulență) influențează mai mult cementarea decât forma suprafeței de cupru.

- Eficiența cementării crește, dacă se îndepărtează (mecanic) stratul de argint deus pe cupru.

- Printr-o agitare suficient de mare poate fi îndepărtat stratul de argint, favorizându-se viteza de cementare.

- Forma și dimensiunile particulelor de argint obținute diferă în cazul fiecărei etape de cementare, la început particulele fiind de dimensiuni mai mici, ulterior acestea crescând și putând fi vizualitate cu ochiul liber.

- Ideea refolosirii perpetue a soluțiilor în procesele următoare, fără ca acestea să fie dispersate în mediu, fac din această nouă metodă o posibilitate de aplicare la scară largă pentru recuperarea argintului din radiografii, găsindu-se rezolvarea uneia dintre principalele deficiențe ale metodelor hidrometalurgice.

- Când concentrația de cupru în soluție ajunge la o concentrație prea mare, poate fi supusă unui proces de electroliză, cu anod de cupru, metodă clasică de recuperare și rafinare a cuprului. Ținând seama de faptul că acest lucru se întâmplă după un număr mare de reutilizări, iar cantitățile de soluție nu sunt mari, deoarece se evaporă, costurile acestui proces de remediere sunt mici.

- Puritatea dovedită de rezultatele analizelor de laborator arată că recuperarea argintului prin cementare este o metodă viabilă de recuperare a acestuia din radiografii.

6. SISTEM DE GESTIUNE INFORMATICĂ A FILMELOR RADIOGRAFICE

6.1. Date inițiale privind gestionarea filmelor radiografice

Implementarea unui program de digitalizare și de organizare a înregistrărilor unui spital, împreună cu instalarea unui sistem dinamic și amplu de regăsire a informațiilor, ar trebui să reprezinte o prioritate pentru orice cabinet medical/unitate spitalicească, pentru a îmbunătății serviciile din domeniul medical. Externalizarea acestor servicii este o soluție fezabilă pe viitor. O funcționare eficientă a unui spital necesită o generare, prelucrare/procesare, manipulare, transmitere și respectiv stocare în timp util a volumului datelor de intrare și ieșire.

Înregistrările unui spital abundă și în depozitarea numărului mare de radiografii, electrocardiograme, computer tomografe și a altor materiale scanate. Transformarea acestor materiale în format digital este o sarcină complicată și trebuie să fie realizată într-o manieră profesională. Pașii de bază pentru o recuperare cât mai eficientă, îi reprezintă aranjarea materialelor și pregătirea lor pentru scanare, editarea imaginilor scanate, precum și indexarea lor. În acest scop, digitalizarea acestor înregistrări nu este înrudită cu simpla scanare sau multiplicare electronică, organizarea acestor înregistrări digitale reprezentând o procesare cât mai corectă și mai relevantă.

Fiecare fișă a pacientului tratat în spital formează o parte centrală a bazei de date. Accesul la toate informațiile unui anumit pacient prin intermediul dispozitivelor digitale, indiferent de oră și locație, ar putea fi extins atât pentru experții medicali, cât și pentru pacienți, cu protejarea confidențialității.

În cadrul acestui capitol s-a dorit construirea unei aplicații informatice, care să permită evidența exactă a gestionării radiografiilor din cadrul unui spital, ceea ce ar permite reținerea la sursă a filmelor radiografice, cu posibilități de acumulare centralizată și predare ulterioară firmelor specializate în recuperarea argintului.

6.2. Tehnologiile folosite

Mediul de dezvoltare ales pentru realizarea aplicației este Microsoft Access [152,153,154]. Aplicația este de tip Windows Forms, permițând o interfață prietenoasă cu utilizatorul, prin care se pot realiza toate operațiile de gestiune a pacienților, într-un mod grafic ușor de înțeles pentru orice utilizator ce deține cunoștințe minime de utilizare a calculatorului.

Datele constituie o resursă organizațională crucială și trebuie gestionate similar activelor importante ale unui spital, volumul acestora fiind în continuă mișcare. Fiecare utilizator dorește ca interogările sale asupra bazei de date să furnizeze informațiile necesare acestuia într-un timp cât mai scurt.

Confidențialitatea datelor este asigurată prin proceduri de:

- ≡ autentificarea utilizatorilor prin CNP sau username/parolă;
- ≡ autorizarea accesului diferențial a utilizatorilor.

Date de intrare

Datele de intrare pentru aplicație sunt datele personale ale pacienților și ale medicilor dintr-un spital. De asemenea, aplicația va trebui să preia și evidența radiografiilor pacienților. Aceste date vor trebui stocate într-o bază de date împreună cu alte date necesare aplicației.

Date de ieșire

- ≡ Gestiunea pacienților
 - posibilitatea adăugării de noi pacienți într-o bază de date, salvând diferite informații ale acestora;
 - posibilitatea editării caracteristicilor pacienților din baza de date;
 - posibilitate ștergerii de pacienți din baza de date.
- ≡ Vizualizarea datelor pacienților
- ≡ Căutarea pacienților după:
 - CNP pacient;
 - username pacient;
 - CNP medic;
 - username medic;
 - anul realizării unei radiografii.
- ≡ Gestiunea radiografiilor unui pacient:
 - posibilitatea de vizualizare a unei radiografii;
 - posibilitatea de adăugare de noi radiografii;
 - posibilitatea ștergerii de radiografii din baza de date.

Operațiile se realizează prin comunicarea cu baza de date prin interogări și acțiuni de actualizare și ștergere.

Modulului radiografii este subordonat modulului pacienți și medici, întrucât fiecare radiografie aparține unui pacient, el devenind accesibil în interfața utilizator numai după ce utilizatorul s-a autoidentificat prin introducerea CNP-ului sau a username-ului și a parolei.

6.3. Proiectarea baze de date

Datele au fost stocate într-o bază de date de tip Access 2010 numită *EvidențăRadiografii*. Fiind o bază de date de tip Access, ea include următoarele obiecte necesare realizării aplicației [152-154]: tabele de date (*table*), formulare (*form*), cereri de interogare (*query*), rapoarte (*raport*) – fig.6.1.

Table – este un obiect în care sunt stocate datele – fig.6.2;

Form – este un obiect care permite introducerea datelor, afișarea acestora sau controlul întregii aplicații;

Query – este un obiect care permite vizualizarea informațiilor obținute prin preluarea datelor din una sau mai multe tabele și/sau alte cereri de interogare – fig.6.3.

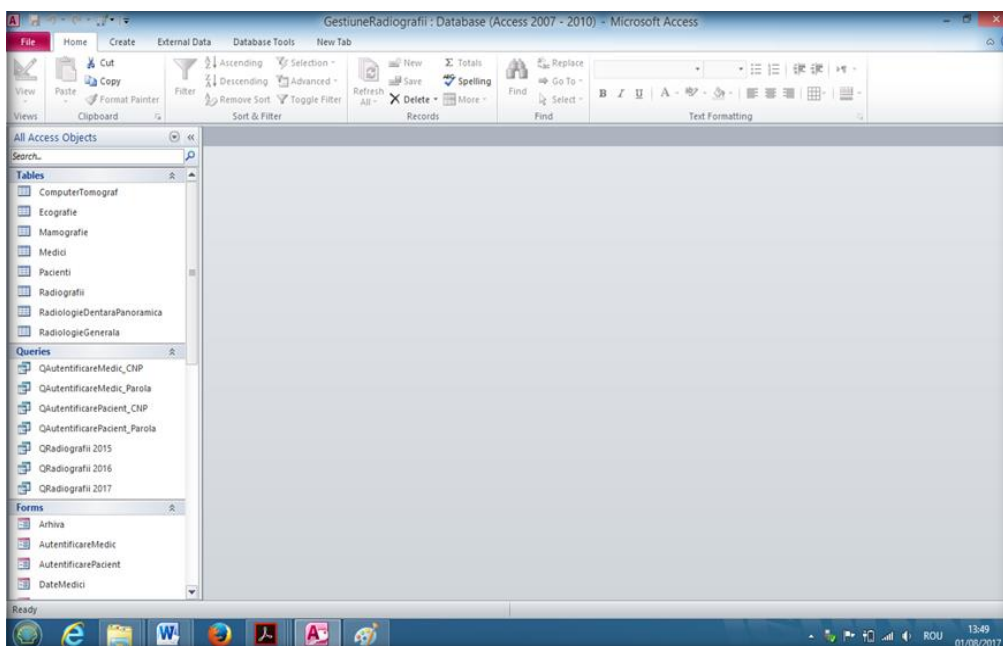
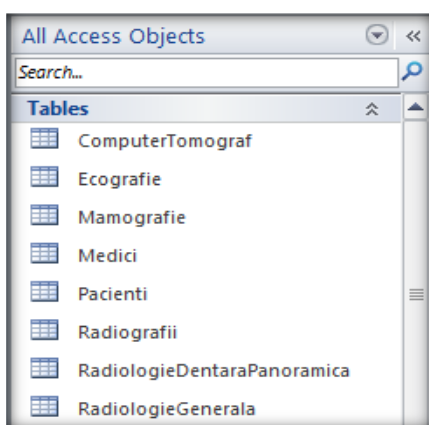
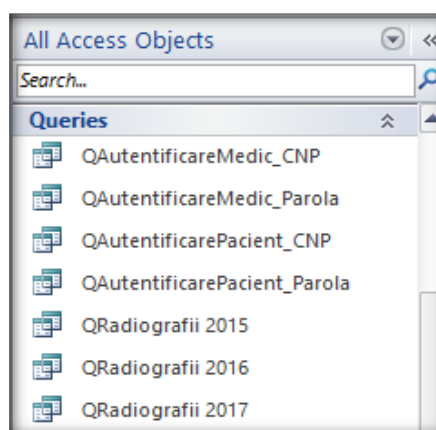
Report – este un obiect care permite formatarea și tipărirea informațiilor obținute în urma consultării bazei de date sub formă de documente – fig.6.4.

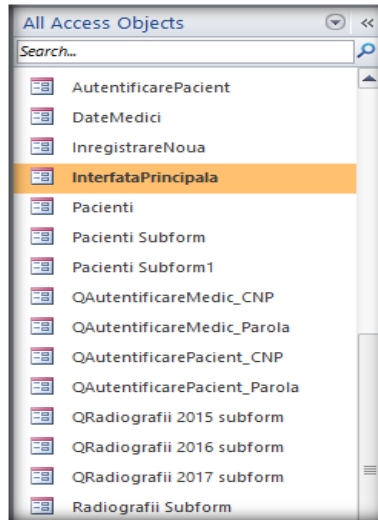
Tabelul Pacienți

Datele despre pacienți sunt salvate în tabelul *Pacienți*. Informațiile păstrate sunt următoarele:

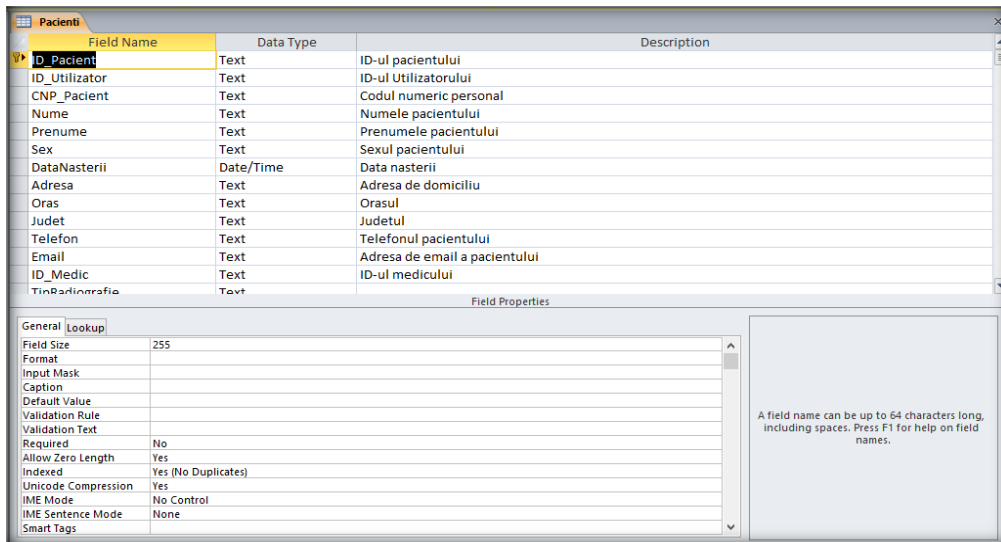
- ≡ ID_Pacient – număr unic de identificare al pacientului – cheia primară;
- ≡ CNP_Pacient – codul numeric personal al pacientului;

- ≡ Nume – numele pacientului;
- ≡ Prenume – prenumele pacientului;
- ≡ Sex – sexul pacientului;
- ≡ DataNașterii – data de naștere a pacientului;
- ≡ Adresa – adresa de domiciliu a pacientului;
- ≡ Oraș – orașul de domiciliu al pacientului;
- ≡ Județ – județul de domiciliu al pacientului;
- ≡ Telefon – telefonul pacientului;
- ≡ Email – adresa de email a pacientului;
- ≡ ID_Medic – număr unic de identificare a medicului.



Fig.6.1. Obiectele aplicației *EvidențăRadiografii*Fig.6.2. Tabelele aplicației
EvidențăRadiografiiFig.6.3. Cererile de interogare ale
aplicației *EvidențăRadiografii*

Fig.6.4. Formularele aplicației *EvidențăRadiografii*

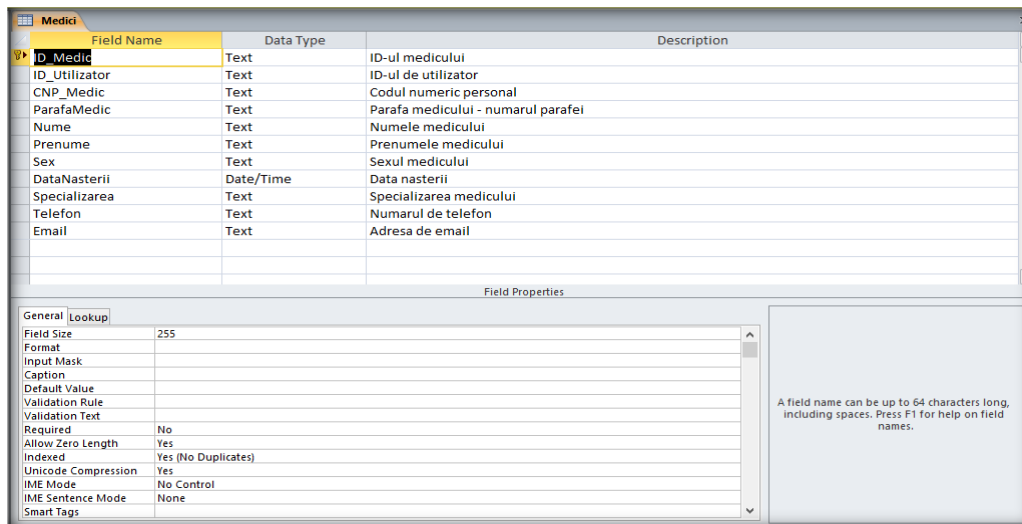
Modul Design View de creare a tabelului *Pacienți* definește structura tabelului, specificând coloanele care o compun și proprietățile acestora – fig.6.5.

Fig.6.5. Folosirea modului Design View a tabelului *Pacienți*

Modul Datasheet View de creare a tabelului *Pacienți* permite introducerea/stocarea datelor – fig.6.6.

Coloana din stânga *ID_Pacient* conține semnul plus , care indică disponibilitatea datelor la un nivel ierarhic inferior, la fel ca și semnul plus din Windows Explorer – fig.6.7. Executând click pe semnul plus  pentru fiecare pacient, se poate vizualiza subfoaia de date din tabelul *Radiografii*, care conține informații privind radiografiile efectuate de aceștia.

- ≡ Oraș – orașul de domiciliu al pacientului;
- ≡ Județ – județul de domiciliu al pacientului;
- ≡ Telefon – telefonul medicului;
- ≡ Email – adresa de email a medicului;

Fig.6.8. Folosirea modului Design View a tabelului *Medici*

ID_Medic	ID_Utilizator	CNP_Medic	ParafaMedic	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Specializarea
0001	2	1601122203136	TR 4000	Farcean	Victor	M	22/11/1960	medic primar radiologie si ima
0002	3	1680403203144	TR 4040	Ciubotariu	Nicolae	M	03/04/1968	medic primar radiologie si ima
0003	4	2700509203155	TR 4400	Cazacu	Florina	F	09/05/1970	medic primar radiologie si ima
0004	5	1651009203166	TR 4044	Amihaiesei	Vladimir	M	09/10/1965	cmedic primar radiologie si ima
0005	6	2660705203136	TR 4444	Muntean	Irina	F	05/07/1960	medic primar radiologie si ima
0006	7	1680222203133	TR 4001	Lazar	Adrian	M	22/02/1968	medic primar radiologie si ima

