

29
203

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLAN"

"RECUPERACION DE PLATA PARA LA OBTENCION
DE NITRATO DE PLATA A PARTIR DE RESIDUOS
DE LABORATORIO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A :

MARIA DEL SOCORRO MARQUEZ VARGAS

Director de Tesis: Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

I.	INTRODUCCION	1
II.	PARTE EXPERIMENTAL	18
III.	RESULTADOS	34
IV.	DISCUSION	44
V.	CONCLUSIONES	69
VI.	ANEXO 1	70
VII.	ANEXO 2	74
VIII.	BIBLIOGRAFIA	77

PRIMERA PARTE

I. INTRODUCCION

... "Un país que cuenta con la decimocuarta planta industrial del mundo, no debe seguir atado al marco que lo ha obligado a exportar materias primas e importar manufacturas, insumos y tecnología. En la Universidad nos toca incidir en la modificación de esta deformación estructural de la sociedad y dar sustento a un nivel de actividad académica capaz de promover infraestructura humana y de investigación para que sea factible absorber, adaptar y crear las técnicas productivas, incesantemente renovadas, de cuyo empleo depende la independencia tecnológica del país y cuya disponibilidad refleja el componente más valioso de la soberanía; la independencia cultural" ..., [1].

La presente investigación está enfocada a la necesidad de recuperar plata a partir de desechos de laboratorios para la posterior obtención de nitrato de plata, cuyo precio en la actualidad es muy elevado y el presu puesto de la Universidad es bajo. Es claro que este tipo de trabajos son cada vez más necesarios debido a la situación económica que vive el país.

En el presente estudio, se señalan los pasos a seguir para la obtención de plata, utilizando para ello varios métodos que están apoyados en diversas investigaciones. Este tema de tesis podrá ser útil desde los puntos de vista económico y académico. Económico por el alto costo del nitrato de plata, y, académico por la información que proporciona el trabajo.

El escrito fue dividido en tres partes, la primera es una introducción que incluye generalidades acerca de la plata y nitrato de plata, antecedentes, una breve teoría sobre la electrodeposición y por último los objetivos que se pretenden cumplir al concluir este trabajo.

La segunda parte es la experimental que involucra materiales, equipo utilizado y descripción de los métodos para obtener la plata (y el nitrato de plata) para la cual se diseñaron cuatro métodos titulados de la siguiente manera:

- METODO I. Electrodeposición a Intensidad Controlada.
- METODO II. Descomposición de Oxido de Plata.
- METODO III. Electrodeposición a Potencial Controlado.
- METODO IV. Descomposición de Carbonato de Plata.

En cuanto al nitrato de plata, se presentan las evaluaciones realizadas de acuerdo a la American Chemical Specifications, (ACS), [2].

La tercera parte son los resultados, la discusión de éstos y las conclusiones a que se llegaron. En los resultados se incluye un estudio de costos, el cual es importante, ya que es una base para determinar que método es el más conveniente, puesto que la finalidad es obtener en primer lugar plata metálica y posteriormente nitrato de plata a un bajo costo, con un buen rendimiento y alta eficiencia.

I. 1. GENERALIDADES

La plata es el más blanco de todos los metales y tiene la más alta reflectividad óptica. Tiene una alta conductividad térmica y eléctrica. Es el segundo después del oro en maleabilidad, ductibilidad y la hoja de plata puede batirse hasta un espesor de 2.54×10^{-5} cm (0.254 micras). Se encuentra en el seno de la Tierra combinado con azufre y antimonio. Presenta resistencia a una amplia variedad de agentes corrosivos, pero se combina fácilmente con el azufre y se mancha de negro de sulfuro de plata. Forma sales y compuestos con notable fotosensibilidad y acción bactericida. En la tabla 1, se dan algunas constantes de la plata, [3].

I. 1. 1. Reacciones

La plata se encuentra en la serie electroquímica arriba del cobre y debajo del platino y oro. Su actividad química, por lo tanto, está entre la del cobre y oro. Su elevado potencial positivo de 0.8 v (cobre, 0.36 y oro 1.36 v) la sitúa en el grupo de los metales nobles.

El metal en cuestión es muy resistente a la oxidación atmosférica, cualquiera que sea su contenido de humedad, y resiste a la corrosión por ácidos diluidos (excepto el ácido nítrico) y por la mayor parte de los compuestos orgánicos, incluso los encontrados comúnmente en alimentos y bebidas.

Por otra parte, en cuanto a su toxicidad y contaminación, se sabe que la tolerancia (como metal y en compuestos solubles) es de 0.01 mg/m^3 de aire. Es moderadamente tóxico cuando se absorbe en el sistema circulatorio, [1].

I. 1. 2. Perfil tecnológico.

Existen diversos derivados químicos de la plata, como el nitrato, bromuro, plata coloidal y otros. México es un gran productor de este metal, del que exporta grandes cantidades, ejemplo de ello son los datos que a continuación se presentan:

Plata en Barras (Exportación), [4].

Año	Toneladas		Miles de Dólares	
	1984	1985	1984	1985
	1 372	1 983	335 706	261 795

Producción Nacional, [5].

Año	Volumen (Kg)	Valor (millones de pesos)
1980	1 472 557	22 498.6
1981	1 654 829	13 481.3
1982	1 550 221	23 829.1
1983	1 910 839	83 425.9
1984	1 960 690	92 860.6
1985	2 152 959	109 147.3

Es un producto de consumo y exportación que en 1979 representaba el 35% del valor de la producción total de metales, en 1984 representó el 30.6% y en 1985 el 26.7%, [5].

Los elementos principales del costo de producción son la separación y purificación de la plata, y, los métodos de fabricación en México son cianuración y concentración gravimétrica.