Fig.6.9. Folosirea modului Datasheet View a tabelului *Medici*

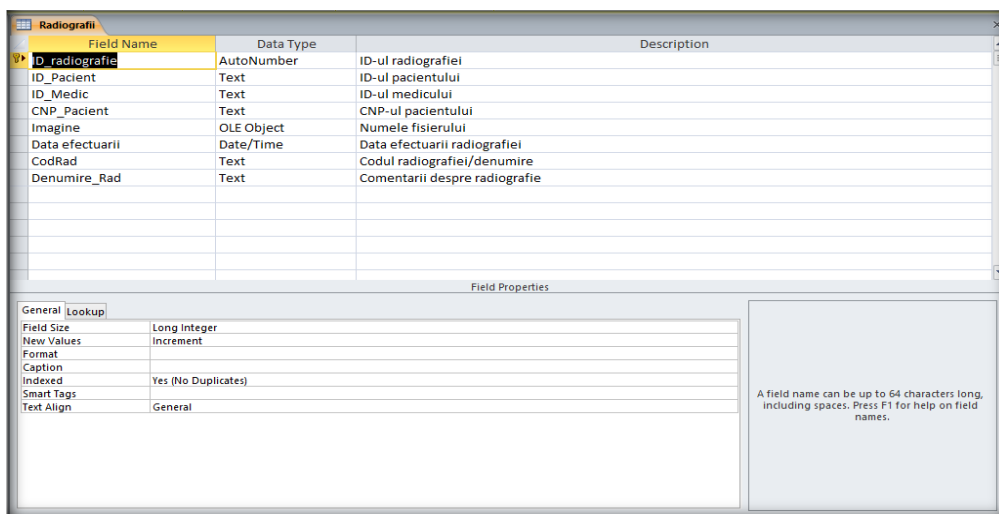
ID_Medic	ID_Utilizator	CNP_Medic	ParafaMedic	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Specializarea																																																																																																																																																																																																																																										
0001	2	1601122203136	TR 4000	Farcean	Victor	M	22/11/1960	medic primar radiologie si in																																																																																																																																																																																																																																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_Pacient</th> <th>Telefon</th> <th>ID_Utilizator</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Nume</th> <th>Prenume</th> <th>Sex</th> <th>DataNasterii</th> <th>Adresa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1023</td> <td>0722667154</td> <td>30</td> <td>2450320203155</td> <td>Stanescu</td> <td>Ecaterina</td> <td>F</td> <td>20/03/1945</td> <td>B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B Ap. 33</td> </tr> <tr> <td colspan="9"> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43</td> <td>0001</td> <td>2450320203155</td> <td>Package</td> <td>12/10/2016</td> <td>RAD45</td> <td>EX. RAD. MASTOIDE</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>0001</td> <td>2450320203155</td> <td>Package</td> <td>18/01/2017</td> <td>RAD59</td> <td>EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> </tbody> </table> </td> </tr> <tr> <td>1030</td> <td>0744223213</td> <td>36</td> <td>2660720203124</td> <td>Petrescu</td> <td>Corina</td> <td>F</td> <td>20/07/1966</td> <td>B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.13</td> </tr> <tr> <td>1006</td> <td>0724556832</td> <td>13</td> <td>1450424203155</td> <td>Popescu</td> <td>Ioan</td> <td>M</td> <td>24/04/1945</td> <td>B-dul 15 Noiembrie Nr.102. Bl. 3 A</td> </tr> <tr> <td colspan="9"> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>63</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>08/07/2015</td> <td>RAD15</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>18/12/2015</td> <td>RAD14</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF</td> </tr> <tr> <td>22</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>08/03/2017</td> <td>RAD29</td> <td>EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> </tbody> </table> </td> </tr> <tr> <td>1017</td> <td>0723455678</td> <td>24</td> <td>2730309203133</td> <td>Serban</td> <td>Mirela</td> <td>F</td> <td>09/03/1973</td> <td>B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.16</td> </tr> <tr> <td>1019</td> <td>0744563213</td> <td>26</td> <td>2690720203124</td> <td>Popescu</td> <td>Georgeta</td> <td>F</td> <td>20/07/1969</td> <td>B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13</td> </tr> <tr> <td>1001</td> <td>0724625286</td> <td>8</td> <td>2720705203136</td> <td>Stoian</td> <td>Gabriela</td> <td>F</td> <td>05/07/1974</td> <td>B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6</td> </tr> <tr> <td>1003</td> <td>0770853256</td> <td>10</td> <td>2800515203122</td> <td>Costache</td> <td>Rodica</td> <td>F</td> <td>15/05/1980</td> <td>Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.35</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> <tr> <td>0002</td> <td>3</td> <td>1680403203144</td> <td>TR 4040</td> <td>Ciubotariu</td> <td>Nicolae</td> <td>M</td> <td>03/04/1968</td> <td>medic primar radiologie si in</td> </tr> <tr> <td colspan="9"> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_Pacient</th> <th>Telefon</th> <th>ID_Utilizator</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Nume</th> <th>Prenume</th> <th>Sex</th> <th>DataNasterii</th> <th>Adresa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1024</td> <td>0721222435</td> <td>31</td> <td>2720310203134</td> <td>Iliescu</td> <td>Mirela</td> <td>F</td> <td>10/03/1972</td> <td>B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 1</td> </tr> <tr> <td>1005</td> <td>0722567232</td> <td>12</td> <td>1560508203115</td> <td>Pavelescu</td> <td>Octavian</td> <td>M</td> <td>08/05/1956</td> <td>Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 f</td> </tr> <tr> <td colspan="9"> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>62</td> <td>0002</td> <td>1560508203115</td> <td>Package</td> <td>09/01/2017</td> <td>RAD13</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR</td> </tr> </tbody> </table> </td> </tr> </tbody> </table> </td> </tr> </tbody> </table>									ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	1023	0722667154	30	2450320203155	Stanescu	Ecaterina	F	20/03/1945	B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B Ap. 33	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43</td> <td>0001</td> <td>2450320203155</td> <td>Package</td> <td>12/10/2016</td> <td>RAD45</td> <td>EX. RAD. MASTOIDE</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>0001</td> <td>2450320203155</td> <td>Package</td> <td>18/01/2017</td> <td>RAD59</td> <td>EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	43	0001	2450320203155	Package	12/10/2016	RAD45	EX. RAD. MASTOIDE	50	0001	2450320203155	Package	18/01/2017	RAD59	EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL	(New)									1030	0744223213	36	2660720203124	Petrescu	Corina	F	20/07/1966	B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.13	1006	0724556832	13	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102. Bl. 3 A	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>63</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>08/07/2015</td> <td>RAD15</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>18/12/2015</td> <td>RAD14</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF</td> </tr> <tr> <td>22</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>08/03/2017</td> <td>RAD29</td> <td>EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	63	0001	1450424203155	Package	08/07/2015	RAD15	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF	6	0001	1450424203155	Package	18/12/2015	RAD14	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF	22	0001	1450424203155	Package	08/03/2017	RAD29	EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL	(New)									1017	0723455678	24	2730309203133	Serban	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.16	1019	0744563213	26	2690720203124	Popescu	Georgeta	F	20/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13	1001	0724625286	8	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6	1003	0770853256	10	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.35	(New)									0002	3	1680403203144	TR 4040	Ciubotariu	Nicolae	M	03/04/1968	medic primar radiologie si in	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_Pacient</th> <th>Telefon</th> <th>ID_Utilizator</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Nume</th> <th>Prenume</th> <th>Sex</th> <th>DataNasterii</th> <th>Adresa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1024</td> <td>0721222435</td> <td>31</td> <td>2720310203134</td> <td>Iliescu</td> <td>Mirela</td> <td>F</td> <td>10/03/1972</td> <td>B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 1</td> </tr> <tr> <td>1005</td> <td>0722567232</td> <td>12</td> <td>1560508203115</td> <td>Pavelescu</td> <td>Octavian</td> <td>M</td> <td>08/05/1956</td> <td>Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 f</td> </tr> <tr> <td colspan="9"> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>62</td> <td>0002</td> <td>1560508203115</td> <td>Package</td> <td>09/01/2017</td> <td>RAD13</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR</td> </tr> </tbody> </table> </td> </tr> </tbody> </table>									ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	1024	0721222435	31	2720310203134	Iliescu	Mirela	F	10/03/1972	B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 1	1005	0722567232	12	1560508203115	Pavelescu	Octavian	M	08/05/1956	Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 f	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>62</td> <td>0002</td> <td>1560508203115</td> <td>Package</td> <td>09/01/2017</td> <td>RAD13</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	62	0002	1560508203115	Package	09/01/2017	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR
ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa																																																																																																																																																																																																																																										
1023	0722667154	30	2450320203155	Stanescu	Ecaterina	F	20/03/1945	B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B Ap. 33																																																																																																																																																																																																																																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43</td> <td>0001</td> <td>2450320203155</td> <td>Package</td> <td>12/10/2016</td> <td>RAD45</td> <td>EX. RAD. MASTOIDE</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>0001</td> <td>2450320203155</td> <td>Package</td> <td>18/01/2017</td> <td>RAD59</td> <td>EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	43	0001	2450320203155	Package	12/10/2016	RAD45	EX. RAD. MASTOIDE	50	0001	2450320203155	Package	18/01/2017	RAD59	EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL	(New)																																																																																																																																																																																																																				
ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad																																																																																																																																																																																																																																												
43	0001	2450320203155	Package	12/10/2016	RAD45	EX. RAD. MASTOIDE																																																																																																																																																																																																																																												
50	0001	2450320203155	Package	18/01/2017	RAD59	EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL																																																																																																																																																																																																																																												
(New)																																																																																																																																																																																																																																																		
1030	0744223213	36	2660720203124	Petrescu	Corina	F	20/07/1966	B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.13																																																																																																																																																																																																																																										
1006	0724556832	13	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102. Bl. 3 A																																																																																																																																																																																																																																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>63</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>08/07/2015</td> <td>RAD15</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>18/12/2015</td> <td>RAD14</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF</td> </tr> <tr> <td>22</td> <td>0001</td> <td>1450424203155</td> <td>Package</td> <td>08/03/2017</td> <td>RAD29</td> <td>EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL</td> </tr> <tr> <td colspan="9">(New)</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	63	0001	1450424203155	Package	08/07/2015	RAD15	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF	6	0001	1450424203155	Package	18/12/2015	RAD14	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF	22	0001	1450424203155	Package	08/03/2017	RAD29	EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL	(New)																																																																																																																																																																																																													
ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad																																																																																																																																																																																																																																												
63	0001	1450424203155	Package	08/07/2015	RAD15	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF																																																																																																																																																																																																																																												
6	0001	1450424203155	Package	18/12/2015	RAD14	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF																																																																																																																																																																																																																																												
22	0001	1450424203155	Package	08/03/2017	RAD29	EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL																																																																																																																																																																																																																																												
(New)																																																																																																																																																																																																																																																		
1017	0723455678	24	2730309203133	Serban	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.16																																																																																																																																																																																																																																										
1019	0744563213	26	2690720203124	Popescu	Georgeta	F	20/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13																																																																																																																																																																																																																																										
1001	0724625286	8	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6																																																																																																																																																																																																																																										
1003	0770853256	10	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.35																																																																																																																																																																																																																																										
(New)																																																																																																																																																																																																																																																		
0002	3	1680403203144	TR 4040	Ciubotariu	Nicolae	M	03/04/1968	medic primar radiologie si in																																																																																																																																																																																																																																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_Pacient</th> <th>Telefon</th> <th>ID_Utilizator</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Nume</th> <th>Prenume</th> <th>Sex</th> <th>DataNasterii</th> <th>Adresa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1024</td> <td>0721222435</td> <td>31</td> <td>2720310203134</td> <td>Iliescu</td> <td>Mirela</td> <td>F</td> <td>10/03/1972</td> <td>B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 1</td> </tr> <tr> <td>1005</td> <td>0722567232</td> <td>12</td> <td>1560508203115</td> <td>Pavelescu</td> <td>Octavian</td> <td>M</td> <td>08/05/1956</td> <td>Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 f</td> </tr> <tr> <td colspan="9"> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>62</td> <td>0002</td> <td>1560508203115</td> <td>Package</td> <td>09/01/2017</td> <td>RAD13</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR</td> </tr> </tbody> </table> </td> </tr> </tbody> </table>									ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	1024	0721222435	31	2720310203134	Iliescu	Mirela	F	10/03/1972	B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 1	1005	0722567232	12	1560508203115	Pavelescu	Octavian	M	08/05/1956	Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 f	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>62</td> <td>0002</td> <td>1560508203115</td> <td>Package</td> <td>09/01/2017</td> <td>RAD13</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	62	0002	1560508203115	Package	09/01/2017	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR																																																																																																																																																																																								
ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa																																																																																																																																																																																																																																										
1024	0721222435	31	2720310203134	Iliescu	Mirela	F	10/03/1972	B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 1																																																																																																																																																																																																																																										
1005	0722567232	12	1560508203115	Pavelescu	Octavian	M	08/05/1956	Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 f																																																																																																																																																																																																																																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_radiografie</th> <th>ID_Medic</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Imagine</th> <th>Data efectuarii</th> <th>CodRad</th> <th>Denumire_Rad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>62</td> <td>0002</td> <td>1560508203115</td> <td>Package</td> <td>09/01/2017</td> <td>RAD13</td> <td>EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR</td> </tr> </tbody> </table>									ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad	62	0002	1560508203115	Package	09/01/2017	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR																																																																																																																																																																																																																												
ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Denumire_Rad																																																																																																																																																																																																																																												
62	0002	1560508203115	Package	09/01/2017	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR																																																																																																																																																																																																																																												

Fig.6.10. Vizualizarea tabelului *Medici*

Tabelul Radiografii

Datele despre radiografii sunt salvate în tabelul *Radiografii* – fig.6.11-6.12. Informațiile păstrate sunt următoarele:

- ≡ ID_radiografie – număr unic de identificare a radiografiei – cheia primară;
- ≡ ID_Pacient – numărul unic de identificare al pacientului;
- ≡ ID_Medic – numărul unic de identificare al medicului;
- ≡ CNP_Pacient – codul numeric personal al pacientului;
- ≡ Imagine – imaginea radiografiei;
- ≡ Data efectuării – data efectuării radiografiei;
- ≡ CodRad – codul fiecărei radiografii;
- ≡ Denumire_Rad – comentarii despre radiografie

Fig.6.11. Folosirea modului Design View a tabelului *Radiografii*

ID_radiografie	ID_Pacient	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuării	CodRad	Denumire_Rad
1	1001	0001	2740705203136	Package	03/05/2017	RAD1	EX. RAD. ANTEBRAT FATA/PROFIL
2	1002	0005	1690722203124	Package	03/05/2017	RAD10	EX. RAD. BAZIN
3	1003	0001	2800515203122	Package	03/05/2017	RAD11	EX. RAD. CALCANEU PROFIL/AXIAL
4	1004	0005	2930507203122	Package	04/10/2016	RAD12	EX. RAD. CALCANEU PROFIL+AXIAL
5	1005	0002	1560508203115	Package	04/10/2016	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PR
6	1006	0001	1450424203155	Package	18/12/2015	RAD14	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PR
7	1007	0002	2491217203567	Package	20/06/2017	RAD15	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PR
8	1008	0002	2730309203134	Package	20/06/2017	RAD16	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+O
9	1009	0003	2790915203126	Package	20/06/2017	RAD17	EX. RAD. CLAVICULA BILATERALA
10	1010	0005	1730417203144	Package	17/12/2015	RAD18	EX. RAD. CLAVICULA FATA
11	1011	0003	1901125203155	Package	19/05/2017	RAD19	EX. RAD. COLOANA LOMBARA FATA+PR
12	1012	0004	2660703203166	Package	19/05/2017	RAD2	EX. RAD. ANTEBRAT FATA+PROFIL
13	1013	0004	1891224203139	Package	19/05/2017	RAD20	EX. RAD. COLOANA LOMBARA FATA/PR
14	1014	0003	1600829203166	Package	20/04/2016	RAD21	EX. RAD. COLOANA VERTEBR. CERVICALA
15	1015	0004	5020610203126	Package	15/10/2015	RAD22	EX. RAD. COLOANA VERTEBR. CERVICAL
16	1016	0004	6000223203155	Package	08/03/2017	RAD23	EX. RAD. COLOANA VERTEBR. TORACALA
17	1001	0001	2740705203136	Package	08/03/2017	RAD24	EX. RAD. COLOANA VERTEBR. TORACALA
18	1002	0005	1690722203124	Package	15/10/2015	RAD25	EX. RAD. COT FATA+PROFIL
19	1003	0001	2800515203122	Package	20/04/2016	RAD26	EX. RAD. COT FATA/PROFIL
20	1004	0005	2930507203122	Package	04/10/2016	RAD27	EX. RAD. CRANIU FATA/PROFIL
21	1005	0002	1560508203115	Package	08/03/2017	RAD28	EX. RAD. CRANIU FATA+PROFIL
22	1006	0001	1450424203155	Package	08/03/2017	RAD29	EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL
23	1007	0002	2491217203567	Package	15/10/2014	RAD3	EX. RAD. ARTIC. COXO - FEMURALA FAT,
24	1008	0002	2730309203134	Package	29/04/2017	RAD30	EX. RAD. FEMUR FATA+PROFIL
25	1009	0003	2790915203126	Package	04/10/2016	RAD31	EX. RAD. GAMBA FATA/PROFIL

Fig.6.12. Folosirea modului Datasheet View a tabelului *Radiografii*

Tabelele principale permit modelarea datelor de intrare și gestiunea tuturor datelor înregistrate. Această modelare corespunde regulilor de modelare relațională, existând relații de tip 1-m.

Schema relațională a acestei baze de date este prezentată în fig.6.13.

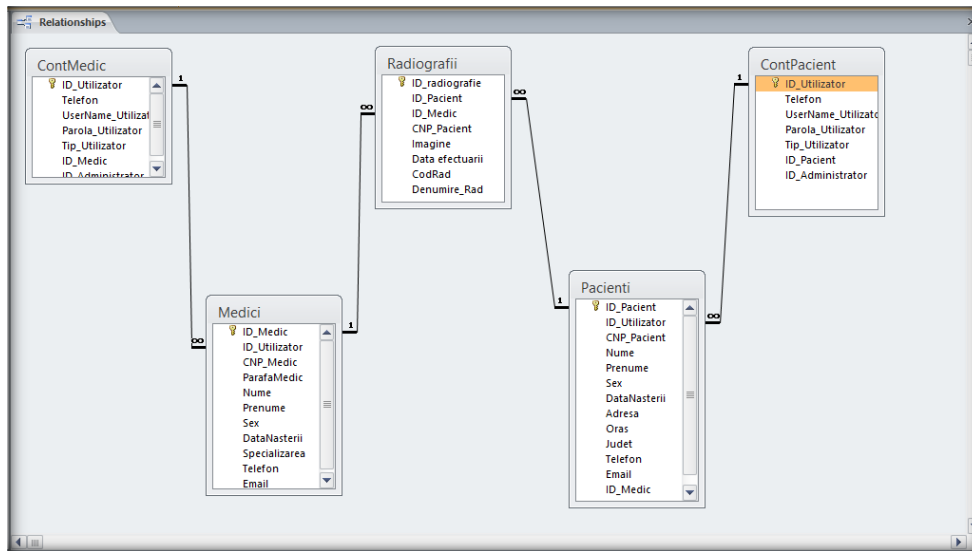


Fig.6.13. Schema relațională a bazei de date *EvidențăRadiografii*

Cererile de interogare reprezintă modalități de afișare și selecție a informației din unul sau mai multe tabele.

De exemplu dacă ne dorim să afișăm informații doar despre pacienții de sex feminin sau masculin, procedăm în felul următor:

- se selectează fereastra Select QPacienți_F – fig.6.14;

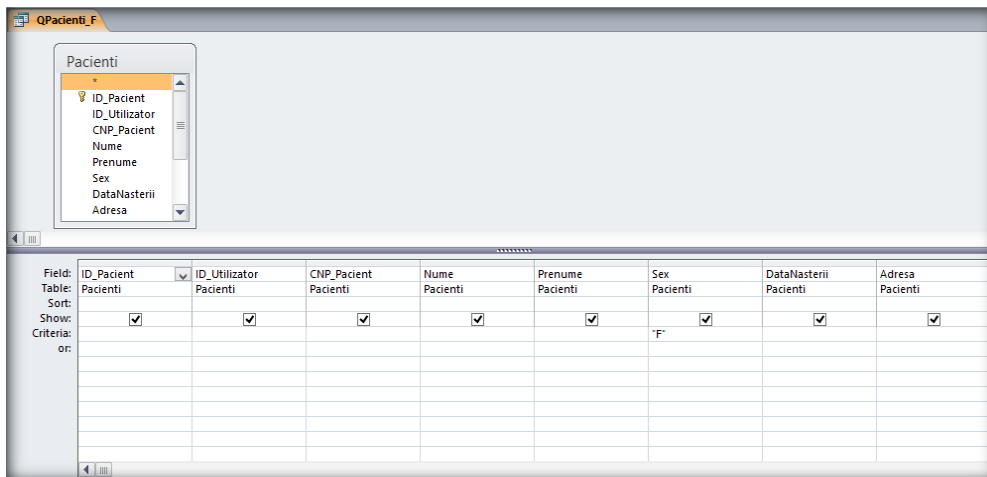


Fig.6.14. Fereastra Select QPacienți_F

- se deschide fereastra de afișare a pacienților de sex feminin – fig.6.15;

ID_Pacient	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	Oras	Judet
1022	29	2560521203115	Prostean	Manuela	F	21/05/1956	Str. Revolutiei Nr. 3A Bl.3A Ap.22	Hunedoara	Hunedoara
1023	30	2450320203155	Stanescu	Ecaterina	F	20/03/1945	B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B Ap. 33	Hunedoara	Hunedoara
1024	31	2720310203134	Iliescu	Mirela	F	10/03/1972	B-dul Viorele Nr.3 Bl. A39 Ap. 113	Hunedoara	Hunedoara
1025	32	2690815203126	Tudose	Laura	F	15/08/1969	Str.Aleea Biciclistului Nr.18 Bl.8 Ap.;	Hunedoara	Hunedoara
1028	34	2680510203166	Condurateanu	Cecilia	F	10/05/1968	Str. Prutului Nr.3 Bl.16 Ap. 33	Hunedoara	Hunedoara
1030	36	2660720203124	Petrescu	Corina	F	20/07/1966	B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.13	Hunedoara	Hunedoara
1004	11	2930507203122	Antonache	Natalia	F	07/05/1993	Str. Ion Creanga Nr. 9 Bl. 12 Ap. 67	Hunedoara	Hunedoara
1007	14	2491217203567	Stan	Elena	F	17/12/1949	Str. Vulturului Nr.14 Bl. E1 Ap. 14	Hunedoara	Hunedoara
1008	15	2730309203134	Gavrilas	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Valea Cetatii Nr.31 Bl. A39 Ap.	Hunedoara	Hunedoara
1009	16	2790915203126	Bumbescu	Laura	F	15/09/1979	Str. Aleea Constructorului Nr.18 Bl.8	Hunedoara	Hunedoara
1011	18	1901125203155	Badea	Claudiu	F	25/11/1990	Str. Gloriei Nr.13 Bl.318 Ap.44	Hunedoara	Hunedoara
1012	19	2660703203166	Cosma	Letitia	F	03/07/1966	Str. Laminatorului Nr.3 Bl.16 Ap. 33	Hunedoara	Hunedoara
1016	23	6000223203155	Vasile	Georgeta	F	23/02/2000	Str. Alexandru Vlahuta Nr. 53 Bl. 12	Hunedoara	Hunedoara
1017	24	2730309203133	Serban	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.16	Hunedoara	Hunedoara
1019	26	2690720203124	Popescu	Georgeta	F	20/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13	Hunedoara	Hunedoara
1001	8	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6	Hunedoara	Hunedoara
1003	10	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.35	Hunedoara	Hunedoara

Fig.6.15. Fereastra de afișare a pacienților de sex feminin

sau similar:

- se alege fereastra Select QPacienti_M – fig.6.16;

- se deschide fereastra de afișare a pacienților de sex masculin – fig.6.17.

Din cele două cereri de interogare putem observa ca în tabelul Pacienți există 18 pacienți de sex feminin și 15 pacienți de sex masculin.

În același mod putem realiza diferite alte cereri de interogare (căutare după nume, vârstă, etc.), cu specificarea că aceste cereri de interogare pot să fie efectuate doar de cei care au cunoștințe minime de lucru în Microsoft Access [152].

Field:	[ID_Pacient]	[CNP_Pacient]	[Nume]	[Prenume]	[Sex]	[DataNasterii]	[Adresa]
Table:	Pacienti	Pacienti	Pacienti	Pacienti	Pacienti	Pacienti	Pacienti
Sort:							
Show:	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Criteria:					"M"		
or:							

Fig.6.16. Fereastra Select QPacienti_M

ID_Pacient	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	Oras	Judet
1032	38	1590314202312	Iordache	Ovidiu	M	14/03/1959	B-dul Trandafirilor Nr.14 Bl.16 Ap.4	Hunedoara	Hunedoara
1032	39	1700905201122	Pop	Iosif	M	05/09/1970	B-dul Rozelor Nr15 Bl.6 Ap.44	Hunedoara	Hunedoara
1026	37	1630417203144	Roman	Vasile	M	17/04/1963	Str. Zambilelor Nr.1 Bl. 11 Ap 2	Hunedoara	Hunedoara
1027	33	1801025203155	Dragnea	Laurentiu	M	25/10/1980	Str. Gloriei Nr.13 Bl.318 Ap.44	Hunedoara	Hunedoara
1029	35	1881224203139	Dumitrescu	Andrei	M	24/12/1988	B-dul Traian Vuia Nr.38 Bl.4 Ap.22	Hunedoara	Hunedoara
1005	12	1560508203115	Pavelescu	Octavian	M	08/05/1956	Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 Ap.1	Hunedoara	Hunedoara
1006	13	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102. Bl. 3 Ap.	Hunedoara	Hunedoara
1010	17	1730417203144	Firuleasa	Vasile	M	17/04/1973	Str. Aleea Lacramioarelor Nr.1 Bl. 11	Hunedoara	Hunedoara
1013	20	1891224203139	Duma	Alexandru	M	24/12/1989	B-dul Tudor Vladimirescu Nr.38 Bl.4	Hunedoara	Hunedoara
1014	21	1600829203166	Enache	Dan	M	29/08/1960	B-dul Grivitei Nr.67 Bl.48 Ap 56	Hunedoara	Hunedoara
1015	22	5020610203126	Florescu	George	M	10/06/2002	B-dul Mihail Kogalniceanu Nr. 17 Bl.	Hunedoara	Hunedoara
1018	25	1660622203136	Stoian	Nicolae	M	22/06/1966	B-dul Traian Nr.28 Bl.48 Ap.6	Hunedoara	Hunedoara
1020	27	1800515203122	Cazimir	Alin	M	15/05/1980	Str. Lacramioarei Nr.33A Bl.13 Ap. 2	Hunedoara	Hunedoara
1021	28	1930511203122	Anton	Gabriel	M	11/05/1993	B-dul Eroilor Nr.4 Bl.22 Ap 11	Hunedoara	Hunedoara
1002	9	1660722203133	Popescu	Nicolae	M	22/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.40 Ap.12	Hunedoara	Hunedoara

Fig.6.16. Fereastra de afișare a pacienților de sex masculin

Formularele permit unui proiectant de baze de date să creeze o metodă de introducere a datelor prietenoasă pentru aplicația *EvidențăRadiografii*. În loc să introducem înregistrări în grilă cu rânduri și coloane în modul de vizualizare al tabelelor, putem folosi un formular. Formularul poate include câmpuri din mai multe tabele, nefiind nevoie să comutăm de la un tabel la altul atunci când introducem datele [152-154].

La rularea aplicației *EvidențăRadiografii* apare formularul principal, numit *InterfațaPrincipală* – fig.6.17.

Fig.6.17. Interfața principală a aplicației *EvidențăRadiografii*

Formularul **InterfațaPrincipală** cuprinde cinci butoane:

- ≡ ADMINISTRATOR – prin accesarea acestui buton se va deschide formularul AutentificareAdministrator;
- ≡ PACIENȚI – prin accesarea acestui buton se va deschide formularul AutentificarePacient – fig.6.18;

- ≡ MEDICI - prin accesarea acestui buton se va deschide formularul AutentificareMedic;
- ≡ VIZUALIZARE ARHIVĂ RADIOGRAFII - prin accesarea acestui buton se va deschide formularul în care sunt arhivate radiografiile pacienților în funcție de anul efectuării radiografiilor;
- ≡ IEȘIRE - butonul de părăsire a aplicației.

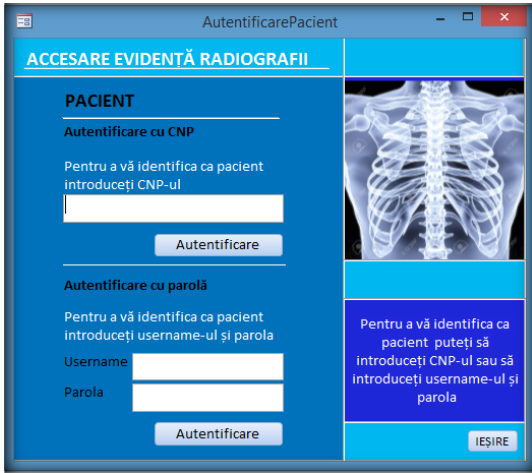



Fig.6.18. Formularul de autentificare a pacientului

Pacientul are două opțiuni pentru a se putea autentifica și anume prin introducerea CNP-ului – fig.6.19, sau prin introducerea username-ului și a parolei de utilizator – fig.6.20. Pentru ca un pacient să se poată loga, acesta trebuie să fie înregistrat în baza de date.




Fig.6.19. Autentificare pacient cu CNP

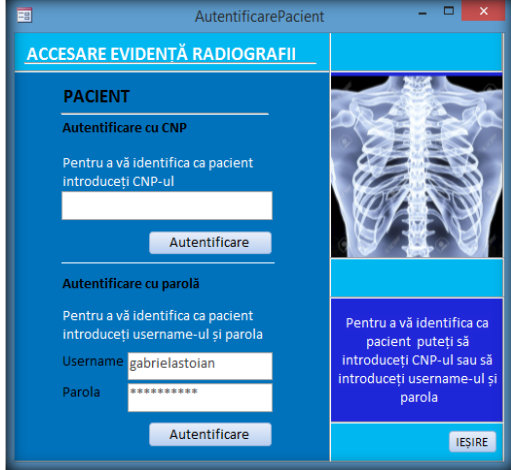


Fig.6.20. Autentificare pacient cu username

Indiferent de opțiunea pe care o va utiliza pacientul, se va deschide formularul prezentat în fig.6.21.

Formularul *Pacient* cuprinde informații existente în baza de date, privind datele personale ale pacientului care s-a autentificat. Se menționează că un pacient nu are acces la informații despre ceilalți pacienți existenți în baza de date.

Formularul *Pacient* conține un buton *Radiografii* în care se regăsesc informațiile referitoare la radiografiile și data când au fost efectuate acestea, precum și numele medicului – fig.6.22.

QAutentificarePacient_CNP

PACIENT - DATE PERSONALE

RADIOGRAFII PACIENT ✓ [Icon] IESIRE

ID_Pacient: 1001 Adresa: B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6

ID_Utilizator: 8 Oras: Hunedoara

CNP_Pacient: 2720705203136 Judet: Hunedoara

Nume_Pacient: Stoian Telefon_Pacient: 0724625286

Prenume_Pacient: Gabriela Email: gabriela.stoian@fih.upt.ro

Sex: F

DataNasterii: 05/07/1974

Fig.6.21. Fereastra cu datele pacientului

RadiografiiPacient

RADIOGRAFII PACIENT ✓ [Icon] IESIRE

Nume_Pacient: Stoian Prenume_Pacient: Gabriela

Nume_Medic: Farcean Prenume_Medic: Victor

Telefon_Medic: 0722323456

ID_Pacient	ID_radiografie	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii
1001		34 0001	2740705203136	Package	09/03/2017
1001		58 0001	2740705203136	Package	11/09/2015
1001		1 0001	2740705203136	Package	03/05/2017
1001		17 0001	2740705203136	Package	08/03/2017
* 1001		(New)			

Record: 5 of 5 No Filter Search

Fig.6.22. Formularul cu radiografiile pacientului

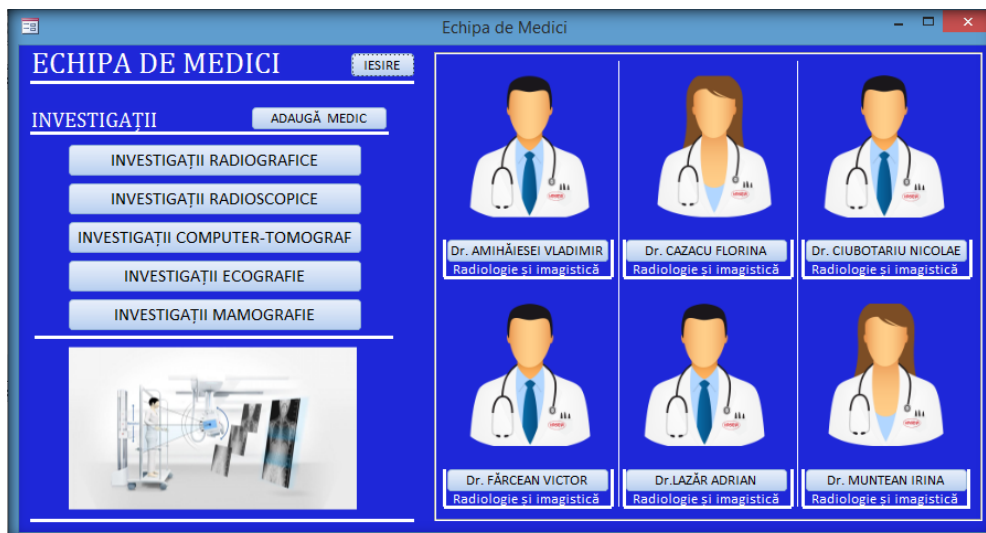
Putem observa coloana *Imagine* care conține patru înregistrări, ce au fost introduse în tabelul *Radiografii* sub formatul *Package*. Printr-un simplu click pe câmpul *Package* vor putea fi vizualizate radiografiile pacientului autentificat. Imaginea radiografiei selectate va fi deschisă cu editorul de imagini instalat pe calculator (în cazul de față IrfanView) – fig.6.23.



Fig.6.23. Vizualizarea radiografiei 1 și 3 a pacientului autentificat



II.

Fig.6.24. Formularul *Echipa de Medici*

Acest formular (fig.6.24) cuprinde echipa de medici și investigațiile efectuate în cadrul secției de radiologie și imagistică. Pe formular se observă existența a 6 butoane cu numele fiecărui medic, astfel că fiecare dintre aceștia se poate autentifica accesând butonul cu numele propriu. Ceilalți medici care nu fac parte din echipa de specialiști de pe această secție, au posibilitatea de a vizualiza anumite radiografii accesând butoanele din partea stângă a formularului. De asemenea, un medic care nu este înregistrat în baza de date, poate fi înregistrat accesând butonul *Adaugă Medic*. Un medic are două opțiuni pentru a se putea autentifica și anume prin introducerea CNP-ului, sau prin introducerea username-ului și a parolei de utilizator (fig.6.25-6.27). Pentru ca un medic să se poată loga, acesta trebuie să fi fost înregistrat în baza de date.

Fig.6.25. Formularul de autentificare a medicului

Fig.6.26. Autentificare medic
cu CNP

Fig.6.27. Autentificare medic
cu username

Formularul *Medic* cuprinde informații existente în baza de date, privind datele personale ale medicului care s-a autentificat – fig.6.28. Se menționează că un medic poate avea acces la informații relativ la toți pacienții înregistrați.

MEDIC - DATE PERSONALE		RADIOGRAFIILE PACIENTI	IESIRE
ID_Medic	0001	Sex	M
ID_Utilizator	2	DataNasterii	22/11/1960
CNP_Medic	1601122203136	Specializarea	medic primar radiologie si imagistica
ParafaMedic	TR 4000	Telefon_Medic	0722323456
Nume_Medic	Farcean	Email_Medic	victorfarcean@yahoo.com
Prenume_Medic	Victor		

Fig.6.28. Formularul cu înregistrările despre medicul autentificat

Pe formularul *Medic*, observăm existența unui buton *RadiografiiPacienți*. Prin accesarea acestui buton medicul autentificat are acces la vizualizarea radiografiilor pentru oricare pacient înregistrat – fig.6.29.

ID_radiografie	ID_Medic	ID_Pacient	Nume_Pacient	Prenume_Pacient	Imagine	Data efectuării
60 0001	1003	Costache	Rodica	Package	14/03/2017	
19 0001	1003	Costache	Rodica	Package	20/04/2016	
3 0001	1003	Costache	Rodica	Package	03/05/2017	
57 0001	1030	Petrescu	Corina	Package	15/03/2016	
74 0001	1030	Petrescu	Corina	Package	11/05/2016	
6 0001	1006	Popescu	Ioan	Package	18/12/2015	
63 0001	1006	Popescu	Ioan	Package	08/07/2015	
22 0001	1006	Popescu	Ioan	Package	08/03/2017	
46 0001	1019	Popescu	Georgeta	Package	10/05/2017	
39 0001	1019	Popescu	Georgeta	Package	13/04/2017	
44 0001	1017	Serban	Mirela	Package	28/07/2017	
37 0001	1017	Serban	Mirela	Package	12/07/2017	

Fig.6.29. Formularul cu privire la pacienții medicului autentificat

Astfel pentru pacientul *Costache Rodica* sunt prezentate mai jos, două radiografii, din cele 3 înregistrate – fig.6.30-6.31.



Fig.6.30. Vizualizarea radiografiei 1a pacientului *Costache Rodica*



Fig.6.31. Vizualizarea radiografiei 2 a pacientului *Costache Rodica*

Pe formularul *RadiografiiMedic*, există o casetă **Nume_Pacient** , prin care medicul autentificat poate să introducă numele unui pacient înregistrat la un alt medic, pentru a-i vizualiza radiografiile – fig.6.32 – 6.33.

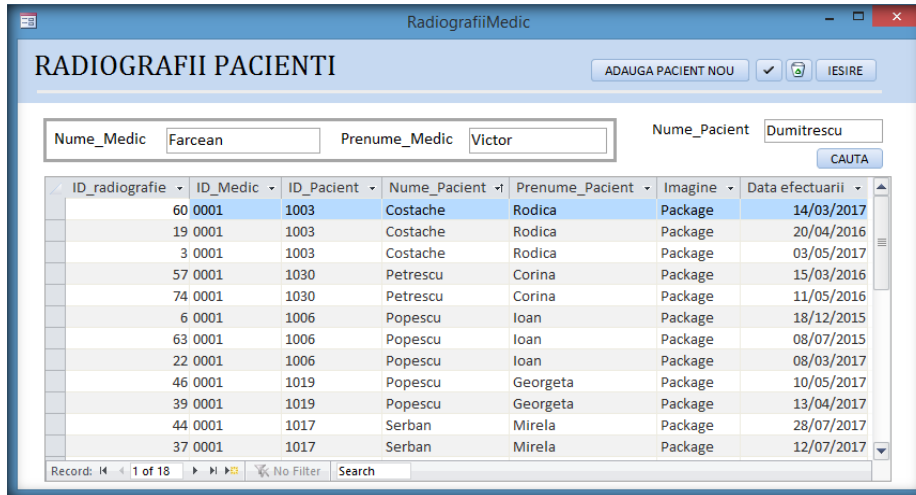


Fig.6.32. Fereastra de căutare a unui anumit pacient

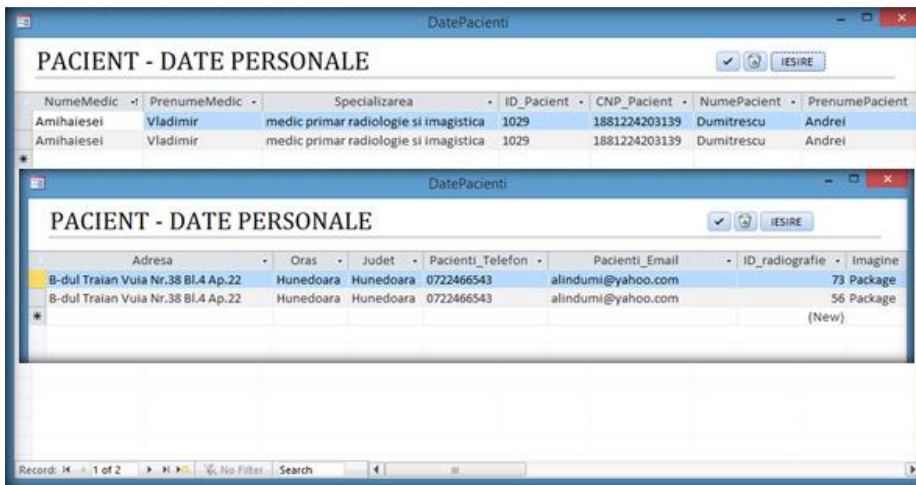


Fig.6.33. Fereastra privind datele pacientului *Dumitrescu Andrei*

Astfel, sunt afișate date despre pacientul *Dumitrescu Andrei*, care este înregistrat la același medic și are efectuate două radiografii – fig.6.34.

De asemenea, tot pe formularul *RadiografiiMedic*, mai putem observa existența butonului *AdaugăPacient*, astfel că un medic poate înregistra un nou pacient – fig.6.35.

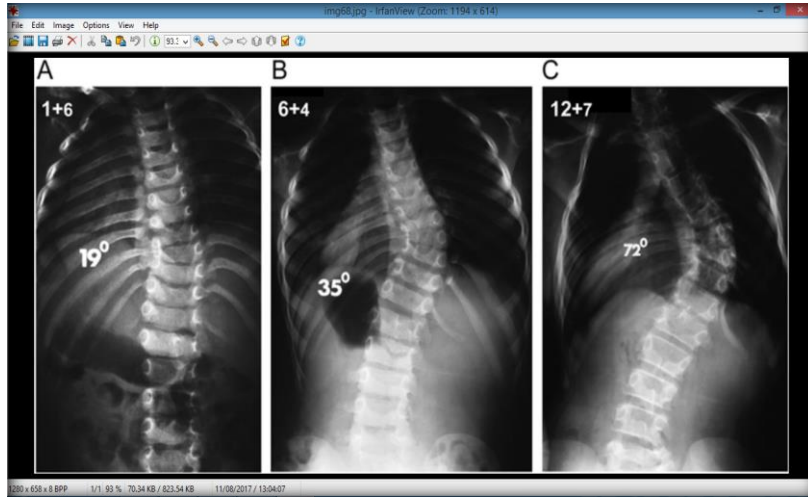


Fig.6.34. Vizualizarea radiografiei 1 a pacientului Dumitrescu Andrei

ID_Pacient	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	CodRad	Descriere
1001	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6	RAD1	EX. RAD. ANTEBRAT FATA/PROFIL
1002	1660722203133	Popescu	Nicolae	M	22/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.40 Ap.12	RAD10	EX. RAD. BAZIN
1003	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.35	RAD11	EX. RAD. CALCANEU PROFIL/AXIAL
1004	2930507203122	Antonache	Natalia	F	07/05/1993	Str. Ion Creanga Nr. 9 Bl. 12 Ap. 67	RAD12	EX. RAD. CALCANEU PROFIL+AXIAL
1005	1560508203115	Pavelescu	Octavian	M	08/05/1956	Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 Ap.1	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PROF
1006	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102. Bl. 3 Ap.113	RAD14	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF
1007	2491217203567	Stan	Elena	F	17/12/1949	Str. Vulturului Nr.14 Bl. E1 Ap. 14	RAD15	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF
1008	2730309203134	Gavrilas	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Valea Cetatii Nr.31 Bl. A39 Ap. 34	RAD16	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+OBLICE (AD+AS)

ID_radiografie	ID_Pacient	ID_Medic	CNP_Pacient	Imagine	Data efectuarii	CodRad	Descriere
1	1001	0001	2740705203136	Package	03/05/2017	RAD1	EX. RAD. ANTEBRAT FATA+PROFIL
2	1002	0005	1690722203124	Package	03/05/2017	RAD10	EX. RAD. BAZIN
3	1003	0001	2800515203122	Package	03/05/2017	RAD11	EX. RAD. CALCANEU PROFIL/AXIAL
4	1004	0005	2930507203122	Package	04/10/2016	RAD12	EX. RAD. CALCANEU PROFIL+AXIAL
5	1005	0002	1560508203115	Package	04/10/2016	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PROF
6	1006	0001	1450424203155	Package	18/12/2015	RAD14	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROF
7	1007	0002	2491217203567	Package	20/06/2017	RAD15	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+PROFIL+OBLICE (AD+AS)
8	1008	0002	2730309203134	Package	20/06/2017	RAD16	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA+OBLICE (AD/AS)




Fig.6.35. Fereastra de vizualizare a tuturor pacienților din baza de date

Din fereastra de mai sus se poate observa că în baza de date sunt înregistrați 32 de pacienți și 73 de radiografii.

Pe formular se observă zona , zonă care cuprinde cinci butoane de navigare standard, oferite de Access: pentru trecerea la prima înregistrare, pentru trecerea la înregistrarea precedentă, pentru trecerea la înregistrarea următoare, pentru trecerea la ultima înregistrare și pentru trecerea direct la ultima înregistrare [152].

Pentru a efectua o nouă înregistrare a unui pacient, medicul autentificat urmărește ultimul pacient înregistrat, pentru a putea ști ce ID va da noului pacient, iar din caseta CodRad, va alege codul și denumirea radiografiei pe care o efectuează nou pacient introdus.

Modul de introducere a radiografiei este următorul:

în zona  se trece la ultima înregistrare , se completează coloanele existente, iar pe coloana *Imagine* facem click dreapta în căsuța goală (afereantă coloanei imagine), selectăm *insert object* (fig.6.36) și se va deschide fereastra din fig.6.37, selectăm *create from file* apoi click pe butonul *browse*, căutăm pe calculator locația unde avem salvate radiografiile scanate și astfel se inserează în baza de date noua radiografie – fig.6.38, după care facem click pe butonul de salvare .