Los principales yacimientos con una producción superior a 50 toneladas -- en 1984, se encuentran en:

Ocampo (Coahuila)

Hidalgo del Parral, San Francisco del Oro, Santa Bárbara y Saucillo -- (Chihuahua)

Pueblo Nuevo (Durango)

Guanajuato (Guanajuato)

Taxco (Guerrero)
 Pachuca y Zimapán (Hidalgo)
 La Paz (San Luis Potosí)
 Cananea y Nacozari de García (Sonora)
 Fresnillo, Noria de los Angeles y Sombrerete (Zacatecas)*

* En julio de 1982 entró en operación la mina de tajo abierto del yacimiento de Real de los Angeles de Zacatecas para procesar 10 000 toneladas por día de mineral y una producción anual de 220 toneladas de plata, con lo cual se aumentó en un 15% la producción nacional de plata, [1].

Las principales compañías que benefician plata en México son:

Industrial Minera México, que opera en distintas minas en Taxco, Parral y Charcas.

Frisco S.A., participa en las minas de Real de los Angeles y San Francisco del Oro.

Industrias Peñoles, participa en Minera las Torres. La Encantada y La Negra.

Compañía Minera Fresnillo, con Zimapán, Naica y Santo Niño.

Industrias Luismín, con Tayoltita y Minas San Luis.

Compañía Minera Mexicana Avino.

El valor de la plata ha variado grandemente en el transcurso del tiempo, siendo preferida al oro hasta antes del descubrimiento de América. Dos --terceras partes de las reservas mundiales de plata son como subproducto -- de las minas de cobre, plomo y zinc, por lo que su explotación está ligada a la de estos metales.

A continuación se presentan datos sobre la cotización de la plata en México (Plata en Barra).

Noviembre de 1986	175 650 pesos/Kg
Marzo de 1987	265 052 pesos/Kg
Abril de 1987	317 998 pesos/Kg

El principal consumidor de plata es la Industria Fotográfica. Tan solo - en Estados Unidos, el uso en esta Industria fue del 43% del consumo total. Importó de México 37.9 millones de onzas de plata correspondiente al 24% de sus importaciones.

Se usó durante siglos como moneda, en joyería y objetos artísticos. La acuñación sigue siendo importante en algunos países tanto de moneda de - uso como en medallas conmemorativas. Las monedas que guardan pueblos como el norteamericano, el mexicano, el hindú, etc., se estima en 2 000 millones de onzas, según el Bureau of Mines.

A continuación se presentan datos sobre la producción total de plata en diversos países, donde México ocupa el primer lugar, [5]:

	<u>Millones de Onzas</u>		<u>% de Producción</u>
	<u>1984</u>	<u>1985</u>	<u>Total 1985</u>
México	67.8	69.3	17.31
Perú	56.5	57.0	14.24
U.R.S.S.	47.4	47.0	11.74
U.S.A.	44.4	43.0	10.74
Canadá	37.6	38.0	9.49
Resto del Mundo	144.8	146.0	36.48
	<u>398.5</u>	<u>400.3</u>	<u>100.0</u>

TABLA 1.

C O N S T A N T E	V A L O R	U N I D A D E S
PUNTO DE FUSION	960.5	°C
PUNTO DE EBULLICION	1950	°C
DENSIDAD	10.5	g/cm ³
PRESION DE VAPOR (a 1178 °C)	0.14	mmHg
CALOR LATENTE DE FUSION	24.9	cal/g
CALOR DE VAPORIZACION	556	cal/g
POTENCIAL	0.80	volts
EQUIVALENTE ELECTROQUIMICO (a 25 °C)	1.1175	mg/A seg

I.1.3. Nitrato de Plata

Es la sal más importante de la plata, y es la materia de partida para la separación de casi todos los demás compuestos de plata. Se obtiene disolviendo la plata en ácido nítrico y evaporando la solución. La solubilidad de esta sal aumenta con la temperatura, [3].

Temperatura (°C)	20	40	60	80
Solubilidad (g/100g de agua)	222	376	525	669

Punto de Fusión: 212 °C

Por otra parte, de acuerdo a la ACS, [2], las especificaciones que se requieren para el reactivo en cuestión, se dan en la tabla 2.

TABLA 2.

P R U E B A	E S P E C I F I C A C I O N
ENSAYO	99.8-100.5% [24]
MATERIA INSOLUBLE	No hay
CLORUROS	No más de 5 ppm
ACIDOS LIBRES	No hay
SUSTANCIAS NO PRECIPITADAS	
POR ACIDO CLORHIDRICO	No más de 0.01%
SULFATOS	No más de 0.002%
COBRE	No más de 2 ppm
FIERRO	No más de 2 ppm
PLOMO	No más de 0.001%

I.2. ANTECEDENTES

Se han realizado varios procedimientos para la recuperación de plata a partir de desechos de laboratorios. Uno de ellos es método empleado por Willbanks, [6], que se basa en la conversión de sales insolubles de plata a hidróxido de plata utilizando hidróxido de sodio, que con temperatura se pasa a óxido de plata, el cual se descompone en plata metálica al someterlo a 500 °C.

El procedimiento anterior fue mejorado por Stead y Hayes, [7]. Residuos de plata eran secados arriba de 110 °C y se mezclaron con una cantidad equivalente de carbonato de potasio asumiendo que los residuos consisten enteramente de cloruro de plata. El carbonato de potasio fue elegido sobre el carbonato de sodio debido a que forma una escoria con un bajo punto de fusión. Determinaron que al mezclar los residuos con carbonato de potasio se obtienen los más altos rendimientos. La mezcla se colocó en un crisol y se metió en un horno a 1000 °C, ya que a esta temperatura la plata reducida funde formando un revestimiento en el fondo del crisol.

Un procedimiento que data de los tiempos de Faraday y fue elegido por Kathryn J., "et. al.", [8], para recuperar plata también de residuos de laboratorio, es la electrodeposición; para esto lo que se hace es complejar la plata utilizando cianuro de potasio (para esto se ajusta el pH a 12.5, debido a que la formación de compuestos coloridos es menor a este pH que resulta ser el óptimo para llevar a cabo la electrodeposición de la plata) y electrodepositan la plata empleando electrodos de acero inoxidable conectados a una fuente de poder, aplicando una corriente de 2 A/dm². Mencionan también que el método es muy barato y además elaboran nitrato de plata a partir de la plata recuperada obteniendo un 100% de pureza del reactivo.