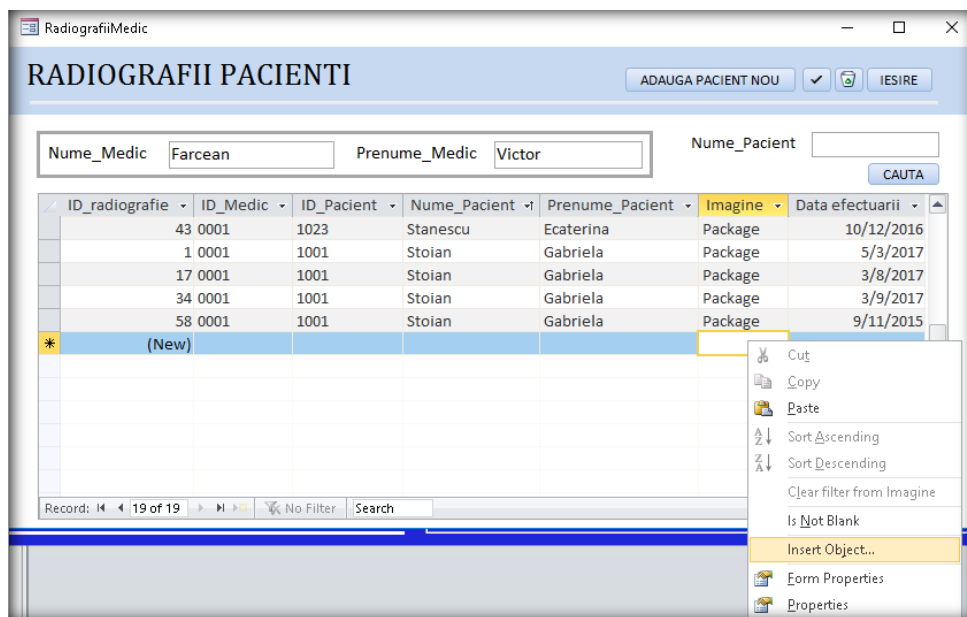


Fig.6.36. Fereastra de introducerea unei noi înregistrări

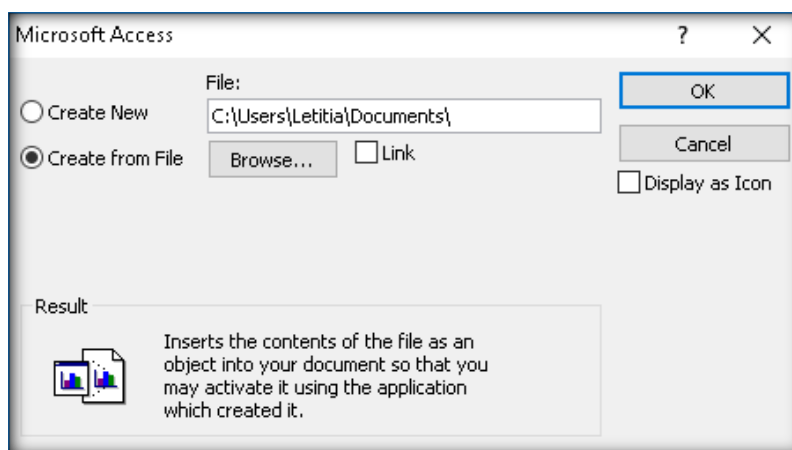


Fig.6.37. Fereastra de căutare a locației radiografiilor pe calculator în vederea unei noi înregistrări

Fig.6.38. Formularul de adăugare a unui nou pacient

După cum s-a menționat anterior, ceilalți medici care nu fac parte din echipa de specialiști de pe această secție, au posibilitatea de a vizualiza anumite radiografii accesând butoanele din partea stângă a formularului – fig.6.39. De asemenea, un medic care nu este înregistrat în baza de date, poate fi înregistrat accesând butonul *AdaugăMedic*.

Fig.6.39. Fereastra de vizualizare a investigațiilor efectuate

Astfel, pentru a vizualiza investigațiile radiografice, medicul se va autentifica prin introducerea CNP-ului – fig.6.40., și ulterior va accesa butonul *InvestigațiiRadiografice* – fig.6.41 pentru a vizualiza radiografia unui anumit pacient – fig.6.42.

Fig.6.40. Fereastra de autentificare a medicului

INVESTIGAȚII RADIOGRAFICE PACIENȚI

IdRad	CodRad	DenumireRad	Imagine	Data efectuării	NumePacient	PrenumePacient	NumeMedic	PrenumeMedic
75	RAD43	EX. RAD. MANDIBULA FATA	Package	04/08/2017	Iordache	Ovidiu	Lazar	Adrian
76	RAD33	EX. RAD. GENUNCHI FATA+PROFIL	Package	10/08/2017	Pop	Iosif	Lazar	Adrian
42	RAD44	EX. RAD. MANDIBULA RAM	Package	19/07/2017	Prostean	Manuela	Amihaiasei	Vladimir
49	RAD57	EX. RAD. RADIO-CARPIANA FATA/PROFIL	Package	11/02/2017	Prostean	Manuela	Amihaiasei	Vladimir
50	RAD59	EX. RAD. RENO-VEZICALA PE GOL	Package	18/01/2017	Stanescu	Ecaterina	Farcean	Victor
43	RAD45	EX. RAD. MASTOIDE	Package	12/10/2016	Stanescu	Ecaterina	Farcean	Victor
51	RAD6	EX. RAD. ARTIC. TIBIO - TARSIANA FATA+PROFIL	Package	08/12/2016	Iliescu	Mirela	Ciubotariu	Nicolae
68	RAD20	EX. RAD. COLOANA LOMBARA FATA/PROFIL	Package	13/02/2017	Iliescu	Mirela	Ciubotariu	Nicolae
52	RAD60	EX. RAD. SINUSURI ANTERIOARE FATA	Package	09/11/2016	Tudose	Laura	Cazacu	Florina
69	RAD21	EX. RAD. COLOANA VERTEB. CERVICALA FATA+PROFIL	Package	16/09/2016	Tudose	Laura	Cazacu	Florina
70	RAD27	EX. RAD. CRANIU FATA/PROFI	Package	22/05/2017	Roman	Vasile	Muntean	Irina
53	RAD61	EX. RAD. SINUSURI POSTERIOARE FATA	Package	03/10/2016	Roman	Vasile	Muntean	Irina
54	RAD62	EX. RAD. STERN FATA+PROFIL	Package	20/10/2016	Dragnea	Laurentiu	Cazacu	Florina
71	RAD29	EX. RAD. FEMUR FATA/PROFIL	Package	10/03/2017	Dragnea	Laurentiu	Cazacu	Florina
55	RAD63	EX. RAD. STERN FATA+PROFIL	Package	12/09/2016	Conduratelyanu	Cecilia	Amihaiasei	Vladimir
72	RAD30	EX. RAD. FEMUR FATA+PROFIL	Package	17/01/2017	Conduratelyanu	Cecilia	Amihaiasei	Vladimir
73	RAD32	EX. RAD. GAMBIA FATA+PROFIL	Package	19/04/2017	Dumitrescu	Andrei	Amihaiasei	Vladimir
56	RAD64	EX. RAD. TORACICA FATA/PROFIL	Package	07/07/2016	Dumitrescu	Andrei	Amihaiasei	Vladimir
74	RAD33	EX. RAD. GENUNCHI FATA+PROFIL	Package	11/05/2016	Petrescu	Corina	Farcean	Victor
57	RAD66	EX. RAD. UMAR FATA/PROFIL	Package	15/03/2016	Petrescu	Corina	Farcean	Victor
61	RAD10	EX. RAD. BAZIN	Package	13/09/2016	Antonache	Natalia	Muntean	Irina
20	RAD27	EX. RAD. CRANIU FATA/PROFIL	Package	04/10/2016	Antonache	Natalia	Muntean	Irina
4	RAD12	EX. RAD. CALCANEU PROFIL+AXIAL	Package	04/10/2016	Antonache	Natalia	Muntean	Irina
5	RAD13	EX. RAD. CARDIO-PULMONARA FATA/PROFIL	Package	04/10/2016	Pavelescu	Octavian	Ciubotariu	Nicolae

Fig.6.41. Fereastra de vizualizare a tuturor radiografiilor efectuate


Fig.6.42. Vizualizarea radiografiei pacientului *Iliescu Mirela*

Dacă un medic nu este înregistrat în baza de date și dorește să vizualizeze anumite investigații, acesta are posibilitatea de a se înregistra prin accesarea butonului *AdaugăMedic* – fig.6.43.

ADAUGĂ MEDIC NOU

ID_Medic	IdUtilizator	CNP_Medic	ParafaMedic	NumeMedic	PrenumeMedic	Sex	DataNasterii	Specializarea	Telefon	Email
0001	2	1601122203136	TR 4000	Farcean	Victor	M	22/11/1960	medic primar radiologie si	0722323456	victorfarcean@yahoo.com
0002	3	1680403203144	TR 4040	Ciubotariu	Nicolae	M	03/04/1968	medic primar radiologie si	0770553465	nicolaeciubotariu@yahoo.com
0003	4	2700509203155	TR 4400	Cazacu	Florina	F	09/05/1970	medic primar radiologie si	0744322123	florinacazacu@yahoo.com
0004	5	1651009203166	TR 4044	Amihaiasei	Vladimir	M	09/10/1965	medic primar radiologie si	0744886222	vladimiramihaiasei@yahoo.com
0005	6	2660705203136	TR 4444	Muntean	Irina	F	05/07/1960	medic primar radiologie si	0722666790	irimamunteanu@yahoo.com
0006	7	1680222203133	TR 4001	Lazar	Adrian	M	22/02/1968	medic primar radiologie si	0723222781	adrian_68@yahoo.com

Fig.6.43. Formularul de adăugare a unui medic inexistent în baza de date

Toate modificările efectuate vor fi salvate prin accesarea butonului , altfel încât datele noului pacient vor fi preluate în baza de date.

Printr-un simplu click pe câmpul *Package* vor putea fi vizualizate radiografiile pacientului selectat. Imaginea radiografiei selectate va fi deschisă cu editorul de imagini instalat pe calculator (în cazul de față IrfanView).

III.

VIZUALIZARE ARHIVA RADIOGRAFII

Aplicația *GestiuneRadiografii*, oferă posibilitatea vizualizării radiografiilor și în funcție de anul efectuării radiografiei. Această zonă este accesibilă doar celor două grupuri *Administrator* și *Medici* – fig.6.44-6.45.

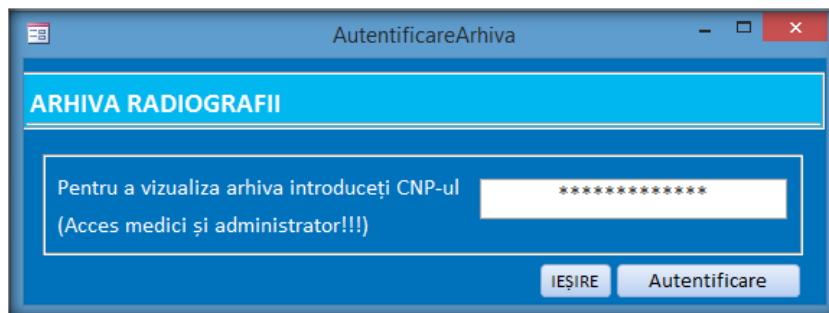


Fig.6.44. Formularul de autentificare pentru vizualizarea Arhivei



2000	2005	2010	2015	2020	2025	2030	2035	2040	2045
2001	2006	2011	2016	2021	2026	2031	2036	2041	2046
2002	2007	2012	2017	2022	2027	2032	2037	2042	2047
2003	2008	2013	2018	2023	2028	2033	2038	2043	2048
2004	2009	2014	2019	2024	2029	2034	2039	2044	2049

Fig.6.45. Formularul privind Arhiva radiografiilor

Formularul *Arhiva*, cuprinde o serie de butoane pe care sunt înscrise anii din intervalul 2000 – 2049, implicit radiografiile efectuate și depozitate în format digital din această perioadă.

Spre exemplu accesând butonul cu anul 2015, vom putea vizualiza radiografiile efectuate în acest an – fig.6.46.

IdRadiografie	IdPacient	NumePacient	PrenumePacient	IdMedic	NumeMedic	PrenumeMedic	Imagine	Data efectuarii
28	1012	Cosma	Letitia	0004	Amihaiesei	Vladimir	Package	18/12/2015
10	1010	Firuleasa	Vasile	0005	Muntean	Irina	Package	17/12/2015
15	1015	Florescu	George	0004	Amihaiesei	Vladimir	Package	15/10/2015
18	1002	Popescu	Nicolae	0005	Muntean	Irina	Package	15/10/2015
6	1006	Popescu	Ioan	0001	Farcean	Victor	Package	18/12/2015
63	1006	Popescu	Ioan	0001	Farcean	Victor	Package	08/07/2015
58	1001	Stoian	Gabriela	0001	Farcean	Victor	Package	11/09/2015

Fig.6.46. Formularul privind radiografiile din 2015

Putem observa că în baza noastră de date, există 7 înregistrări efectuate în această perioadă. Dacă un medic dorește să vizualizeze o radiografie a unui pacient efectuată în anul 2015, cunoscând data efectuării acesteia sau CNP-ul pacientului respectiv, accesează coloana *Imagine* din dreptul numelui pacientului.

De exemplu un medic dorește să vizualizeze radiografia pacientului cu CNP-ul aferent acestuia, efectuată în data de 18/12/2015 – fig.6.47.



Fig.6.47. Vizualizarea radiografiei unui pacient din data 18/12/2015

IV. ADMINISTRATOR

Datele stocate într-o bază de date trebuie să reflecte fidel realitatea acesteia, adică să fie fiabile, iar programele de gestiune a bazelor de date să asigure o stare coerentă a acestora. Aproape orice bază de date necesită operațiuni de actualizare și întreținere, pentru a rămâne funcțională o perioadă de timp îndelungată [152].

Aplicațiile informatice sunt proiectate și exploatate atât în medii cu un singur utilizator (exclusive) cât și în medii cu mai mulți utilizatori (multiuser). În regim multiuser apare problema tratării accesului concurrent la bazele de date, atunci când doi sau mai mulți utilizatori solicită în același timp diferite cereri asupra unei înregistrări. Soluția acestui conflict depinde de natura cererilor de acces la date:

- ≡ dacă solicitările sunt de tipul *citire*, fără modificarea propriu-zisă a datelor, atunci ordinea în care se asigură accesul asupra datelor nu este importantă;
- ≡ dacă solicitările sunt de *actualizare* (citire, modificare, scriere) atunci se pune problema rezolvării conflictului care apare.

O bază de date care este accesată de mai mulți utilizatori, cum ar fi pacienți sau medici, are nevoie, de asemenea, să fie securizată pentru a împiedica alterarea sa accidentală sau deliberată.

Sistemele de Gestionare a Bazelor de Date trebuie să aibă mecanisme care să asigure securitatea informațiilor stocate:

- ≡ *controlul accesului* ce verifică identitatea utilizatorilor și a drepturilor de acces acordate acestora;
- ≡ *controlul fluxurilor de date* ce supraveghează traseul datelor pentru a nu ajunge în posesia persoanelor rău intenționate;
- ≡ *controlul de inferență*, pentru a evita ca un utilizator să deducă informații confidențiale prin inferență (folosind datele la care are acces) [152].

În Access, securitatea este o problemă complicată, bazată pe un sistem de grupuri cărora le sunt atribuite conturi de utilizator protejate prin parolă [151, 153]. În cazul de față au fost create trei grupuri de către Access: *Administrator*, *Pacienți*, *Medici*.

Grupul *Administrator* este rezervat administratorilor bazei de date, cu puteri nelimitate. Membrii grupului *Administrator* au drepturi speciale, administrative, asupra tuturor obiectelor bazei de date. În plus, ei administrează toate conturile de utilizator – fig.4.48. Celelalte două grupuri, au puteri limitate. Chiar și în cazul administratorului bazei de date, sesiunea de lucru va cere autentificarea acestuia.

Securitatea la nivel de utilizator dă posibilitatea administratorului de a acorda drepturi diferite utilizatorilor și grupurilor de utilizatori. Aceasta înseamnă că fiecare utilizator începe sesiunea de lucru prin introducerea CNP-ului, sau a unui username și a unei parole proprii.

Fig.6.48. Formularul de autentificare a administratorului

În mod implicit, toți utilizatorii au drepturi (mai multe sau mai puține), asupra tuturor obiectelor bazei de date. Ideea de acordare sau revocare a drepturilor utilizatorilor se bazează pe existența conturilor pentru cele două grupuri *Pacienți* și *Medici*.

În cazul în care un medic efectuează o actualizare cu privire la username-ul și parola unui pacient deja existent, sau a unui nou pacient înregistrat, contul va fi activat doar de către administratorul bazei de date.

Pentru a crea și a administra conturile de utilizatori ale celor două grupuri *Pacienți* și *Medici* a fost realizat formularul din fig.6.49.

Fig.6.49. Formularul *Administrator* – Date utilizatori

Numai membrii grupului administrator pot adăuga și șterge conturi sau modifica apartenența unui utilizator la un grup – fig.6.50 – 6.55.

Field Name	Data Type	Description
ID_Utilizator	Text	ID-ul utilizatorului
Telefon	Text	Telefonul administratorului
UserName_Utilizator	Text	UserName-ul utilizatorului
Parola_Utilizator	Text	Parola utilizatorului
Tip_Utilizator	Text	Tipul de utilizator administrator/pacient/medic
ID_Pacient	Text	
ID_Administrator	Text	

Fig.6.50. Folosirea modului Design View a tabelului *ContPacient*

ID_Utilizator	Telefon	UserName_Utilizator	Parola_Utilizator	Tip_Utilizator	ID_Medic	ID_Administrator	Click to Add
2	0722323456	victorfarcean	victor_1960	medic	0001	1	
3	0770553465	nicolaeciubotariu	nicolae_68	medic	0002	1	
4	0744322123	florinacazacu	florinacazacu70	medic	0003	1	
5	0744886222	vladimirahiasei	vladimir65	medic	0004	1	
6	0722666790	irinamuntean	irina1960	medic	0005	1	
7	0723222781	adrianlazar	adrian1968	medic	0006	1	

Fig.6.54. Folosirea modului Datasheet View a tabelului *ContMedic*

ID_Medic	CNP_Medic	ParafaMedic	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Specializarea																																																																								
0001	1601122203136	TR 4000	Farcean	Victor	M	22/11/1960	medic primar radiologie si imagistica																																																																								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_Pacient</th> <th>Telefon</th> <th>ID_Utilizator</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Nume</th> <th>Prenume</th> <th>Sex</th> <th>DataNasterii</th> <th>Adresa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1023</td> <td>0722667154</td> <td>30</td> <td>2450320203155</td> <td>Stanescu</td> <td>Ecaterina</td> <td>F</td> <td>20/03/1945</td> <td>B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B</td> </tr> <tr> <td>1030</td> <td>0744223213</td> <td>36</td> <td>2660720203124</td> <td>Petrescu</td> <td>Corina</td> <td>F</td> <td>20/07/1966</td> <td>B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.6</td> </tr> <tr> <td>1006</td> <td>0724556832</td> <td>13</td> <td>1450424203155</td> <td>Popescu</td> <td>Ioan</td> <td>M</td> <td>24/04/1945</td> <td>B-dul 15 Noiembrie Nr.102.</td> </tr> <tr> <td>1017</td> <td>0723455678</td> <td>24</td> <td>2730309203133</td> <td>Serban</td> <td>Mirela</td> <td>F</td> <td>09/03/1973</td> <td>B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.1</td> </tr> <tr> <td>1019</td> <td>0744563213</td> <td>26</td> <td>2690720203124</td> <td>Popescu</td> <td>Georgeta</td> <td>F</td> <td>20/07/1969</td> <td>B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13</td> </tr> <tr> <td>1001</td> <td>0724625286</td> <td>8</td> <td>2720705203136</td> <td>Stoian</td> <td>Gabriela</td> <td>F</td> <td>05/07/1974</td> <td>B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6</td> </tr> <tr> <td>1003</td> <td>0770853256</td> <td>10</td> <td>2800515203122</td> <td>Costache</td> <td>Rodica</td> <td>F</td> <td>15/05/1980</td> <td>Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.6</td> </tr> </tbody> </table>								ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	1023	0722667154	30	2450320203155	Stanescu	Ecaterina	F	20/03/1945	B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B	1030	0744223213	36	2660720203124	Petrescu	Corina	F	20/07/1966	B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.6	1006	0724556832	13	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102.	1017	0723455678	24	2730309203133	Serban	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.1	1019	0744563213	26	2690720203124	Popescu	Georgeta	F	20/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13	1001	0724625286	8	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6	1003	0770853256	10	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.6
ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa																																																																							
1023	0722667154	30	2450320203155	Stanescu	Ecaterina	F	20/03/1945	B-dul Eminescu Nr.56 Bl.5B																																																																							
1030	0744223213	36	2660720203124	Petrescu	Corina	F	20/07/1966	B-dul Decebal Nr.22 Bl.4 Ap.6																																																																							
1006	0724556832	13	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102.																																																																							
1017	0723455678	24	2730309203133	Serban	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Dacia Nr.30 Bl. 4A Ap.1																																																																							
1019	0744563213	26	2690720203124	Popescu	Georgeta	F	20/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.4 Ap.13																																																																							
1001	0724625286	8	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6																																																																							
1003	0770853256	10	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.6																																																																							
0002	1651009203166	TR 4044	Amihaiasei	Vladimir	M	09/10/1965	medic primar radiologie si imagistica																																																																								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ID_Pacient</th> <th>Telefon</th> <th>ID_Utilizator</th> <th>CNP_Pacient</th> <th>Nume</th> <th>Prenume</th> <th>Sex</th> <th>DataNasterii</th> <th>Adresa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1022</td> <td>0724888621</td> <td>29</td> <td>2560521203115</td> <td>Prostean</td> <td>Manuela</td> <td>F</td> <td>21/05/1956</td> <td>Str. Revolutiei Nr. 3A E</td> </tr> <tr> <td>1028</td> <td>0724333455</td> <td>34</td> <td>2680510203166</td> <td>Condurateanu</td> <td>Cecilia</td> <td>F</td> <td>10/05/1968</td> <td>Str. Prutului Nr.3 Bl.16</td> </tr> <tr> <td>1029</td> <td>0722466543</td> <td>35</td> <td>1881224203139</td> <td>Dumitrescu</td> <td>Andrei</td> <td>M</td> <td>24/12/1988</td> <td>B-dul Traian Vuia Nr.3f</td> </tr> <tr> <td>1012</td> <td>0724333455</td> <td>19</td> <td>2660703203166</td> <td>Cosma</td> <td>Letitia</td> <td>F</td> <td>03/07/1966</td> <td>Str. Laminatorului Nr.3</td> </tr> <tr> <td>1013</td> <td>0722454543</td> <td>20</td> <td>1891224203139</td> <td>Duma</td> <td>Alexandru</td> <td>M</td> <td>24/12/1989</td> <td>B-dul Tudor Vladimire</td> </tr> <tr> <td>1015</td> <td>0722787887</td> <td>22</td> <td>5020610203126</td> <td>Florescu</td> <td>George</td> <td>M</td> <td>10/06/2002</td> <td>B-dul Mihail Kogalnice</td> </tr> </tbody> </table>								ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	1022	0724888621	29	2560521203115	Prostean	Manuela	F	21/05/1956	Str. Revolutiei Nr. 3A E	1028	0724333455	34	2680510203166	Condurateanu	Cecilia	F	10/05/1968	Str. Prutului Nr.3 Bl.16	1029	0722466543	35	1881224203139	Dumitrescu	Andrei	M	24/12/1988	B-dul Traian Vuia Nr.3f	1012	0724333455	19	2660703203166	Cosma	Letitia	F	03/07/1966	Str. Laminatorului Nr.3	1013	0722454543	20	1891224203139	Duma	Alexandru	M	24/12/1989	B-dul Tudor Vladimire	1015	0722787887	22	5020610203126	Florescu	George	M	10/06/2002	B-dul Mihail Kogalnice									
ID_Pacient	Telefon	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa																																																																							
1022	0724888621	29	2560521203115	Prostean	Manuela	F	21/05/1956	Str. Revolutiei Nr. 3A E																																																																							
1028	0724333455	34	2680510203166	Condurateanu	Cecilia	F	10/05/1968	Str. Prutului Nr.3 Bl.16																																																																							
1029	0722466543	35	1881224203139	Dumitrescu	Andrei	M	24/12/1988	B-dul Traian Vuia Nr.3f																																																																							
1012	0724333455	19	2660703203166	Cosma	Letitia	F	03/07/1966	Str. Laminatorului Nr.3																																																																							
1013	0722454543	20	1891224203139	Duma	Alexandru	M	24/12/1989	B-dul Tudor Vladimire																																																																							
1015	0722787887	22	5020610203126	Florescu	George	M	10/06/2002	B-dul Mihail Kogalnice																																																																							

Fig.6.55. Vizualizarea tabelului *ContMedic*

Accesând butoanele *DatePacienti/ContPacient* și *DateMedici/ContMedic*, administratorul bazei de date poate efectua înregistrările și modificările necesare pentru actualizarea datelor – fig.6.56-6.59.

ID_Pacient	ID_Utilizator	CNP_Pacient	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Adresa	Oras	Judet	Telefon
1001	8	2720705203136	Stoian	Gabriela	F	05/07/1974	B-dul Traian Nr.24 Bl.47 Ap.6	Hunedoara	Hunedoara	0724625286
1002	9	1660722203133	Popescu	Nicolae	M	22/07/1969	B-dul Dacia Nr.22 Bl.40 Ap.12	Hunedoara	Hunedoara	0728335421
1003	10	2800515203122	Costache	Rodica	F	15/05/1980	Str. Cocsarilor Nr.1 Bl.2 A Ap.35	Hunedoara	Hunedoara	0770853256
1004	11	2930507203122	Antonache	Natalia	F	07/05/1993	Str. Ion Creanga Nr. 9 Bl. 12 Ap. 67	Hunedoara	Hunedoara	074322851
1005	12	1560508203115	Pavelescu	Octavian	M	08/05/1956	Str.Laminatorului Nr.1BIS Bl.2 Ap.1	Hunedoara	Hunedoara	0722567232
1006	13	1450424203155	Popescu	Ioan	M	24/04/1945	B-dul 15 Noiembrie Nr.102. Bl. 3 Ap.113	Hunedoara	Hunedoara	0724556832
1007	14	2491217203567	Stan	Elena	F	17/12/1949	Str. Vulturului Nr.14 Bl. E1 Ap. 14	Hunedoara	Hunedoara	0722345621
1008	15	2730309203134	Gavrilas	Mirela	F	09/03/1973	B-dul Valea Cetatii Nr.31 Bl. A39 Ap. 34	Hunedoara	Hunedoara	0721222345
1009	16	2790915203126	Bumbescu	Laura	F	15/09/1979	Str. Aleea Constructorului Nr.18 Bl.8 Ap.2	Hunedoara	Hunedoara	0724333288
1010	17	1730417203144	Firuleasa	Vasile	M	17/04/1973	Str. Aleea Lacramioarelor Nr.1 Bl. 11 Ap 2	Hunedoara	Hunedoara	0770223851
1011	18	1901125203155	Badea	Claudiu	F	25/11/1990	Str. Gloriei Nr.13 Bl.318 Ap.44	Hunedoara	Hunedoara	0721667342
1012	19	2660703203166	Cosma	Letitia	F	03/07/1966	Str. Laminatorului Nr.3 Bl.16 Ap. 33	Hunedoara	Hunedoara	0724333455
1013	20	1891224203139	Duma	Alexandru	M	24/12/1989	B-dul Tudor Vladimirescu Nr.38 Bl.4 Ap.2	Hunedoara	Hunedoara	0722454543

Fig.6.56. Formularul de actualizare a datelor pentru pacienți

The screenshot shows a window titled 'ActualizareContPacient' with a sub-header 'CONT PACIENT'. It contains a table with the following columns: IdPacient, IdUtilizator, Tip_Utilizator, Telefon, UserName, Parola, and IdAdmin. The table lists 24 patient records, with the first record (IdPacient: 1003) highlighted.

IdPacient	IdUtilizator	Tip_Utilizator	Telefon	UserName	Parola	IdAdmin
1003	10	pacient	0770853256	rodicacostache	rodica1980	1
1004	11	pacient	074322851	nataliaantonache	natalia_anton	1
1005	12	pacient	0722567232	octavianpavelescu	octav_1956	1
1006	13	pacient	0724556832	ioanpopescu	popescu45	1
1007	14	pacient	0722345621	elenastan	elenastan1949	1
1008	15	pacient	0721222345	mirelagavrilas	mirela_1973	1
1009	16	pacient	0724333288	laurabumbescu	laura_1979	1
1010	17	pacient	0770223851	vasilefiruleasa	vasile_73	1
1011	18	pacient	0721667342	claudiubadea	clau_dea90	1
1012	19	pacient	0724333455	letitiacasma	cosma1966	1
1013	20	pacient	0722454543	alexandruduma	alexa_1989	1
1014	21	pacient	0721558621	danenache	dan_che60	1
1015	22	pacient	0722787887	georgeflorescu	george2002	1
1016	23	pacient	0722333444	georgetavasile	georgeta2000	1
1017	24	pacient	0723455678	mirelaserban	mirela_1973	1

Fig.6.57. Formularul de actualizare a contului pentru pacienți

The screenshot shows a window titled 'ActualizareMedici' with a sub-header 'MEDICI - DATE PERSONALE'. It contains a table with the following columns: IdMedic, IdUtilizator, CNP_Medic, ParafaMedic, Nume, Prenume, Sex, DataNasterii, Specializarea, Telefon, and Email. The table lists 6 medical records, with the first record (IdMedic: 0001) highlighted.

IdMedic	IdUtilizator	CNP_Medic	ParafaMedic	Nume	Prenume	Sex	DataNasterii	Specializarea	Telefon	Email
0001	2	1601122203136	TR 4000	Farcean	Victor	M	22/11/1960	medic primar r	0722323456	victorfarcean@yahoo.com
0002	3	1680403203144	TR 4040	Clubotariu	Nicolae	M	03/04/1968	medic primar r	0770553465	nicolaeciubotariu@yahoo.com
0003	4	2700509203155	TR 4400	Cazacu	Florina	F	09/05/1970	medic primar r	0744322123	florinacazacu@yahoo.com
0004	5	1651009203166	TR 4044	Amihaiesei	Vladimir	M	09/10/1965	medic primar r	0744886222	vladimiramihaiasei@yahoo.com
0005	6	2660705203136	TR 4444	Munteanu	Irina	F	05/07/1960	medic primar r	0722666790	irinamunteanu@yahoo.com
0006	7	1680222203133	TR 4001	Lazar	Adrian	M	22/02/1968	medic primar r	0723222781	adrian_68@yahoo.com

Fig.6.58. Formularul de actualizare a datelor pentru medici

The screenshot shows a window titled 'ActualizareContMedic' with a sub-header 'CONT MEDIC'. It contains a table with the following columns: IdMedic, IdUtilizator, Tip_Utilizator, Telefon, UserName, Parola, and ID_Admin. The table lists 6 medical records, with the first record (IdMedic: 0001) highlighted.

IdMedic	IdUtilizator	Tip_Utilizator	Telefon	UserName	Parola	ID_Admin
0001	2	medic	0722323456	victorfarcean	victor_1960	1
0002	3	medic	0770553465	nicolaeciubotariu	nicolae_68	1
0003	4	medic	0744322123	florinacazacu	florinacazacu70	1
0004	5	medic	0744886222	vladimiramihaiasei	vladimir65	1
0005	6	medic	0722666790	irinamunteanu	irina1960	1
0006	7	medic	0723222781	adrianlazar	adrian1968	1

Fig.6.59. Formularul de actualizare a contului pentru medici

După ce au fost create conturile utilizatorilor celor două grupuri *Pacienți* și *Medici*, administratorul definește privilegiile pe care aceștia le au asupra obiectelor bazei de date. Fiecare tip de obiect dintr-o bază de date are un set de privilegii care pot fi acordate utilizatorilor. Aceste privilegii nu sunt aceleași pentru toate tipurile de obiecte. Astfel, grupul *Pacienți* are dreptul de acces al tuturor obiectelor bazei de date

doar în regim read-only, deci de citire, nicidecum de actualizare a datelor. De asemenea, un pacient are dreptul doar asupra informațiilor legate de el, fără a avea acces la date privind alți pacienți sau date privind anumiți medici. Grupul *Medici* are dreptul de actualizare/înregistrare a datelor pacienților, dar nu a tuturor pacienților, ci doar a celor înregistrați la medicul care s-a autentificat.

6.4. Concluzii

Pornind de la această aplicație, care permite organizarea pacienților și a radiografiilor într-o bază de date, se poate crea o rețea complexă care să includă toate cabinetele medicale/ unități spitalicești, care să țină o evidență unitară a radiografiilor. O astfel de rețea ar simplifica foarte mult componente ale managementului integrat de gestiune a filmelor radiografice (de organizare a depozitării radiografiilor, de control a condițiilor de depozitare precum și de predare firmelor de procesare în vederea recuperării argintului), cât și modul de căutare și accesare a radiografiilor indiferent de timp și locație.

De asemenea, datele radiologice pot fi transferate pe CD sau DVD, sau trimise pe email, astfel încât informația devine mult mai accesibilă.

Un alt avantaj ar putea fi posibilitatea de arhivare și de creare a unui istoric pentru fiecare pacient, facilitând răspunsul post-terapeutic cu privire la starea pre- sau postoperatorie, nemaifiind necesar ca pacientul să prezinte toate radiografiile făcute de-a lungul timpului.

Păstrarea radiografiilor în format digital poate reprezenta un pas înainte în ceea ce privește organizarea sistemului medical din România.

PARTEA A III-A

**CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE.
DIREȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR**

7. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

7.1. Concluzii finale

Pe baza studiului literaturii de specialitate și a rezultatelor experimentale proprii privind recuperarea argintului din filmele radiografice au rezultat următoarele concluzii:

1. Metalele prețioase au devenit un subiect de interes tot mai larg având în vedere obiectivele dezvoltării durabile legate atât de protejarea biodiversității cât și de consum și producție responsabile, recuperarea acestora fiind imperativă cu atât mai mult cu cât pot fi utilizate de un număr nelimitat de ori, fără a se degrada.

2. Recuperarea metalelor prețioase are o importanță crescândă atât în plan economic, dat fiind prețul mare și diversitatea aplicațiilor industriale, cât și al protecției mediului.

3. Studiile referitoare la recuperarea metalelor prețioase constituie o preocupare a oamenilor de știință, susținută de instituții și firme în contextul economic global.

4. Metalele prețioase pot constitui deșeuri periculoase dacă nu sunt gestionate corespunzător, necesitând areale vaste pentru depozitare, cu costuri mari, acesta fiind un alt argument în favoarea recuperării și reutilizării acestora.

5. Rata de recuperare a metalelor prețioase este încă destul de mică, însă cercetările actuale pot oferi soluții de perspectivă mai bune, atât în ceea ce privește gestionarea deșeurilor cât și modalități clare, concrete și cu eficiență sporită pentru separarea și reutilizarea acestora.

6. Nici unul dintre studiile de specialitate actuale, pe plan internațional și național, nu oferă o soluție ideală, dar fiecare dintre ele aduce un progres în domeniul de cercetare.

7. Deși exploatările miniere sunt în creștere ca număr, pentru a acoperi trendul ascendent al cererii de metale prețioase, acestea exploatează zăcăminte cu o calitate tot mai redusă și oricum, nu pot avea o concentrație la fel de mare ca cea a deșeurilor, unde costurile de recuperare sunt incomparabil mai mici. Trebuie de asemenea avut în vedere faptul că o parte din cantitatea de metale prețioase necesară pe plan mondial se extrage din minereuri complexe, în care conținuturile procentuale de Au, Pt și/sau Ag sunt relativ reduse, ceea ce duce la creșterea costurilor pentru extracție.

8. Aplicațiile metalelor prețioase s-au extins în ultimele decenii în toate domeniile, datorită proprietăților sale deosebite, punându-se accent pe puritatea lor, în special prin dezvoltarea studiilor bazate pe obținerea de nanoparticule ale căror aplicații iau amploare.

9. Principalele surse de recuperare a aurului sunt deșeuri din echipamente electrice și electronice (DEEE), pentru platină – convertorii catalitici, iar pentru argint, filmele radiografice și efluenții constituie o sursă consistentă.

10. În ceea ce privește recuperarea Au din deșeuri, leșierea cu cianuri este o soluție eficientă, însă ridică probleme din punct de vedere a toxicității reziduurilor; pentru solubilizare se pot utiliza cianuri, tiouree, tiosulfat și respectiv halogenuri, utilizarea fiecărui lixiviant având avantaje și dezavantaje care limitează domeniile de utilizare a procedeelor. Pentru recuperarea Au din soluții pot fi utilizate metode cum ar fi: cementarea, adsorbția, extracția cu solvent, schimbul de ioni, metode enzimatică cu diverși bio-sorbenți.

11. Pentru recuperarea Pt din convertorii uzați, se utilizează pe plan mondial metode pirometalurgice, hidrometalurgice sau metode combinate, fiind depuse eforturi pentru eficientizarea proceselor tehnologice, având în vedere conținutul variabil de Pt de 1-15g, în funcție de tipul motorului și puterea acestuia.

12. Recuperarea argintului din radiografii are o importanță deosebită datorită extinderii utilizării acestora în numeroase domenii, inclusiv a medicinei.

13. Principalele metode utilizate în studiile axate pe recuperarea argintului din radiografii sunt:

- cu hidroxid de sodiu, caz în care se obține argint cu puritate de peste 99%;
- cu acizi (azotic, oxalic, malonic, etc). Eficiența cea mai mare s-a obținut în cazul utilizării acidului azotic (concentrație maxim de 30g/l soluție): grade de recuperare a Ag de circa 70%, aplicându-se rate de agitare a soluției rezultate de maxim 350rot/min la temperaturi de maxim 70°C;

- prin înlocuire metalică (cementare) din săruri provenite din acizi. În literatura de specialitate, la nivel internațional și național, nu există prea multe studii pentru recuperarea argintului din radiografii prin cementare (înlocuire metalică), iar cantitățile pe care au fost realizate experimentările au fost mai reduse 300g în 3l acid azotic, cu concentrație 1M), procesul de cementare fiind realizat cu zinc și fier, cele mai bune rezultate obținându-se în cazul utilizării zincului la o rată de agitare de 300rot/min, în baie de apă controlată termic, 70°C, timp de trei ore;

- prin electroliza unor soluții care conțin argintul stripat de pe filmele radiografice. În urma procesului de electroliză, soluțiile reziduale nu se încadrează din punct de vedere a concentrației maxim admise pentru argint (5ppm în efluenți), astfel fiind necesar un proces ulterior de remediere, prin cementarea argintului rămas în soluție cu metale mai active.

14. Demersul experimental efectuat în fază de laborator, prezentat în teză, s-a dezvoltat după două direcții majore de cercetare:

- recuperarea argintului prin leșierea filmelor radiografice cu NaOH;
- cementarea argintului cu cupru din soluții de azotat de argint obținut prin striparea argintului de pe filme radiografice în soluții de acid azotic.

15. Datorită conținutului variabil, dar relativ mare de argint de pe filmele radiografice și respectiv din efluenții utilizați în procesarea acestora (conținutul variind între 2-9g/kg, uneori chiar mai mari: 15g/kg), se impune recuperarea acestuia, în contextul dezvoltării durabile.

16. Un management adecvat al filmelor radiografice și al efluenților generează impacturi de ordin economic, tehnologic, social și ecologic.

17. O analiză minuțioasă a metodelor existente pe plan mondial în ceea ce privește recuperarea argintului, în special de pe filmele radiografice, metode care au stat la alegerea direcțiilor proprii de cercetare, a condus la următoarele concluzii:

- pentru sinteza nanoparticulelor de argint se folosesc metode variate: metode chimice (sinteza Polioliol, reducere cu acid ascorbic, reducere cu zaharide, obținerea reactivului Tollens, utilizarea anionului citrat), tehnici electrochimice, reducere fizico-chimică, radioliză, ablație laser, iradierea cu microunde sau reducere sonoelectrochimică sau sonochimică;

- utilizarea cu succes a hidroxidului de sodiu la leșierea argintului de pe filmele radiografice la temperaturi de 90-95°C și extragerea granulelor de argint sub efectul unei agitări puternice sau doar topirea rezidului rezultat din filtrarea soluției utilizate la leșiere în prezența boraxului;

- utilizarea procesului de înlocuire metalică (cementare) cu ajutorul unor ioni mai activi (mai electropozitivi) decât Ag: Fe^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+} . Pentru a putea utiliza acest tip de proces, filmele radiografice au fost stripate într-o soluție apoasă de acid azotic.

În urma experimentărilor proprii efectuate în condiții de laborator, legate de recuperarea argintului de pe filmele radiografice, reies următoarele concluzii:

18. Una dintre direcțiile de cercetare a constat din utilizarea soluției apoase de hidroxid de sodiu ca agent de leșiere a peliculei anorganice depuse pe stratul de polimer (procesul tehnologic A). Din varianta de bază, cu unele modificări, s-au desprins 9 variante, fiind prezentate atât fluxurile tehnologice parcurse cât și aspecte din timpul experimentărilor. În majoritatea cazurilor, în funcție de rezultatele preliminare obținute, au fost realizate mai multe experimentări în scopul determinării parametrilor optimi ai proceselor tehnologice, iar în cazurile în care rezultatele inițiale nu au fost concludente, varianta tehnologică a fost sistată.

19. Pe baza datelor și observațiilor rezultate din experimentele de laborator corelate cu rezultatele din prelucrarea matematică (exprimate grafic și analitic în programele de calcul Excel și Matlab), s-au obținut intervalele de variație optime pentru parametrii de influență considerați semnificativi: concentrația soluției apoase de NaOH de 1,5M, temperatura de leșiere de 80-90°C.

20. Din această direcție de cercetare s-a ajuns la o variantă optimă simplificată (schema tehnologică B-E).

21. A doua direcție de cercetare în condiții de laborator a constat în utilizarea pentru striparea peliculei anorganice care conține argint a unei soluții apoase de acid azotic, urmată de cementarea argintului cu metale mai electropozitive, fiind parcurse 7 variante tehnologice diferite.

22. La fel ca și în cazul direcției anterioare de cercetare, variantele experimentale la care nu s-au obținut date concludente au fost sistate, iar cele care au generat rezultate semnificative, au fost reluate, în scopul determinării intervalelor optime de variație a parametrilor tehnologici.

23. Parametrii de influență identificați în varianta optimă simplificată (schema tehnologică R) au fost următorii: temperatura de stripare de 55-65°C, concentrația soluției apoase de HNO_3 de 20%, utilizarea cuprului în procesul de cementare (obținându-se randamente de extracție a argintului mai mari comparativ cu utilizarea fierului sau a zincului), necesitatea diluării soluției rezultate după percolare, în scopul reducerii consumului de cupru.

24. Puritya argintului obținut după schema tehnologică R a fost ridicată, ceea ce duce la eliminarea etapei de rafinare ulterioară a argintului.

25. Baza de date realizată permite o înregistrare (prin scanare) a radiografiilor pacienților, stocarea acestora pentru fiecare pacient în parte astfel încât să poată fi accesată după caz de medicii specialiști, indiferent de dată sau locație, reținerea la sursă (generator) a radiografiilor (pe o perioadă clar stabilită prin norme interne).

26. Prin implementarea bazei de date în cadrul unei rețele medicale locale/ zonale/ naționale, se poate avea acces imediat la informația medicală (în condiții clar instituite, cu nivele diferite de acces și ținându-se seama de confidențialitatea datelor pacienților), actul medical nemaifiind condiționat de prezența fizică a filmului rafiografic. În plus, acuratețea imaginii scanate se păstrează o perioadă de timp îndelungată, comparativ cu cea a filmului care, în condiții improprie de depozitare, se degradează.

7.2. Contribuții originale

La efectuarea studiului din literatura de specialitate, privitor la tematica tezei de doctorat, la efectuarea experimentărilor în fază de laborator și a analizei rezultatelor obținute, consider că am adus următoarele contribuții originale:

1. Realizarea pe baza studiului literaturii de specialitate, cu referire la recuperarea metalelor prețioase din deșeuri, a unor sinteze privind:

- metodele de recuperare a aurului din diverse deșeuri, incluzând DEEE;
- metodele de recuperare a platinei din convertori catalitici;
- metode de recuperare a argintului din filmele radiografice.

2. Consultarea unui număr foarte mare de referințe bibliografice (155), pe baza cărora s-au trasat direcțiile de cercetare proprii.

3. Stabilirea, pe baza datelor experimentale din literatura de specialitate, a unor corelații simple (în programul de calcul Excel) – exprimate grafic și analitic prin funcții polinomiale de grad superior, și respectiv, corelații duble (în programul de calcul Matlab) – exprimate grafic (prin suprafețe de corelație, curbe de nivel în proiecție plană și spațială precum și figurarea subdomeniilor de variație) și analitic (prin ecuații polinomiale de gradul 2, gradul 5 și ecuații compuse – polinomial + logaritmic), în toate cazurile fiind prezentați, de asemenea, coeficienții de corelație obținuți.