Otro método para recuperar plata es utilizando reductores orgánicos como lo es el ácido ascórbico, [9], el cloruro de plata es digerido en una mezcla oxidante (ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados). La so-

lución oxidante es una solución saturada con permanganato de potasio. El ácido ascórbico se utiliza a una concentración de 0.94 M. La plata es precipitada como metal al adicionar el -- ácido ascórbico. El uso de este reductor orgánico también es utilizado por James W. y Lena B., [10], sólo que ellos recuperan la plata a partir de artículos pesados como vajillas, conductores electrónicos, joyería, soldadura, etc., y la pasan a nitrato de plata para utilizarla en el laboratorio. Lo que hacen es disolver el artículo que contiene plata en ácido nítrico concentrado y agregan ácido clorhídrico diluido para precipitar la plata, separan el precipitado y lo lavan con agua para remover las sales adsorbidas conteniendo otros metales, tales como cobre, níquel, zinc, etc. El cloruro de plata húmedo se disuelve con agitación en hidróxido de amonio concentrado y se adiciona a la solución un exceso de ácido ascórbico --- (aproximadamente 1 M) para asegurar la completa reacción. El precipitado de plata es un polvo fino gris que aparece lentamente en el medio de reacción. El sobrenadante lo filtran y enjuagan con agua. Después enjuagan la plata con acetona. Una vez que esta seca la disuelven en ácido nítrico para hacer -- una solución de nitrato de plata o bien funden la plata para hacer barras de ésta.

Foust, [11], recupera plata de desechos de laboratorio, cloruro de plata fué reducido reducido con polvo de zinc en una solución diluida de ácido sulfúrico para dar plata elemental. La reacción es completa en cinco minutos. El ácido sulfúrico reduce el exceso de zinc. La plata fue aislada y oxidada a nitrato de plata por adición de ácido nítrico concentrado. El nitrato de plata lo aislaron con un rendimiento del 76% por -- recristalización.

Otros investigadores, [12], lograron recuperar plata de resi

duos por un procedimiento sencillo y barato según mencionan. Se aplica para recuperar plata de residuos de cloruro de plata. Los rendimientos fueron de 87-91% de nitrato de plata en solución. El método consiste en la utilización de intercambiadores iónicos que finalmente conducen a la obtención de nitrato de plata líquido.

Una tesis relacionada con el tema en cuestión, [13], menciona la recuperación de plata a partir de fijadores fotográficos utilizando el método de electrodeposición.

Wolf, [14], recupera plata a partir de películas; pesó alrededor de 3 gramos de película en trozos pequeños y los colocó en un crisol de porcelana. Se calienta al rojo vivo durante 5 minutos, posteriormente adicionó a las cenizas 5 ml de ácido nítrico en agua 1:1 y calienta. Se filtra y colecta el extracto ácido. Adicionó solución de hidróxido de sodio al 5% hasta obtener un precipitado color café, entonces adicionó ácido nítrico gota a gota hasta disolver el precipitado, puso un alambre de cobre de 2 a 3 pulgadas a la solución y lo dejó toda la noche. La reacción de desplazamiento es inmediatamente pero requiere de tiempo para ser completa. Remueve el alambre y colectó el precipitado de plata sobre un filtro, así obtiene la plata metálica que finalmente se puede fundir para obtener barras de este metal.

I.3. TEORIA DE LA ELECTRODEPOSICION

La electrodeposición es un método electroquímico que consiste en la formación de un depósito de un metal sobre otro metal, basándose en el hecho de que al pasar una corriente eléctrica directa por una solución de un electrolito, algunos iones con carga negativa son oxidados al estado de elemento. Esta descomposición de un electrolito en solución se conoce con el nombre de electrólisis.

El conductor por el cual la corriente entra a la solución se llama ánodo (esto implica que por él sale el flujo de electrones) y el conductor por el cual la corriente sale de la misma se llama cátodo y son nombrados electrodos positivo y negativo respectivamente. El generador de corriente eléctrica carga el ánodo, es decir, impone un potencial mayor en éste provocando así el flujo de electrones, de esta manera atrae los iones con carga negativa (aniones), pero repele los iones con carga positiva (cationes); éstos últimos son atraídos por el cátodo cargado negativamente que repele a los aniones desplazándolos hacia el ánodo. Los iones con carga positiva se reducen, puesto que al ponerse en contacto con el cátodo ganan un electrón por cada carga positiva que tienen, y los iones con carga negativa se oxidan, puesto que al ponerse en contacto con el ánodo pierden un electrón por cada carga negativa que tienen. Estas reducciones y oxidaciones no tienen lugar en la masa de la solución del electrolito, sino en los electrodos, efectuándose la reducción en el cátodo y la oxidación en el ánodo. Podríamos decir que los electrodos sirven como puntos donde la conducción cambia de electrónica a iónica o viceversa, donde el cambio en el tipo de conducción en cada electrodo implica una reacción electroquímica.

Los cationes (en orden de facilidad de reducción de mayor a menor) como por ejemplo, aurífero, platínico, plata, mercurioso, cúprico, bismuto y plomo, se dirigen hacia el cátodo donde son reducidos al estado metálico.

Los aniones tales como sulfuro, yoduro bromuro, cloruro y sulfato, citados en orden de mayor a menor facilidad de oxidación, se dirigen al ánodo.

do y son oxidados al estado molecular, mientras que las soluciones que contienen iones hidróxido, sulfato o nitrato liberan oxígeno en el ánodo.

Todo esto indica que el método electrofítico de análisis es de oxidorreducción, puesto que la oxidación de una especie en el ánodo se verifica siempre simultáneamente con la reducción de otra en el cátodo.

Los métodos electrofíticos no son tan sencillos como pudiera creerse -- por lo mencionado anteriormente, puesto que hay numerosos factores que complican las condiciones, como son la resistencia de la solución, polarización, sobretensión, reacciones en los electrodos, naturaleza de las soluciones empleadas, la densidad de la corriente, tamaño, forma y naturaleza de los electrodos, velocidad de agitación y la temperatura. El análisis detallado de todos estos factores sale de los límites fijados para este trabajo, por lo cual se recomienda consultar bibliografía como la citada al final de este escrito, [15-20].

I.3.1. Condiciones de Operación

La fuerza electromotriz (f_{em}) que se aplica a la celda electrofítica debe ser suficiente para asegurar el depósito de las especies electroactivas deseadas. Tomando como ejemplo la electrólisis de la plata, la concentración de los iones plata en la solución disminuye, y de acuerdo a la ecuación de Nernst,

$$E = 0.8 + \frac{0.06}{1} \log [Ag^+]$$

el potencial al que se deposita la plata también disminuye. Es importante aclarar que esta ecuación es aplicable una vez que se ha formado la sobrecapa de plata puesto que el potencial indicado en la ecuación es el correspondiente al par $[Ag^+]/[Ag^0] = 0.8$ v. Un ejemplo práctico sería:

Si se desea depositar plata a partir de una solución 10^{-2} M y se requiere que se deposite el 99.9% del total de plata, entonces:

$$10^{-2} \text{ M} \times \frac{0.1\%}{100\%} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Por lo tanto, aplicando la ecuación de Nernst,

$$E = 0.8 + \frac{0.06}{1} \log 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$- E = 0.5 \text{ v} \quad (\text{ENH})$$

se comprueba lo anteriormente dicho (el potencial disminuye conforme disminuye la concentración de la especie electroactiva).

Considerando M^{n+} como cualquier ion metálico, la ecuación de Nernst que daría de la siguiente forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log [M^{n+}]$$

esta ecuación es válida cuando se tiene el catión libre, cuando esta complejado, el potencial corresponde a otro par oxidante/reductor.

I.3.2. Electrólisis a Intensidad Controlada

En este método, a medida que progresa la electrólisis, aumenta la relación Red/Ox, con lo que el potencial del cátodo se va haciendo más negativo. Este descenso de potencial puede dar lugar a la iniciación de otra reacción catódica (con frecuencia reducción de iones hidrógeno). Por tanto, el método no es muy selectivo y se aplica normalmente a la electrodeposición de metales cuyos potenciales de reducción son más positivos que el hidrógeno.

I.3.3. Electrólisis a Potencial Catódico Controlado

Puede conseguirse la electroseparación de dos elementos con potenciales de electrodo bastante cercanos (unas cuantas décimas de voltio) mediante control del potencial del cátodo, manteniéndolo constante en un valor comprendido entre los potenciales de depósito de las dos sustancias, sin embargo cuando hay otros cationes en la solución, el método no es siempre aplicable debido a la formación de alguna aleación.

Por otra parte, en cuanto al montaje de equipo, junto al electrodo de trabajo se coloca un electrodo de referencia, por ejemplo uno de calomelanos, separándolo por medio de un puente de agar, esto se hace debido a la presencia de cloruros en el electrodo que reaccionan con los iones plata de la solución (cuando este sea el metal a depositar).



Sin el puente de agar, la reacción anterior se llevaría a cabo y el electrodo de referencia no llevaría a cabo su función. Una vez conectados tanto el electrodo de referencia como el de trabajo, se aplica un potencial al cátodo, el cual es controlado por medio de un potenciómetro.

I.3.4. Aplicaciones

El campo de aplicación más amplio se refiere al depósito de metales, ya sea en forma de metales (depósito catódico), o bien en forma de óxidos (depósito anódico). Utilizando un electrodo de mercurio, se pueden separar de soluciones acuosas metales extremadamente reductores como los alcalinos, por ejemplo la preparación industrial del sodio con cátodo de mercurio. En el proceso de fabricación de la sosa, después del depósito de sodio en un cátodo de mercurio, se mezcla la amalgama de sodio con agua y carbono, lo que coloca los electrodos de carbono y mercurio en corto-circuito. En el primero se reduce el agua, liberándose el hidróxido (OH^-) y en el segundo se oxida el sodio y se obtiene una solución de sosa.

Una aplicación muy importante es el refinado electrolítico de los metales. Explicando su principio en base a un ejemplo con cadmio. En una solución pura de cadmio (II) se colocan dos electrodos de cadmio, siendo el ánodo constituido por el metal impuro que se requiere refinar. Cuando se cierra el circuito eléctrico, se observa la disolución del ánodo por oxidación del cadmio (metal) a cadmio (II). Simultáneamente en el cátodo se produce un depósito de cadmio debido a la reducción del cadmio (II).

Este depósito es mucho más puro que el metal del ánodo, debido a que las impurezas menos reductoras que el cadmio (plomo por ejemplo) no se oxidan y caen al fondo del recipiente en forma de lodos. Las impurezas más reductoras que el cadmio (zinc por ejemplo) se oxidan y pasan a la solución. Sin embargo no pueden reducirse en el cátodo y no se depositan.

Entonces se obtiene en el cátodo un depósito de cadmio de alta pureza. Obviamente, dado que una parte de la corriente anódica se consume en la electrólisis de impurezas, el "baño" se va empobreciendo en cadmio (II) y es necesario recargarlo periódicamente con sal de cadmio.

Otras aplicaciones son el recubrimiento de accesorios de plomería para evitar corrosión, el recubrimiento es una capa de acero inoxidable, [21].

Recubrimiento de contactos eléctricos que operan a elevadas temperaturas y en atmósferas corrosivas susceptibles a la oxidación y corrosión. Como por ejemplo las barras terminales de contacto de los muestreadores de los cromatógrafos de gases que se recubren con un depósito de oro para prevenir la oxidación. Una solución de complejo ciano-aúrico se utiliza para ésto, utilizando como ánodo un lápiz (grafito), [21].

Dentro de las aplicaciones más comunes, se encuentra el cromado de metales y el recubrimiento de los mismos para evitar la corrosión e incluso la coloración de metales como el oro por ejemplo, que por medio de tratamientos puede ser coloreado a anaranjado, verde, etc., esto por medio de la electrodeposición, (22).