4. Utilizarea unor astfel de reprezentări grafice și/sau ecuații analitice prezintă interes pentru practica industrială în scopul determinării unor parametri de variație, a unor domenii de încadrare optimă și a timpului alocat determinărilor cantitative și calitative ale proceselor.

5. Stabilirea, pe baza numeroaselor experimente realizate în laborator și a prelucrării datelor obținute în programele de calcul Excel și Matlab, a unei metode simplificate de lucru pentru recuperarea argintului de pe filmele radiografice, utilizând o soluție apoasă de hidroxid de sodiu (schema tehnologică B-E), și respectiv a parametrilor optimi de lucru, cu următoarele valori:

- concentrația soluției de NaOH este de 1,5M,
- temperatura de leșiere: 65-90°C,
- temperatura de topire de 1020°C, necesară obținerii argintului metalic în prezența boraxului.

6. În urma demersului experimental efectuat, în ceea ce privește utilizarea NaOH la leșierea filmului radiografic, s-a ajuns la concluzia că nu mai este necesară etapa de spălare (mai ales cu utilizare de apă distilată) și uscarea a filmelor (naturală sau cu atât mai mult în etuvă), ceea ce duce la o reducere a timpului de procesare și respectiv la eficientizarea economică a procesului (reducere costuri apă și energie).

7. Alegerea, pe cale experimentală, a cuprului ca metal utilizat pentru cementarea argintului din soluțiile de azotat de argint.

8. Stabilirea, pe baza numeroaselor experimente realizate în laborator și a prelucrării datelor obținute în programele de calcul Excel și Matlab, a unei metode simplificate de lucru pentru recuperarea argintului de pe filmele radiografice, utilizând o soluție apoasă de acid azotic (schema tehnologică R), și respectiv a parametrilor optimi de lucru, cu următoarele valori:

- stabilirea unei limite inferioare a concentrației acidului azotic la care are loc striparea emulsiei de pe suportul filmului radiografic, respectiv de 20% HNO_3 (65%), avându-se în vedere impactul asupra mediului;

- reutilizarea soluțiilor reziduale, respectiv prin adăugarea a maxim 10% HNO_3 în soluția reziduală, numărul de utilizări ale acesteia depinzând de cantitatea de argint conținută de radiografia, de vechimea lor, de gradul de acoperire al substratului polimeric și de condițiile în care acestea au fost stocate;

- în urma studiului, s-a constatat că temperatura optimă aferentă procesului de lucru a fost mai mică decât valorile regăsite în literatura de specialitate, respectiv de 55-65°C, aceasta constituind un avantaj din punct de vedere economic și al resurselor temporale;

- temperatura de topire de 1020°C, necesară obținerii argintului metalic în prezența boraxului.

9. Utilizarea apei curente în procesul de trecere în soluție a argintului de pe filmele radiografice, precum și pentru spălarea filtratului, în locul celei dublu sau triplu distilate, din considerente economice.

10. Recuperarea cuprului din soluțiile reziduale prin electroliză și reutilizarea tuturor produșilor secundari.

11. Argintul metalic obținut prin tratarea filmelor cu acid azotic, după topirea în cuptor, are o puritate foarte mare, de peste 99%.

12. Analiza matematico-tehnologică a reprezentărilor grafice, respectiv a corelațiilor obținute.

13. În întregul demers experimental s-a plecat de la premisa că protecția mediului și respectiv reducerea gradului de poluare reprezintă o prioritate.

14. Realizarea unei baze de date, cu posibilitatea de a fi aplicată la nivel regional sau chiar național, care permite o gestionare adecvată a filmelor radiografice la sursă (cabinele medicale/ unități spitalicești), permițând totodată accesul facil al medicilor, pacienților și al administratorilor de rețea și asigurând derularea în condiții mai bune a actului medical, cu respectarea confidențialității datelor pacienților.

15. Prin instituirea unui management adecvat de gestionare a filmelor radiografice la generator, poate fi redus impactul asupra mediului prin reducerea arealului de răspândire a deșeurilor generate (radiografii care în timp își pierd valabilitatea/ utilitatea) și prin concentrarea centrelor de colectare – ceea ce va duce

la o eficientizare a activității firmelor care preiau aceste deșeuri și le supun unui proces de recuperare a argintului respectiv a suportului de polimer (reciclat ulterior).

7.3. Direcții de continuare a cercetărilor

Valorificarea argintului din radiografii reprezintă o soluție de perspectivă, cu un potențial crescut pentru viitor.

Având în vedere rezultatele obținute prin elaborarea tezei de doctorat cu titlul: „Cercetări privind recuperarea argintului din filme radiografice și efluenți”, consider că acestea prezintă interes pentru recuperarea argintului din radiografii la nivel industrial, iar cercetările viitoare în domeniul pot aborda următoarele direcții:

- Transfer tehnologic către un procesator industrial interesat;
- Extinderea cercetărilor prin recuperarea argintului din efluenți (revelator și fixator);
- Extinderea cercetărilor prin recuperarea argintului, aurului și a altor metale prețioase din DEEE, catalizatori și din alte deșeuri care conțin metale prețioase [9,155];
- Implementarea în fază pilot a bazei de date, referitoare la gestionarea cu un impact minim asupra mediului, a filmelor radiografice expuse. Dezvoltarea centrelor de recuperare și reciclare a radiografiilor în România ar duce la diminuarea considerabilă a cheltuielilor cu exploatarea și importul de argint precum și la creșterea rezervelor naționale de argint, metal cu proprietăți deosebite și cu o vastă utilizare.

DISEMINARE REZULTATE

1. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate Web of Science-WoS (ISI) Proceedings

1. L. Cînda, T. Heput, E. Ardelean, "Methods for recovering precious metals from industrial waste", *International Conference on Applied Sciences, ICAS2015*, published in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.106, 9 pagini, 2016, WOS 000371992900020, DOI 10.1088/1757-899X/106/1/012020
2. L. Cînda, T. Heput, E. Ardelean, "Preliminary experimental research for silver recovery from radiographic films", *International Conference on Applied Sciences, ICAS2016*, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.163, 7 pagini, 2017, WOS 000399755300024, DOI 10,1088/1757-899X/163/1/012024
3. L. Cînda, E. Ardelean, T. Heput, "Methods of silver recovery from radiographs - comparative study", *International Conference on Applied Sciences, ICAS2017*, Hunedoara, mai 2017, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.294, 8 pagini, 2018, doi:10.1088/1757-899X/294/1/012007 în curs de indexare ISI

2. Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate indexate BDI (cu specificarea BDI)

1. L.R. Cînda, "International approach of scrapping programs", in *Annals of Faculty Engineering Hunedoara - International Journal of Engineering*, tome XII, fascicula 4 (november), 2014, ISSN 1584-2673 (BDI: Google Scholar, Copernicus, Ebsco)
2. L.R. Cînda, "Non-Ferrous metals recovery", in *Acta Tehnica Corviniensis - Buletin of Engineering*, tome VIII, fascicula 4 (october-december), 2015, ISSN: 2067-3809 (BDI: Google Scholar)

3. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate BDI (cu specificarea BDI)

1. L.Cînda, E.Ardelean, M. Ardelean, L. Strugariu, "Preliminary Tests for Precious Metals Recovery from Sideritic Waste", *Proceedings of Advanced Materials Research 2014*, published in *Solid State Phenomena*, 2016, Vol. 254, p182-187. 6p. (BDI: Google Scholar, Ebsco)

4. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice

1. L.Cînda, T.Heput, E.Ardelean, "Cercetări privind recuperarea argintului de pe filmele radiografice utilizând acidul azotic", HD-47-STUD, 2017 (<http://www.fih.upt.ro/jla/images/articole/SD07/sd07-8.pdf>).

BIBLIOGRAFIE

- [1] S. Shankar, S. V. More, R. Seeta Laxman, "Recovery of silver from waste X-ray films by alkaline protease from *Conidiobolus Coronatus*", Division of Biochemical Sciences, National Chemical Laboratory, 2011, Pune – 411008, India
- [2] S.Aktas, M.H. Morcali, O.Yucel, „Silver recovery from waste radiographic films by cementation and reduction”, Canadian Metallurgical Quarterly, 2010, Volume 49, No.2, pp.147-154
- [3] S.O. Masebinu, E. Muzenda, "Review of silver recovery technics from radiographic effluents and X-ray film waste", Proceeding of the World Congress on Engineering and Computer Science WCECS 2014, San Francisco, USA, Volume II, pp. 22-24
- [4] http://www.academia.edu/6209804/Recovery_of_precious_metals_from_e-waste
- [5] P. A. Ramirez, V.E. Reyes, M.A. Veloz, "Silver recovery from radiographic films using an electrochemical reactor", International Journal of electrochemical science, 2011, Volume 6, 6151-6164
- [6] <http://sanatate.bzi.ro/1-din-3-romani-este-iradiat-inutil-vezi-care-este-doza-maxima-pe-care-o-poti-acumula-intr-un-an-si-ce-risti-daca-o-depasesi-1637>.
- [7] U.U. Jadhav, H. Hocheng, „A review of recovery of metals from industrial waste”, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012, Volume 54, Issue 2
- [8] A.D.Bas, E.Y.Yazici, H. Deveci, "Recovery of silver from X-ray film processing effluents by hydrogen peroxide treatment", Hydrometallurgy, 2012, Volume 121-124, 6, pp. 22-27
- [9] L.R. Cînda, "Non-Ferrous metals recovery", Simpozion Științific Studentesc HD-45-STUD, 22-23 mai, Hunedoara, România, 2015, 9 pag.
- [10] V.I.E. Ajiwe, I.E. Anyadiegwu, „Recovery of silver from industrial waste, cassava solution effects”, Separation and purification technology, 2000, Volume 18, pp. 89-92
- [11] J. Marincovic, M. Korac, Z.Kamperovic, I.Matic, "Recycling of silver from exposed X-ray films", Acta Metalurgica Slovaca, 2006, Volume 12, pp. 262-268
- [12] N. Nakiboğlu, D. Toscali, G. Nişli, T.J. Chem, "A Novel Silver Recovery Method from Waste Photographic Films with NaOH Stripping", 2003, Volume 27, pp. 127-133, vizualizat pe: https://www.researchgate.net/publication/238770816_A_Novel_Silver_Recovery_Method_from_Waste_Photographic_Films_with_NaOH_Stripping
- [13] <http://www4.uwm.edu/shwec/publications/cabinet/pdf/430wp9603.pdf>
- [14] <https://www.bullionvault.com/gold-news/silver-mining-051220152>
- [15] <https://www.silverinstitute.org/site/supply-demand/silver-production/>
- [16] <https://www.silverinstitute.org/site/2014/12/10/silver-demand-for-industrial-applications-forecast-to-reach-nearly-680-million-ounces-in-2018/>
- [17] B.H. Robinson, "E-waste: An assessment of global production and environmental impacts", Sci. Total Environ. 2009, Volume 408, pp. 183–191.
- [18] European Parliament. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). Off. J. Eur. Union 2003, Volume L37, pp. 24–38.
- [19] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks, S. Masood, „Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective”

- [20] Office of Solid Waste, "Electronic Waste Management in the United States-Approach 1"; U.S Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2008; p. 56.
- [21] J. Puckett, L. Byster, S. Westervelt, R. Gutierrez, S. Davis, A. Hussain, M. Dutta, „Exporting Harm—The High-Tech Trashing of Asia“; The Basel Action Network (BAN) Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC): Seattle, WA, 2002,USA
- [22] J. Cui, E. Forssberg,„Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review“, J. Hazard. Mater, 2003, Volume 99, pp. 243–263.
- [23] S. B. Tay, G. Natarajan, M. N. bin Abdul Rahim, H. T. Tan, M. C. Ming Chung, Y.P. Ting, W. S. Yew, Scientific reports, "Enhancing gold recovery from electronic waste via lixiviant metabolic engineering in *Chromobacterium violaceum*", <http://www.nature.com/articles/srep02236#ref5>
- [24] I. M. Ritchie, M J Nicol, W P Staunton, "Are there Realistic Alternatives to Cyanide as a Lixiviant for Gold at the Present time?"
- [25] http://en.rmgc.ro/Content/uploads/experts_opinion/Processing-and-Leaching-Alternatives.pdf
- [26] A. Anindya, "Minor Elements Distribution during the Smelting of WEEE with Copper Scrap". Ph.D Thesis, RMIT University, Melbourne, Australia, 2012.
- [27] S. Gos, A. Rubo, "The relevance of alternative lixivants with regard to technical aspects, work safety and environmental safety", vizualizat pe <http://technology.infomine.com/enviromine/publicat/cyanide.pdf>
- [28]<http://www.isri.org/recycling-industry/commodities-specifications/nonferrous-scrap#.VASNZ6MkG9g>
- [29]<http://www.united-commodity.com/en/Tailing-recycling.html>
- [30]<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11002659>
- [31] <http://www.kuraraychemical.com/Applications/applications.htm>
- [32] H. Baba, "An efficient recovery of gold and other noble metals from electronic and other scraps", Conservation & Recycling Journal , 1987, Volume 10, no. 4, pp. 247-252
- [33] M. Schluep, et al. UNEP. „Recycling - From E-Waste to Resources, in Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies“, http://www.unep.org/PDF/PressReleases/E-Waste_publication_screen_FINALVERSION-sml.pdf (2009).
- [34] T. Sivakumar, G. Vijayaraghavan, A.Vimal Kuma, "Global challenge in e- waste management: Indian scenario", International Journal of Advanced Engineering Technology, 2011
- [35] J. Cui, L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review" , Journal of Hazardous Materials, 30 October 2008,Volume 158, Issues 2–3, pp 228–256
- [36] W. Wai, L. Eugene, Arun S. Mujumdar, "Gold Extraction and Recovery Processes", MINERALS, METALS AND MATERIALS TECHNOLOGY CENTRE, (M3TC), National University of Singapore, Minerals, Metals and Materials Technology Centre (M3TC), Faculty of Engineering, National University of Singapore, <https://pdfs.semanticscholar.org/7559/67e38c3b788c9d41aaedec4f3d5ebd921855.pdf>
- [37] J. C. Yannopoulos, "The Extractive Metallurgy of Gold", Cap.6, Leaching Low-grade gold ores, 1991 Van Nostrand Reinhold
- [38] C. M .Juarez, A. J. B. Dutra, "Gold electrowinning from thiourea solutions" Minerals Engineering, 2000

- [39] H. Y. Lee, S. G. Kim, J. K. Oh, "Cementation Behavior of Gold and Silver Onto Zn, Al and Fe Powders from Acid Thiourea Solutions", *Canadian metallurgical Quarterly*, 1997, Volume 36, Issue 3, pp. 149-155
- [40] Stephen La Brooy, H.G. Linge, G.S. Walker, "Review of gold extraction from ores", *Minerals Engineering*, 10/1994; Volume 7(10), pp. 1213-1241.
- [41] E. A. Martell, R. M. Smith, "Critical stability constants", *Inorganic complexes*, 1976, Volumul 4, Plenum Press, ISBN 978-1-4757-5506-0
- [42] J. Brent Hiske, V.P. Atluri, "Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants", *Mineral Processing and Extractive. Metallurgy Review*, 1988, Voume. 4, pp 95-134
- [43] A. M. Sullivan, P. A. Kohl, "Electrochemical Study of the Gold Thiosulfate Reduction", *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, volume 144, issue 5, pp. 1686-1690
- [44] Xin-Min Zhang, "The dissolution of gold colloids in aqueous thiosulfate solutions", PhD thesis, 01/2008, Murdoch University
- [45] M. G. Aylmore, D. M. Muir, "Thiosulfate Leaching of Gold - A Review" *Australia Minerals Engineering*, 02/2001; 14(2):135-174.
- [46] C. A. Fleming, "Hydrometallurgy of precious metals recovery", *Hydrometallurgy*, June 1992, Volume 30, Issues 1-3, , pp. 127-162
- [47] F. W. McQuiston and T. G. Chapman, "Recovery of gold or silver", 1951, US 2545239 A
- [48] A. M. Sastre, A. Madi, J. L. Cortina, F. J. Alguacil, "Solvent extraction of gold by LIX 79: experimental equilibrium study", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, April 1999, Volume 74, Issue 4, pp. 310-314,
- [49] Lee et al, "Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones", *Journal of hazardous materials*, 2010, 178(1-3):1115-9.
- [50] N.V. Nguyen, J. Jeong, M.K. Jha, J. Lee, K. Osseo-Asare, "Comparative studies on the adsorption of Au(III) from waste rinse water of semiconductor industry using various resins", *Hydrometallurgy*, 2010, Volume 105, No. 1-2, pp. 161-167
- [51] Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng, J. Li, "Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards" *Procedia Environmental Sciences*, 2012, Volume 16, pp. 560-568
- [52] A. Anand, M. Kumar Jha, V. Kumar, R. Sahu, "Recycling of Precious Metal Gold from Waste Electrical and Electronic Equipments (WEEE): A review", *Conference: XIII International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2013)*, At Bhubaneswar, 2013, Volume: 3
- [53] https://www.researchgate.net/profile/Sabir_Syed2/publication/257130916_Recovery_of_gold_from_secondary_sources-A_review/links/55b7546208ae092e9657101d/Recovery-of-gold-from-secondary-sources-A-review.pdf
- [54] http://www.saimm.co.za/Conferences/Pt2012/695-714_Rumpold.pdf
- [55] <http://www.emitec.com/en/environmental-protection/environmentally-sound-recycling.html>
- [56] http://media.gm.com/media/ro/ro/opel/news.detail.html/content/Pages/news/ro/ro/2014/opel/05_10_25_ani_de_convertoare_catalitice.html
- [57] J. Kaspar, P. Fornaiero, and N. Hickey, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives", *Catalysis Today*, 2013, Volume 77, 2003, pp. 419-449
- [58] http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter
- [59] <http://www.tobecarbon.ro/catalizator.php>
- [60] <http://www.matthewsvolvo.com/>

- [61] C. Hagelüken, "Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen, Herstellung, Entwicklung, Recycling, Ökologie 2", 2005, aktualisierte und erweiterte Auflage, Expert Verlag Renningen,.
- [62] C. Hagelüken, "Recycling von Autoabgaskatalysatoren. Schriftenreihe der GDMB", 2008, Volume 115, pp. 69-85
- [63] M.A. Barakat and M.H.H. Mahmoud, "Recovery of platinum from spent catalyst", Hydrometallurgy, 2004, vol. 72, pp. 179-184
- [64] D.J. De Aberasturi, R.Pinedo, I.R. De Larramendi, J.I.R De Larramendi and T. Rojo, "Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters", Minerals Engineering, 2011, Volume 24, pp. 505-513
- [65] D. Nilanjana, "Recovery of precious metals through biosorption – A review" Hydrometallurgy, 2010, Volume. 103, pp. 180-189.
- [66] A. Fornalczyk, M. Saternus, "Platinum recovery from used auto catalytic converters in electrorefining process", <https://pdfs.semanticscholar.org/4e5f/9b18c255414813d2d2097d95fdc2412905b6.pdf>
- [67] ATSDR, <http://www.atsdr.cdc.gov/>, The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1990
- [68] <http://www.encyclopedia.com/science-and-technology/chemistry/compounds-and-elements/silver>
- [69] http://umpir.ump.edu.my/3143/1/CD5832_MOHD_ASRAF_CHE_AMAT.pdf
- [70] <http://arts.bev.net/roperldavid>
- [71] P. A. Ramírez O., „Estudio electroquímico preliminar para depositar Ag proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica“, Bachelor degree Thesis, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2005, México
- [72] H. Zhouxiang et al., "A method to recovery silver from X-ray films with spent fixing bath", Hydrometallurgy, 2008, Volume 92, pp. 148-151
- [73] S. Syed, S Suresha, L.M Sharma, A.A. Syed, "Clean technology for the recovery of silver from processed radiographic films", Hydrometallurgy, March 2002, Volume 63, Issue 3 , pp. 277-280
- [74] <http://www.capepreciousmetals.com/silver-recovery/profiting>
- [75] P.B. Norton, The New Encyclopedia Britanica, Vol. 10, Encyclopedia Britanica, Chicago, IL, 1994, pp 447-449
- [76] C. Songkrouah, W. Nacbanpote and P. Thiravetyan, Process Biochem, 2004, 39, 1553
- [77] E. A. Abdel-Aal, F. E. Farghaly, "Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching-cementation technique", Powder Technology, 9/5/ 2007, Volume 178, pp. 51-55
https://www.researchgate.net/profile/E_Abdel-Aal/publication/229188714_Preparation_of_silver_powders_in_micron_size_from_used_photographic_films_via_leaching-cementation_technique/links/00b7d529b6ff856060000000/Preparation-of-silver-powders-in-micron-size-from-used-photographic-films-via-leaching-cementation-technique.pdf
- [78] V. Arslan, M. Ucurum, H. Vapur, O. Bayat, "Recovery of Silver from Waste Radiographic Films by Chemical Leaching", Asian Journal of Chemistry, 2011, Volume 23, No. 1, pp. 67-70
- [79] E.Y.Yazici, A. D. Bas, H. Deveci, "Extraction of Silver from Waste X-ray Films by Thiosulphate Leaching", Proceedings of the XIIth International Mineral Processing Symposium, Cappadocia-Nevşehir, Turkey, October 2010.