I.4. OBJETIVOS

- 1.- En base a las características de los residuos de plata, seleccionar un método adecuado que permita la recuperación, purificación y cuantificación de plata metálica.
- 2.- A partir de la plata metálica recuperada; obtener, purificar y cuantificar nitrato de plata.
- 3.- Aplicación del tema a los cursos de Análisis Cuantitativo.

SEGUNDA PARTE

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Materiales y Equipo

A) Desechos de plata (suspensión de cloruro, bromuro y yoduro de plata, óxidos, cromato de plata y disolución de nitrato de plata y nitrato de cobre).

B) Reactivos

Proveedores

- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1) Nitrato de Plata | J.T. Baker S.A. |
| 2) Cloruro de Sodio 0.1 N
(ampolleta) | J.T. Baker S.A. |
| 3) Cloruro de Sodio
(sal de mesa) | Sales del Istmo S.A. de C.V. |
| 4) Acido Nítrico | Lab. Monterrey S.A. |
| 5) Hidróxido de Sodio
(grado industrial) | Productos Químicos de México
S.A. |
| 6) Cianuro de Potasio | Lab. Monterrey S.A. |
| 7) Carbonato de Sodio | Lab. Monterrey S.A. |

C) Equipo

Proveedor

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1) Electroanalizador | Sargent-Welch tipo KC1-23A1A1 |
| 2) Mufla | Thermolyne, tipo 1500 Furnace |
| 3) Estufa | Blue M. Electric Company |
| 4) Parrilla con Agitador Magnético | Thermolyne, tipo 1000 |
| 5) Aparato para medir punto de fusión | Fisher Scientific Company |
| 6) Bomba de vacío | DOERR Electric Corporation |
| 7) Potenciómetro | pH Meter Corning, Modelo 7 |
| 8) Electrodo de calomel saturado con
KCl, electrodo de plata y de vidrio | Productos Corning S.A. de C.V. |
| 9) Electrodos de acero inoxidable | MEXINOX S.A. de C.V. |
| 10) Crisoles de barro recocido | |

II.2. METODOS

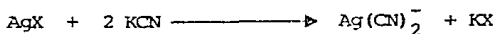
Los residuos de plata se trataron de acuerdo al método a utilizar para la recuperación de la plata metálica, generalmente el tratamiento fue de la siguiente manera: los residuos se dejaron sedimentar para posteriormente agregar cloruro de sodio (sal de mesa), hasta asegurar así la precipitación de la plata que haya quedado en solución. Después se filtró la solución lavándose el filtrado con agua; por último se metió el sólido a un desecador o bien a la estufa (a 100 °C aproximadamente).

Quando los desechos se encuentran con la plata en solución (en forma de nitrato de plata) mezclada con otros metales (nitrato de cobre por ejemplo), se pueden tratar de la manera anteriormente descrita o bien utilizarlos directamente aplicando uno de los métodos que se describirán más adelante. Este tipo de residuos normalmente están en solución de ácido nítrico concentrado, por lo que se recomienda tener cuidado.

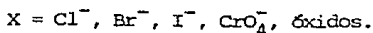
II.2.1. METODO I. Electrodeposición, [8].

En este método, se utilizaron residuos de laboratorio, que se trataron como se mencionó anteriormente y de esto se obtuvieron 12.0 g de sólido.

El método que se describe, consiste en la depositación electrolítica de la plata como metal en el cátodo. Para la electrólisis, se formó un complejo con un ligando adecuado, tal que permitiera una eficaz electrodeposición de la plata, siendo el ion cianuro el complejante utilizado. Se preparó la solución de plata complejada, empleando 15.0 g de cianuro de potasio aproximadamente. El pH se ajustó con hidróxido de sodio a 12.5, antes y después de agregar el cianuro. La reacción química involucrada es:



dónde:

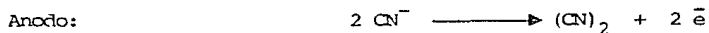
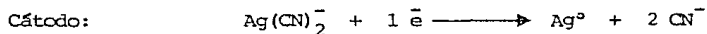


II.2.2. Electrodeposición de la plata

Para llevar a cabo la electrólisis de la plata complejada, se utilizó un electroanalizador; este aparato es una fuente de poder directa que puede ser sustituido por una batería. El aparato mencionado consta de un ánodo y un cátodo, un medidor de intensidad de corriente (amperímetro) y otro de voltaje (voltímetro).

Para el depósito del metal en cuestión, se utilizaron electrodos de acero inoxidable, pudiendo sustituir el ánodo por un electrodo de grafito. Para poner a electrodeponer la plata, la solución del complejo formado se puso en una celda (vaso de precipitado) sumergiendo en ella los electrodos previamente conectados uno al cátodo y otro al ánodo. Se aplicó una intensidad de corriente tal que permitiera una eficiente electrodeposición y se mantuvo constante (0.05 amperes). Se continuó la electrólisis hasta que ya no se depositó más plata. La intensidad de corriente aplicada es importante, se comprobó que aplicando una intensidad de corriente mayor o menor a ésta (para la cantidad de residuos trabajada que fueron 12.0 g), no se deposita el metal con las características que se requieren de un buen depósito catódico, es decir, que sea homogéneo, sin formación de depósitos frágiles o porosos y que se adhiera fácilmente al electrodo (cátodo). Si se aplica una alta intensidad de corriente normalmente no hay depósito, pero si lo hay, este depósito es quebradizo o poroso debido principalmente al desprendimiento de hidrógeno, es por esto que se recomiendan intensidades de corriente bajas.

La reacción electroquímica que se lleva a cabo en los electrodos es:



Una vez depositado el metal, se retiró el cátodo y se lavó con bastante agua. Se dejó secar y enseguida se rasparon los depósitos del metal

de ambos lados del electrodo y posteriormente se pesó. Los pasos a seguir para este método se ilustran en la figura 1, donde vemos que el último - paso es la fusión de la plata a 960 °C para obtener una mayor pureza del metal.

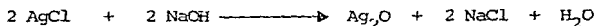
Para este proceso es necesario tener ciertos cuidados con el cianuro de bido a que es un reactivo muy venenoso y por lo tanto se le debe prestar atención. Ver Anexo 1.

II.2.2. METODO II. Descomposición de Oxido de Plata, [6].

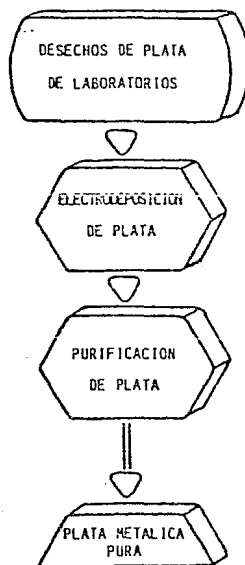
Los residuos se trabajaron de igual manera que se indicó y de ellos se obtuvieron aproximadamente 500 g de sólido, que en este caso era cloruro de plata.

El presente método esta basado en la oxidación de los residuos de plata utilizando para ello hidróxido de sodio (grado industrial) como oxidante y por medio de calentamiento llegar a óxido de plata que sometiendo a temperaturas elevadas se descompone para dar plata.

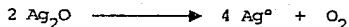
Se preparó una solución de hidróxido de sodio 5 M; para la cantidad de sólido mencionada se preparó 1 litro de esta solución utilizándose sólo tres cuartas partes aproximadamente. Se fue adicionando lentamente a los residuos contenidos en un vaso de precipitado de 2 litros, calentando y agitando (agitación magnética) al mismo tiempo. Una vez adicionada la solución de hidróxido de sodio necesaria, se evaporó la mezcla cuidando -- que no se proyectara. Al evaporar, la agitación magnética fue inútil, por lo que se decidió agitar manualmente de manera continua. Se recomienda - evaporar la mezcla hasta sequedad, la reacción química involucrada es:



El sólido obtenido (óxido de plata), se puso en un crisol de barro y se metió a la mufla previamente calentada durante 2 horas aproximadamente a

Fig. 1.- METODO DE ELECTRODEPOSICION.

900-970 °C, dejándose 30-45 minutos. La reacción involucrada es la siguiente:



El óxido de plata sometién~~do~~ a elevadas temperaturas se descompone para dar plata metálica. Sin embargo al fundirse completamente la plata, se funde otro residuo, el cuál es un sólido que al vaciarse tiene apariencia cristalina color café. En la figura 2, se muestran los pasos a seguir para éste método. El sólido café (resultado de la fusión del óxido de plata) se pulverizó en un mortero y se trató por el método I. La cantidad inicial del sólido café fué de 300 g, pero como no se disolvió todo en la solución cianurada, quedaron finalmente 232 g, los cuales se trataron por otro método del cuál hablaremos más adelante.

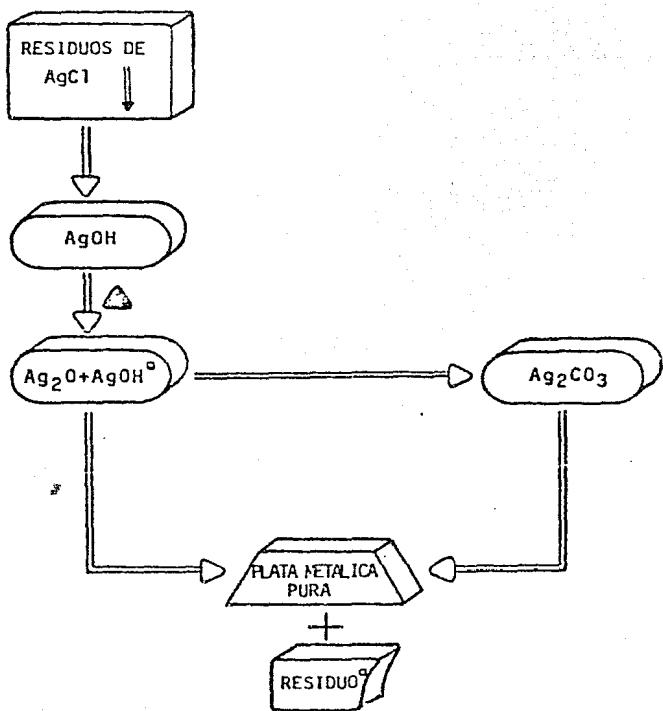
Ver cuidados y recomendaciones para este método en Anexo 1.

II.2.3. METODO III. Electrodeposición a Potencial Controlado

Otra forma de tener residuos de plata, es directamente a partir de la mezcla de metales de metales en solución (como lo son la mezcla de nitrato cobre y nitrato de plata). Este procedimiento tiene el mismo fundamento que el método I, con la variante de que se controlo el potencial catódico. La razón es debida a que la plata se encuentra mezclada con otros metales como el cobre. En la figura 3, se ilustran los pasos a seguir para recuperar el metal deseado. Este procedimiento sólo se llevó a cabo a nivel cualitativo.

La solución se puso en una célula (vaso de precipitado, se conectaron los electrodos de acero inoxidable al electroanalizador y se sumergieron en la solución. Para controlar el potencial del cátodo, se conectó éste a un potenciómetro, utilizando como referencia un electrodo de calomel saturado con cloruro de potasio, separado de la solución problema por medio -

Fig. 2.- METODO DE DESCOMPOSICION DE OXIDO DE PLATA.



de un puente de agar. En la figura 4, se muestra un diagrama esquemático del montaje anteriormente descrito. Por último se aplica un potencial que permita la separación de la plata únicamente, el cual se fijó de la siguiente manera:



aplicando la ecuación de Nernst,

$$E = 0.8 + \frac{0.06}{1} \log [\text{Ag}^+]$$

una concentración de 10^{-6} M se considera despreciable, por lo tanto, si se desea tener ésta concentración de plata al final de la electrólisis, - de la ecuación anterior tenemos:

$$E = 0.8 + \frac{0.06}{1} \log [10^{-6} \text{ M}]$$

$$E = 0.44 \text{ v respecto al ENH}$$

$$E \text{ aplicado} = E \text{ cátodo} - E \text{ referencia}$$

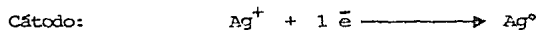
$$E \text{ aplicado} = 0.44 - 0.241 \text{ v}$$

$$E \text{ aplicado} = 0.2 \text{ aproximadamente (volts)}$$

de ésta manera obtenemos únicamente el depósito, de plata.