- [80] M. Karavasteva, "The effect of nonylphenylpolypoliethylene Glycol on the Kinetics and Morphology of Silver Cemented Using Zinc, Iron, Copper and Alluminium", *Hydrometallurgy*, 2009, Volume 95, pp 337-340
- [81] N. Sathaiyan, P. Adaikkalam, J. J. A. M. Abdul Kader, and S. Visvanathan, "Recovering Silver from Photographic Process Wastes", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 1990, Volume 42, Issue 10, pp 38-40
- [82] <https://www.elsevier.com/books/encyclopedia-of-materials-science-and-technology/mahajan/978-0-08-043152-9>
- [83] J. K. Pradhan, S. Kumar, "Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads sp*", *Waste Management resources*, November 2012, Voume 30. No. 11, pp. 1151-1159
- [84] <https://www.usbr.gov/research/AWT/reportpdfs/report050.pdf>
- [85] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks, S. Masood, "Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective", *Faculty of Science, Engineering and Technology, Swinburne University of Technology, Hawthorn, VIC 3122, Australia*;
- [86] <http://www.unicore.com/en/industries/recycling/precious-metals-refining/>
- [87] <https://www.riseproject.ro/articol/afacerea-aurului-cum-si-de-ce-cianura-creste-profitul/>
- [88] http://www.usamvcluj.ro.cercetare/PN2_441/2009.html
- [89] <http://www.capepreciousmetals.com/silver-recovery/profitng>
- [90] M. Abhishek, S. Sudhakar, B. Senthil, "Radiographic waste management – an overlooked necessity", January 2015, vizualizat pe:
https://www.researchgate.net/publication/281492211_RADIOGRAPHIC_WASTE_MANAGEMENT_-AN_OVERLOOKED_NECESSITY
- [92] <http://www.apmex.com/education/bullion/what-is-production-silver>
- [92] <https://www.moneymetals.com/news/2016/11/29/peak-silver-higher-prices-000959>
- [93] <https://www.google.com/patents/US6290749> - Preparation of ultra-pure silver metal US 6290749 B1
- [94] M. Jaskuła, "Cementation of Silver Ions on Metallic Copper", *Jordan Journal of Earth an Environmental Sciences*, 2009, Volume 2(1), pp.84- 95
- [95] <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es2038596>
- [96] http://www.ysxbcn.com/down/2014/11_en/40-p3732.pdf
- [97] M.G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, "Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity", *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2009, Volume2:3, pp. 104-111
- [98] <https://www.rroj.com/open-access/silver-nanoparticles--properties-synthesis--applications.php?aid=52244>
- [99] D. Kim, S. Jeong, J. Moon, "Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection", 2006, *Nanotechnology*, doi: 10.1088/0957-4484/17/16/004
- [100] S. Iravani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, "Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods", *Res Pharm Sci.*, 2014, Volume 9(6), pp. 385-406
- [101] http://nano-cemms.illinois.edu/media/content/teaching_mats/online/gold_and_silver_nanoparticles/docs/procedure.pdf
- [102] M. Rycenga, CM. Cobley, Zeng J, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin and Y. Xia, "Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications", *Department of Biomedical Engineering, Washington University, St. Louis, Missouri 63130, United States*

- Chem. Rev., 2011, 111 (6), pp 3669–3712, DOI: 10.1021/cr100275d
vizualizat pe:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3110991/>
- [103] M. Muzamil, N. Khalid, M. Danish, S. Azizand, A. Abbas, "Synthesis of silver nanoparticles by silver salt reduction and its characterization", NED University of Engineering & Technology, Karachi, Pakistan, vizualizat pe:
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/60/1/012034/pdf>
- [104] S. Rama, K. Perala, S. Kumar, "On the Mechanism of Metal Nanoparticle Synthesis in the Brust–Schiffirin Method" Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India Langmuir, 2013, 29 (31), pp. 9863–9873,
- [105] B. Khodashenas, H.R. Ghorbani, "Synthesis of silver nanoparticles with different shapes", Arabian Journal of Chemistry, 2015, 1-16
- [106] F. E. Randa, S. Kamyar, B. A. Mansor, A.I. Nor, and Z. Norhazlin, "Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of κ -carrageenan", Nanoscale Research Letters, 2015, 10:302
- [107] S. Wojtysiak, A. Kudelski, "Influence of oxygen on the process of formation of silver nanoparticles during citrate/borohydride synthesis of silver sols", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, Volume 410, pp. 45-51
- [108] L.S. Li, J. Hu, W. Yang, A.P. Alivisatos, "Band gap variation of size-and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods", Nano Letters, 2001, vol. 1, no. 7, pp. 349–351
- [109] B. Knoll, F. Keilmann, "Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy", vizualizat pe:
<https://www.nature.com/nature/journal/v399/n6732/abs/399134a0.html>
- [110] <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/physical-properties-of-colloidal-solutions/>
- [111] N.L. Pacioni, C.D. Borsarelli, V. Rey and A.V. Veglia, "Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles-A Mechanistic Perspective", Silver Nanoparticles Applications, Engineering Materials, Springer, CHAM, 2015, pp.13-46
- [112] K. Dongjo, J. Sunho, M. Jooho, "Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection", Institute Of Physics Publishing Nanotechnology, Nanotechnology, 2006, Volume 17, pp.4019–4024, vizualizat pe:
https://www.researchgate.net/publication/51465722_Synthesis_of_silver_nanoparticles_using_the_polyol_process_and_the_influence_of_precursor_injection
- [113] R.S. Jawaad, K.F. Sultan and Al-Hamadani AH, "Synthesis of silver nanoparticles", ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, april 2014, vol.9, no. 4, vizualizat pe:
http://www.arnjournals.com/jeas/research_papers/rp_2014/jeas_0414_1075.pdf
- [114] P. González, F.J. Recio, D. Ribera, O. González, P. DaSilva, P. Herraste, M. Avila-Rodriguez, "Silver Recovery from Acidic Solutions by Formation of Nanoparticles and Submicroparticles of Ag on Microfiltration Membranas", INTECH Open Access Publisher, 2011, www.intechopen.com
- [115] N. Shidong, L. Chunyan, Z. Zhiying, L. Yun, "Nitric acid-mediated shape-controlled synthesis and catalytic activity of silver hierarchical microcrystals" 2016, Issue 26, vizualizat pe:
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c5ra25597j>
- [116] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10837630>
- [117] C.N. Likos, K.A. Vaynberg, H. Löwen, N.J. Wagner, "Colloidal Stabilization by Adsorbed Gelatin", Langmuir, 2000, Volume16(9), pp. 4100-4108, vizualizat pe:
<http://www2.thphy.uni-duesseldorf.de/~hlowen/doc/op/op0089.pdf>

- [118] J. Pulit, M. Banach, "Preparation of nanocrystalline silver using gelatin and glucose as stabilizing and reducing agents, respectively", vizualizat pe: http://www.chalcogen.ro/787_Pulit.pdf
- [119] M. Darroudi, M.B. Ahmad, A.H. Abdullah, N.A. Ibrahim, K. Shameli, "Effect of Accelerator in Green Synthesis of Silver Nanoparticles", vizualizat pe: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2996783/> 1.
- [120] S. Kheybari, N. Samadi, S.V. Hosseini, A. Fazeli, M.R. Fazeli, "Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method", vizualizat pe: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3304363/>
- [121] C. Pettegrew, Z. Dong, M.Z. Muhi, S. Pease, M.A. Mottaleb, M.R. Islam, "Silver Nanoparticle Synthesis Using Monosaccharides and Their Growth Inhibitory Activity against Gram-Negative and Positive Bacteria", 2014, vizualizat pe: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2014/480284/> 3.
- [122] M. M. Bambesiwe Mayland and S. Oluwatobi Oluwafemi, "Sugar-Reduced Gelatin-Capped Silver Nanoparticles with High Selectivity for Colorimetric Sensing of Hg²⁺ and Fe²⁺ Ions in the Midst of Other Metal Ions in Aqueous Solutions", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, 118096–8108, vizualizat pe: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol11/110908096.pdf>
- [123] S.M. Meshram, S.R. Bonde, I.R. Gupta, A.K. Gade, M.K. Rai, "Green synthesis of silver nanoparticles using white sugar", vizualizat pe: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23705290> 5
- [124] M.H. El-Rafie, H.B. Ahmed, M.K. Zahran, "Facile Precursor for Synthesis of Silver Nanoparticles Using Alkali Treated Maize Starch", *International Scholarly Research Notices*, 2014, Article ID 702396, 12 pages, vizualizat pe: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2014/702396/>
- [125] V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities", *Adv Colloid Interface Sci.* Jan 30, 2009, Volume 145(1-2), pp. 83-96
- [126] K.S. Chou, C.Y. Ren, "Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method", *Materials Chemistry and Physics*, 2000, Volume 64, Issue 3, pp. 241-246
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058400002236>
- [127] X.C. Jiang, C.Y. Chen, W.M. Chen, A.B. Yu, "Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through a Synergistic Reduction Approach", *Langmuir*, 2010, Volume 26 (6), pp 4400–4408,
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la903470f>
- [128] S. Djokić, "Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes, *Bioinorganic Chemistry and Applications*", 2008, Article ID 436458, 7 pages, vizualizat pe: <https://www.hindawi.com/journals/bca/2008/436458/>
- [129] M. Kamali, S. Ghorashi, A.A. Asadollahi, A. Mohammad, "Controllable Synthesis of Silver Nanoparticles Using Citrate as Complexing Agent: Characterization of Nanoparticles and Effect of pH on Size and Crystallinity", 2012, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 31, No. 4, vizualizat pe: http://www.sid.ir/en/VEWSSID/J_pdf/84320126403.pdf
- [130] J. Zhou, J. An, B. Tang, S. Xu, Y. Cao, B. Zhao, W. Xu, J. Chang, J.R. Lombardi, "Growth of tetrahedral silver nanocrystals in aqueous solution and their SERS enhancement" vizualizat pe: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18717580>

- [131] R. Jin , Y. Cao , C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms", vizualizat pe: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11729310>
- [132] G.N. Xu, X.L.Qiao, X.L. Qiu, J.G. Chen, "Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction", vizualizat pe: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-6a499008-4eac-3c04-ac24-1ea935bf655f>
- [133] S. Sumit, C. Kapil, S. Ishu, S. Rishabh, "Synthesis of Silver Nanoparticles by 'Electrochemical Route' through pure metallic Silver electrodes", and evaluation of their Antimicrobial Activities" , *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 28(2), September – October 2014; Article No. 49, Pages: 272-277, 2014, vizualizat pe: <http://globalresearchonline.net/journalcontents/v28-2/49.pdf>
- [134] R.A. Khaydarov, R.R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, T. Scheper, "Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, July 2009, Volume 11, Issue 5, pp 1193–1200, vizualizat pe: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-008-9513-x>
- [135] N. Dobre, A. Petică, M. Buda, L. Anicăi, T. Vişan, "Electrochemical Synthesis Of Silver Nanoparticles In Aqueous Electrolytes" , *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 2014, Vol. 76(4), vizualizat pe: https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/fullf22_863962.pdf
- [136] https://www.google.ro/search?q=Musa+%C3%97+paradisiaca+pictures&client=firefox-b&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKewj4ueDmvYvVAhWJuhQKHaf3AAAQsAQIJA&biw=1600&bih=767#q=Musa+%C3%97+paradisiaca+pictures&tbm=isch&tbs=ring:CekVvYIUnFsBEIjglUI4qSazl4Ts9vKbZaF9KntBodb6Ervmh-R7GWiY3InWbC3q7CV4P_13ocIEaYaDpm73D7OXwjaioSCSVSXipJrOXhER9nrOIuZtrhKhIJOz28ptloX0oR05eYoowBKjMqEgmdMGh1voSu-RFUAWROH5PYvioSCaH5HsZaJjciEeSpryX6LdhTKhIJdZsLersJXg8RZ7sypTGAyY4qEgn_1ehwgRphoOhEiuCvYpoVDvioSCWbvcPs5fCNqEazK7iN6Zljr&imgdii=8VoQ3zIypzF1hM:&imgcr=Zlbgyb0mQYN7OM
- [137] V. Varghese, M. Revanna, R. Kiran, M.C. Shivakumar, D. Kumar, "Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Zinc Ash, Silver from Waste X-ray and Photographic Films", *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2015, Volume 4, Issue 06, ISSN: 2278-0181
- [138] D.K. Chandre, D.A. Surendra, V.V. Mishra "Silver recovery from used X-ray film using borax compound", *IJARIE*, 2017, Volume 3(2), pp. 1744-1747 http://ijarie.com/AdminUploadPdf/Silver_recovery_from_used_x_ray_film_using_borax_compound_ijarie4329.pdf
- [139]*** Silver recovery and optimization from waste X ray photographic film using sodium hydroxide stripping, Addis Ababa University <http://etd.aau.edu.et/handle/123456789/6112>
- [140] http://www.academia.edu/6209804/Recovery_of_precious_metals_from_e-waste
- [141] G.V. Figueroa Martinez, J.R. Parga Torres, J.L. Valenzuela García, G.C. Tiburcio Munive, G.G. Zamarripa, "Kinetic Aspects of Gold and Silver Recovery in Cementation with Zinc Power and Electrocoagulation Iron Process", *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2012, Volume 2, pp. 342-349
- [142] V. Ibarra Galván, A.G. Mendoza Ruelas, A. López-Valdivieso, "Radiological Waste Processing for the Recovery of Silver through Cementation with Zinc Powder Separation Science and Technology", 2009, Volume 44(11), pp. 2695-2706,

- [143] M.P. Labra, M.R. Pérez, J.R. Serrano, E.Á. Dávila, F.B. Hernández, P. Thangarasu, "Silver Cementation with Zinc From Residual X Ray Fixer, Experimental and Thermochemical Study", *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, 2016, pp.605-613, DOI https://doi.org/10.1007/978-3-319-48210-1_76
- [144] Y. Yongbin, J. Tao, F. Ganghua, H. Boquan, H. Zhucheng, "Selective recovery of silver from an acidic solution by cementation with copper", *Journal of Central South University of Technology*, 1998, Volume 5(2), pp.113-116
- [145] S. Timur, Ö. Çetinkaya, S. Ertürk, G. Orhan, "Investigating silver cementation from nitrate solutions by copper in forced convection systems", *Minerals & Metallurgical Processing* 22, 4, 2005, pag. 205, vizualizat pe: https://www.researchgate.net/publication/263047600_Investigating_silver_cementation_from_nitrate_solutions_by_copper_in_forced_convection_systems
- [146] *** Precious metals recovery method, US 3660079 A <https://www.google.ch/patents/US3660079>
- [147] <https://www.google.ch/patents/US4753782>
- [148] L. Cînda, T. Heput, E. Ardelean, "Preliminary experimental research for silver recovery from radiographic films", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.163, 7 pagini, 2017, indexată ISI
- [149] L. Cînda, E. Ardelean, T. Heput, "Methods of silver recovery from radiographs - comparative study", *International Conference on Applied Sciences, Hunedoara, mai 2017, acceptată pentru publicare în IOP (indexată ISI)*
- [150] L. Cînda, T. Heput, E. Ardelean, "Cercetări privind recuperarea argintului de pe filmele radiografice utilizând acidul azotic", *HD-47-STUD*, 2017
- [151] L. Cînda, T. Heput, E. Ardelean, "Methods of recovering precious metals from industrial waste", *International Conference on Applied Sciences, ICAS2015, published in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.106, 9 pagini, 2016, indexată ISI
- [152] E. Köller, M. Roşculeţ, "Programare în Access", Editura Teora 2002, ISBN 973-601-909-8, Bucureşti
- [153] Grupul BDASERG, Baze de date – Fundamente teoretice și practice, Editura Infomega, 2002, ISBN 973-99970-3-1
- [154] J. Cox, J. Lambert, "Step by step – Access, Get practice files and complete eBook", 2010, ISBN 978-7356-2692-8
- [155] L. Cînda, E. Ardelean, M. Ardelean, L. Strugariu, "Preliminary Tests for Precious Metals Recovery from Sideritic Waste", *Advanced Materials and Structures VI*, 2015, 182-187

ANEXE

ANEXA 1

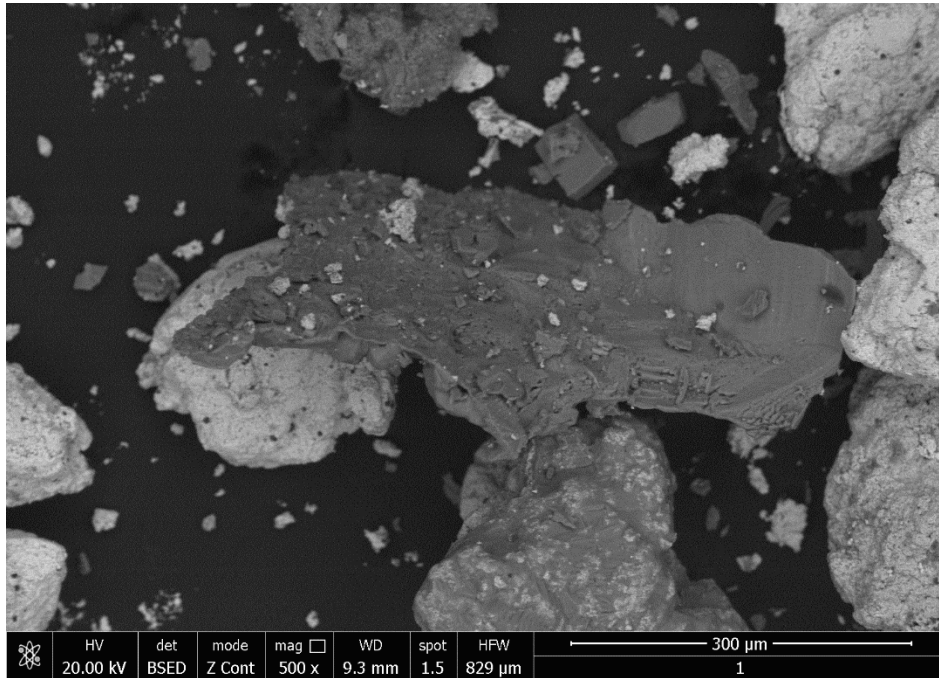
Analiza 1 EDX/SEM a filtratului leșiat cu NaOH

Particulă preponderent de argint:

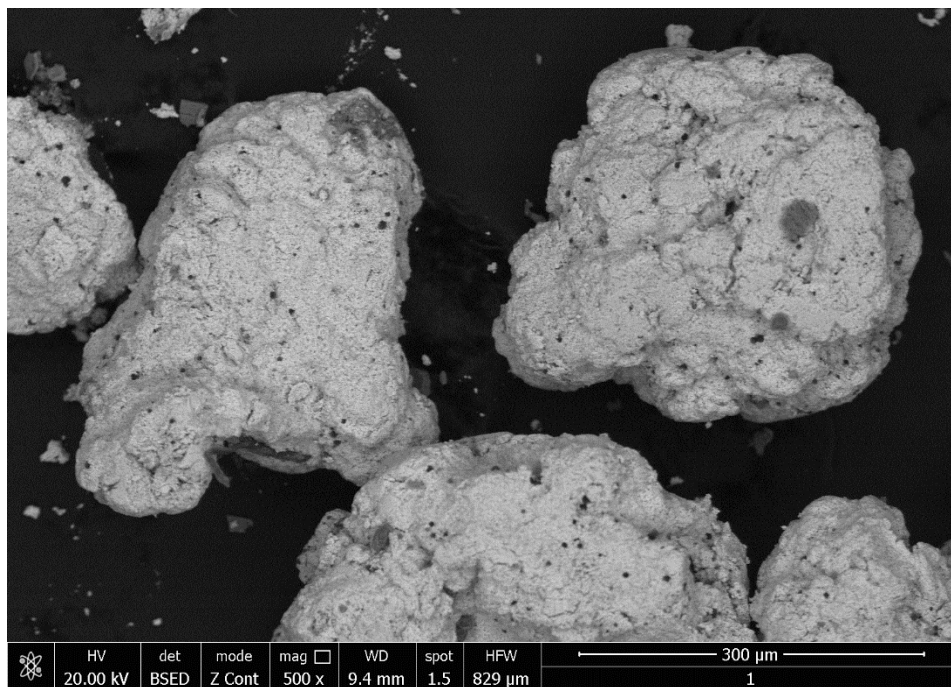
Elem	Wt %	At %
C	11.26	32.35
O	2.32	5.01
Ni	3.99	2.35
Na	19.48	29.24
Mg	1.11	1.58
Si	0.54	0.66
S	0.59	0.63
Cl	13.29	12.94
Ag	47.31	15.14
K	0.12	0.10
Total	100.00	100.00

Particulă de impuritate

Elem	Wt %	At %
B	10.04	19.13
C	11.91	20.41
O	3.24	4.17
Ni	3.80	1.33
Na	43.45	38.91
Si	0.38	0.28
Cl	26.91	15.63
K	0.26	0.14
Total	100.00	100.00



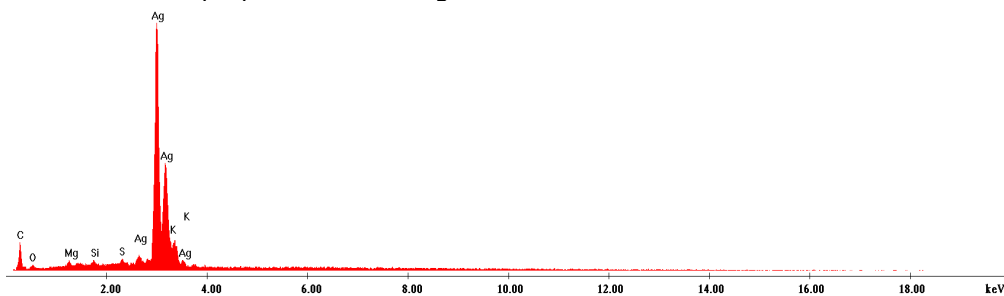
A1.1. Particule de argint și impurități, ordin de mărire 500x