Nota: ENH = Electrodo Normal de Hidrógeno

Las reacciones involucradas para el procedimiento son:



debido a que la mezcla de metales (cobre y plata) se encuentran en ácido nítrico concentrado, en el ánodo sucede la siguiente reacción:

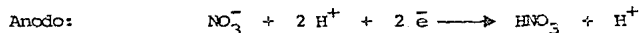


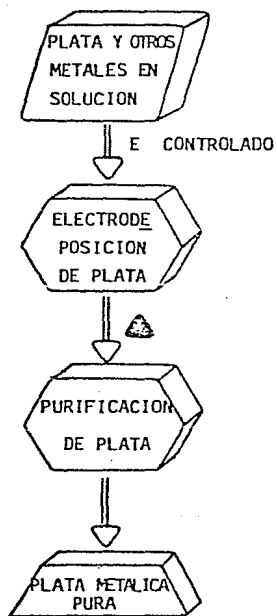
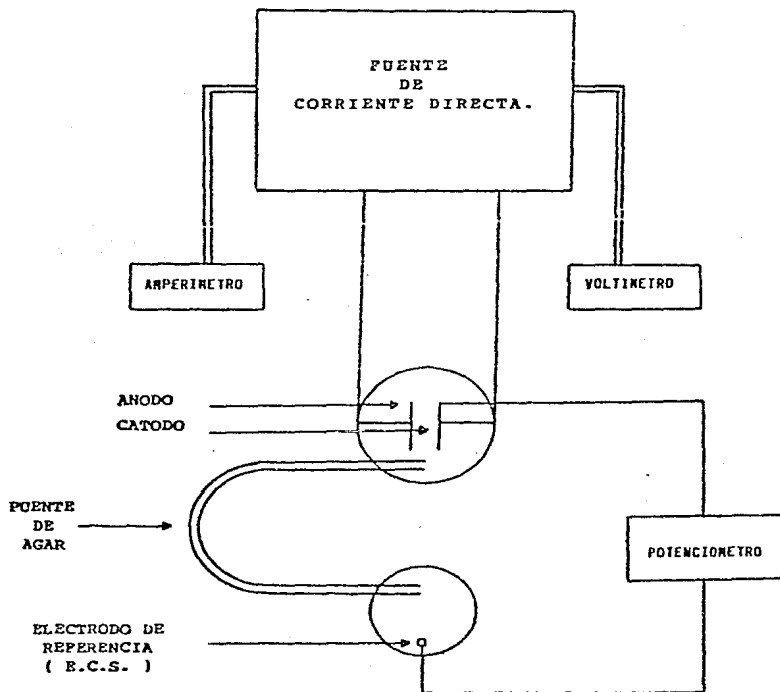
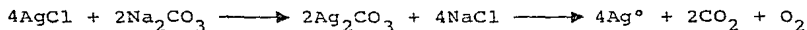
Fig. 3.- METODO DE ELECTRODEPOSICION A POTENCIAL CONTROLADO.

Fig. 4.- DIAGRAMA ESQUEMATICO PARA ELECTROLISIS A POTENCIAL CONTROLADO.

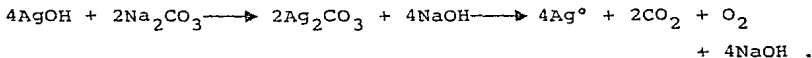


II.2.4. METODO IV. Descomposición de Carbonato de Plata, [7].

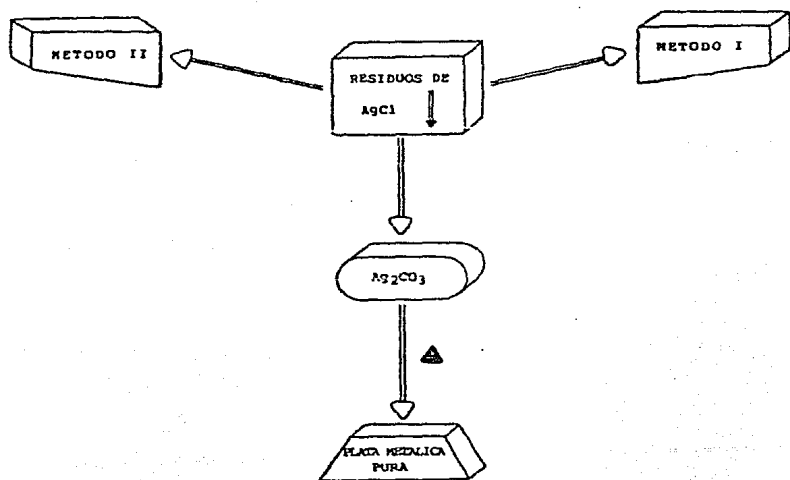
Este método consiste en la formación de carbonato de plata, - ésto es, adicionando carbonato de sodio a los residuos de cloro de plata, los cuales fueron tratados como ya se mencionó anteriormente. Esta mezcla reacciona al someterla a temperaturas elevadas formando el carbonato de plata que posteriormente se descompone para dar plata metálica. En la figura 5, se muestran los pasos a seguir para éste método. La reacción involucrada es la siguiente:



Este método se hizo cualitativo utilizando una pequeña cantidad de residuos de plata, con lo cuál se comprobó que el método funciona. Sin embargo se realizó cuantitativamente a par-tir del sólido café mencionado en el método II. Se dijo que - quedaron 232 g de sólido, ésto se mezcló con 150 g de carbónato de sodio, se puso en un crisol de barro y se metió a la mufla a 960 °C aproximadamente. Suponiendo que el sólido café - es hidróxido de plata que no pasó a formar óxido de plata, la reacción involucrada es teóricamente la siguiente:



Se sacó el crisol de barro de la mufla, y se observó que nuevamente algo se funde antes que la plata y es el mismo sólido café. Se repitió el proceso anterior pero ya no se obtuvo más plata. Esto se comprobó disolviendo un poco de sólido en una solución cianurada y electrodepositando, dónde ya no se depositó nada. Por último, se pesó el residuo café obtenido y resultó ser de 72 g.