A1.2. Particule de argint, ordin de mărire 500x

ANEXA 2

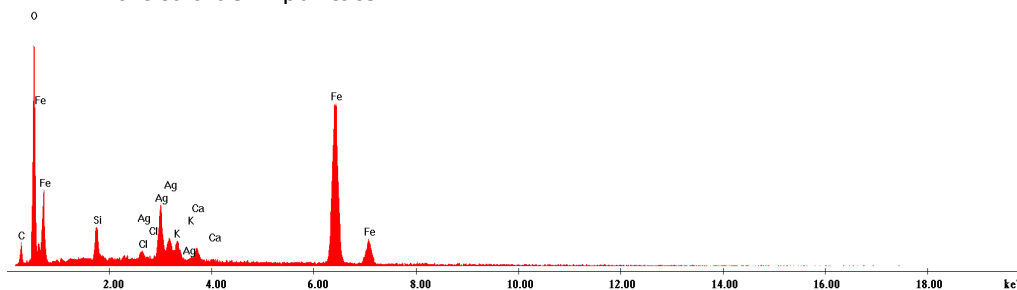
Analiza 2 a rezidului solid rezultat prin leșiere cu NaOH
 Particulă preponderent de argint



A 2.1. Analiză EDX a particulei preponderent de argint

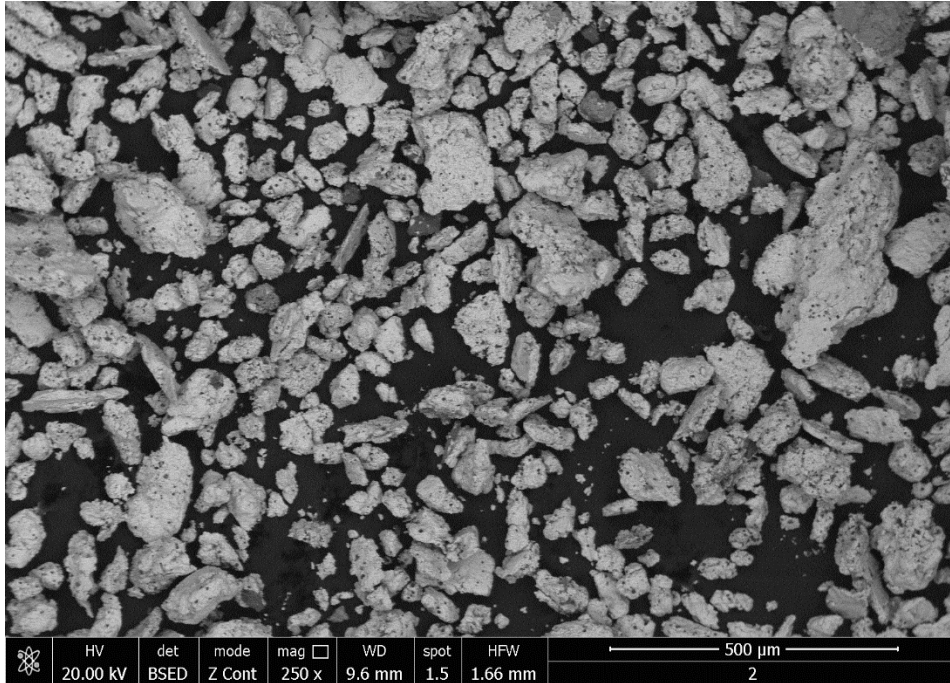
Elem	Wt %	At
C	19.10	55.53
O	6.92	15.11
Mg	2.60	3.73
Si	1.59	1.98
S	1.19	1.29
Ag	68.34	22.12
K	0.27	0.24
Total	100.00	100.00

Particulă de impuritate

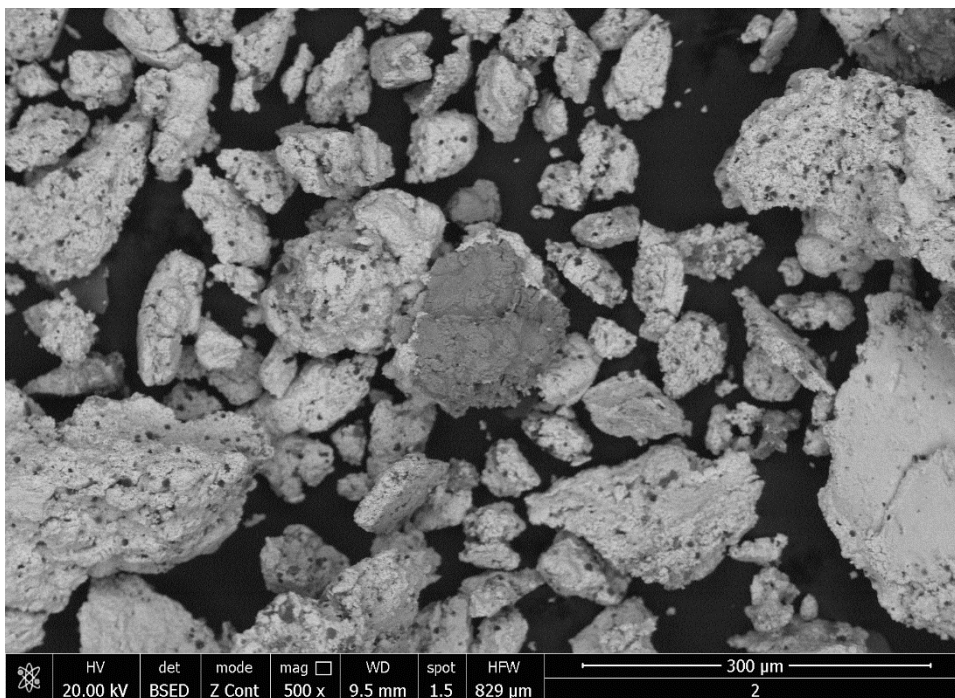


A 2.2. Analiză EDX a particulei de impuritate

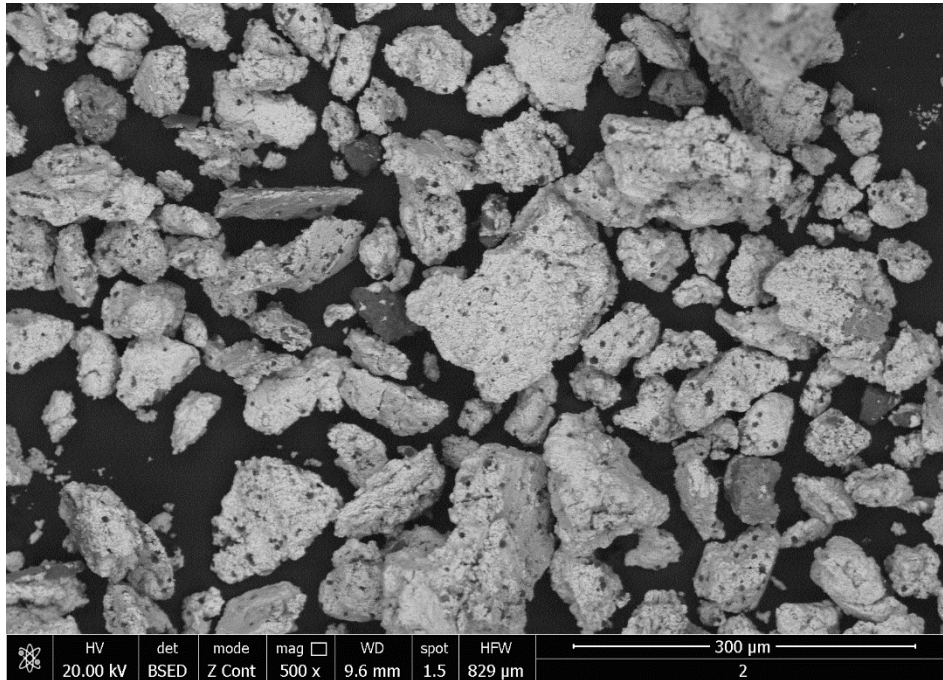
Elem	Wt %	At
C	11.63	18.38
O	60.55	71.84
Si	3.37	2.28
Cl	0.49	0.26
Ag	6.71	1.18
K	0.69	0.34
Ca	0.70	0.33
Fe	15.85	5.39
Total	100.00	100.00



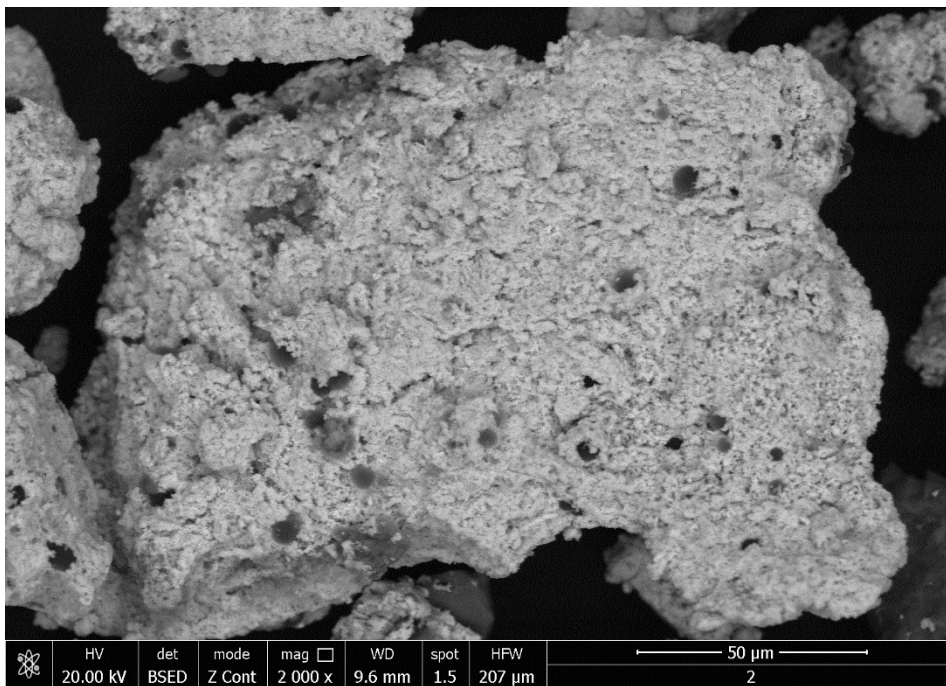
A 2.3. Particule de argint și impurități, ordin de mărire 250x



A 2.4. Particule de argint și impurități, ordin de mărire 500x



A 2.5. Particule de argint și impurități, ordin de mărire 500x



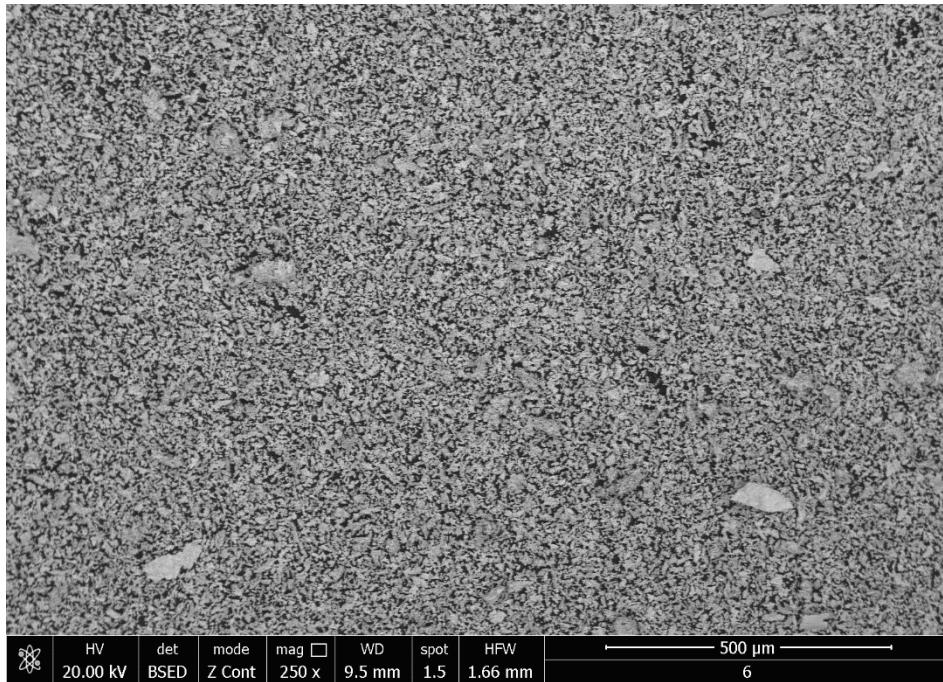
A 2.6. Particule de argint, ordin de mărire 2000x

ANEXA 3

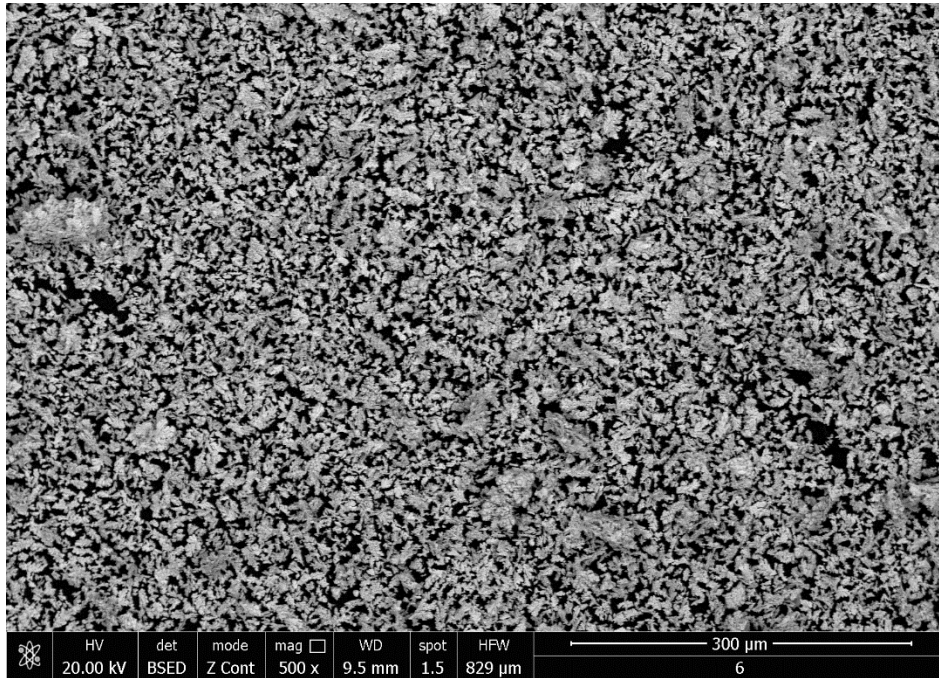
Analiza SEM a argintului stripat cu HNO_3 și cementat cu Cu

Elem	Wt %	At

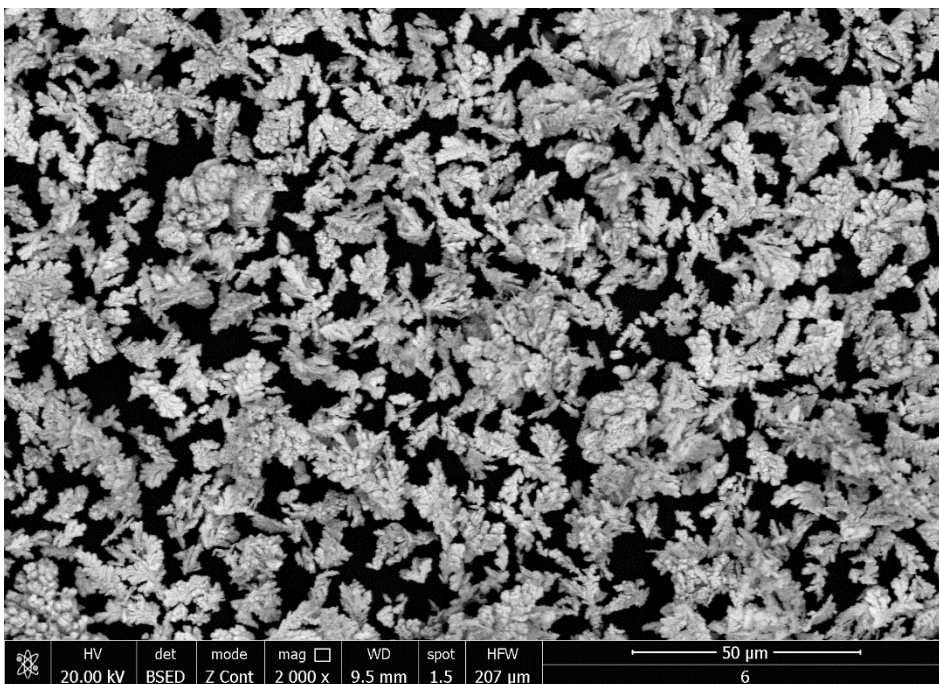
C	5.87	33.73
Mg	2.76	7.82
Ag	91.37	58.45
Total	100.00	100.00



A 3.1. Cement de argint, ordin de mărire 250x



A 3.2. Cement de argint, ordin de mărire 500x



A 3.3. Cristale de argint, ordin de mărire 2000x

ANEXA 4**Subprograme ale bazei de date****COD AUTENTIFICARE PACIENT**

```
Private Sub Command17_Click()  
If Me!Text14.Value = "2720705203136" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1660722203133" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "2800515203122" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "2930507203122" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1560508203115" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1450424203155" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "2491217203567" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "2730309203134" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "2790915203126" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1730417203144" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1901125203155" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "2660703203166" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1891224203139" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"  
End If  
If Me!Text14.Value = "1600829203166" Then  
DoCmd.OpenForm "QAutentificarePacient_CNP"
```

```
End If
If Me!Text14.Value = "5020610203126" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "6000223203155" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2730309203133" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1660622203136" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2690720203124" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1800515203122" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1930511203122" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2560521203115" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2450320203155" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2720310203134" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2690815203126" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1630417203144" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1801025203155" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2680510203166" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1881224203139" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2660720203124" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "2660722203133" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
```

```
End If
If Me!Text14.Value = "1590314202312" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
If Me!Text14.Value = "1700905201122" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_CNP"
End If
End Sub
```

```
Private Sub Command41_Click()
If Me!Text40.Value = "gabriela stoian" And Me!Text47.Value = "gabystoian" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "nicolaepopescu" And Me!Text47.Value = "rombausibiu" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "rodica costache" And Me!Text47.Value = "rodica1980" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "nataliaantonache" And Me!Text47.Value = "natalia_anton"
Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "octavianpavelescu" And Me!Text47.Value = "octav_1956" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "ioanpopescu" And Me!Text47.Value = "popescu45" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "elenastan" And Me!Text47.Value = "elenastan1949" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "mirelagavrilas" And Me!Text47.Value = "mirela_1973" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "laurabumbescu" And Me!Text47.Value = "laura_1979" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "vasilefiruleasa" And Me!Text47.Value = "vasile_73" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "claudiubadea" And Me!Text47.Value = "clau_dea90" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "letitiacosma" And Me!Text47.Value = "cosma1966" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "alexandruduma" And Me!Text47.Value = "alexa_1989" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
```

```
If Me!Text40.Value = "danenache" And Me!Text47.Value = "dan_che60" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "georgeflorescu" And Me!Text47.Value = "george2002" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "georgetavasile" And Me!Text47.Value = "georgeta2000" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "mirelaserban" And Me!Text47.Value = "mirela_1973" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "nicolaestoian" And Me!Text47.Value = "nicolae66" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "georgetapopescu" And Me!Text47.Value = "georgeta_pop"
Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "alincazimir" And Me!Text47.Value = "alin_1980" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "gabrielanton" And Me!Text47.Value = "anton_93" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "manuelaprostean" And Me!Text47.Value = "manuela56" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "ecaterinastanescu" And Me!Text47.Value = "ecaterina_1945"
Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "mirelailiescu" And Me!Text47.Value = "mirela_1972" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "lauratudose" And Me!Text47.Value = "laura_1969" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "vasileroman" And Me!Text47.Value = "vasile_63" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "laurentiudragnea" And Me!Text47.Value = "laur_1980" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "ceciliacondurateanu" And Me!Text47.Value = "cecilia1968"
Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "alindumitrescu" And Me!Text47.Value = "alin_1988" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
```

```
If Me!Text40.Value = "corinapetrescu" And Me!Text47.Value = "corina_66" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
If Me!Text40.Value = "iosifpop" And Me!Text47.Value = "pop_1970" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticarePacient_Parola"
End If
End Sub
```

COD AUTENTIFICARE MEDIC

```
Private Sub Command18_Click()
If Me!Text16.Value = "1601122203136" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_CNP"
End If
If Me!Text16.Value = "1680403203144" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_CNP"
End If
If Me!Text16.Value = "2700509203155" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_CNP"
End If
If Me!Text16.Value = "1651009203166" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_CNP"
End If
If Me!Text16.Value = "2660705203136" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_CNP"
End If
If Me!Text16.Value = "1680222203133" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_CNP"
End If
End Sub
Private Sub Command45_Click()
If Me!Text51.Value = "victorfarcean" And Me!Text52.Value = "victor_1960" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_Parola"
End If
If Me!Text51.Value = "nicolaeciubotariu" And Me!Text52.Value = "nicolae_68" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_Parola"
End If
If Me!Text51.Value = "vladimirahaiesei" And Me!Text52.Value = "vladimir65" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_Parola"
End If
If Me!Text51.Value = "irinamuntean" And Me!Text52.Value = "irina1960" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_Parola"
End If
If Me!Text51.Value = "adrianlazar" And Me!Text52.Value = "adrian1968" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_Parola"
End If
If Me!Text51.Value = "florinacazacu" And Me!Text52.Value = "florinacazacu70" Then
DoCmd.OpenForm "QAutenticareMedic_Parola"
End If
```

```
End Sub
Private Sub Command131_Click()
DoCmd.OpenForm "AaugareMedic"
End Sub
Private Sub Form_Current()
End Sub
```