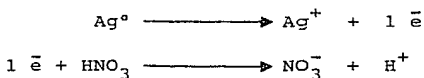
Fig. 5.- METODO DE DESCOMPOSICION DE CARBONATO DE PLATA.

II.2.5. Resumen de los Métodos

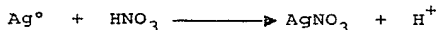
En la figura 6, se pueden apreciar todos los métodos trabajados y los posibles caminos a seguir para un mismo tipo de residuos. Así mismo se puede observar que a los desechos de plata en solución (método III), se les puede agregar cloruros, - para separar la plata de los demás metales y tratarla por los métodos I, II ó IV. En éste diagrama todos los procedimientos tienen un final común que es la fusión de la plata que se hace con la finalidad de aumentar su pureza y asegurar así una mejor calidad al manufacturar nitrato de plata.

II.2.6. Obtención de Nitrato de Plata

El nitrato de plata obtenido, fué obviamente a partir de la plata metálica recuperada por los métodos anteriormente descritos. Se sabe que el nitrato de plata es la sal más importante de casi todos los compuestos de la plata. Se obtiene disolviendo la plata en ácido nítrico y evaporando la solución.

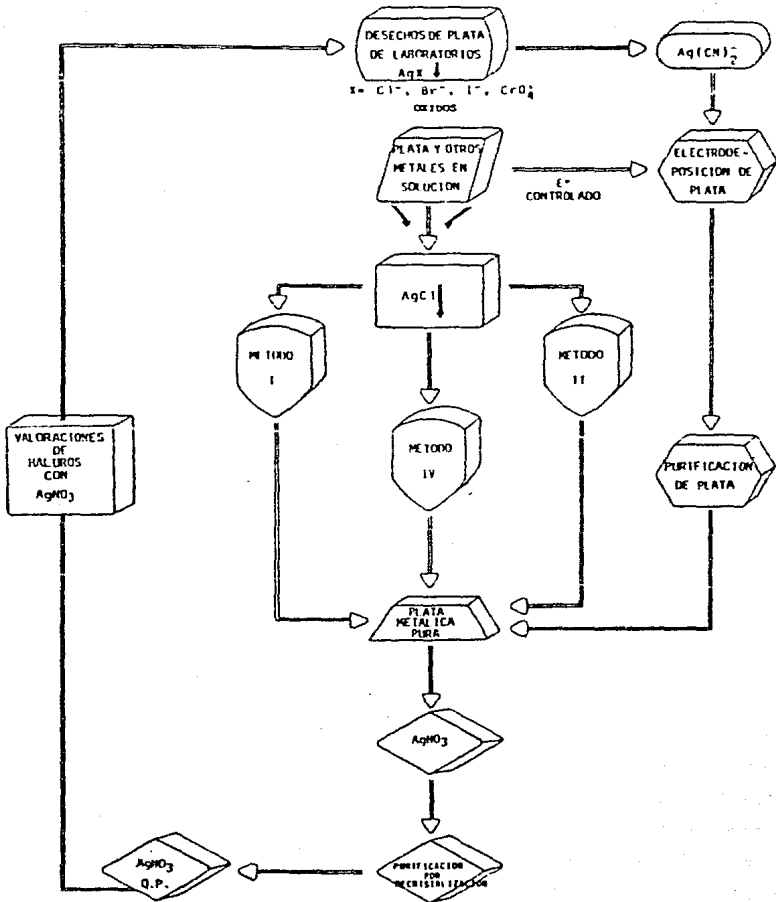


La reacción completa es:



Se pesaron 250g de plata, se hicieron los cálculos necesarios para saber la cantidad de ácido que se va a utilizar y - adicionar un exceso de éste. El ácido nítrico se adicionó a - la plata lentamente y se calentó para acelerar la reacción, - ésto es, siempre evitando que llegue al punto de ebullición.

Fig. 6.- RESUMEN DE LOS METODOS.



Una vez que se disolvió toda la plata, se evaporó la solución lentamente hasta llegar al punto de saturación. Se dejó enfriar la solución y entonces se observó la formación de cristales de nitrato de plata.

Los cristales obtenidos, se recrystalizaron en agua destilada con el menor volumen de agua posible, se agrega carbón activado en caso de ser necesario. En la figura 7, se presenta un resumen de los pasos a seguir para la obtención de nitrato de plata.

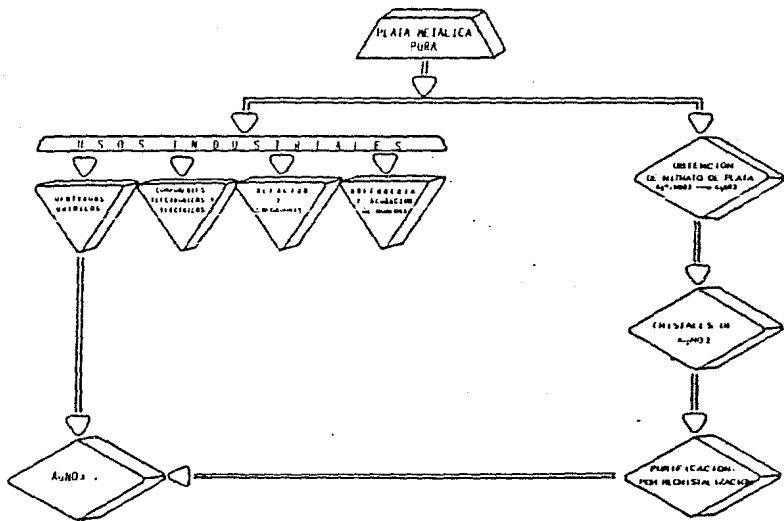
Normalmente con dos recrystalizaciones es suficiente para asegurar la pureza del reactivo. Los cristales se metieron en un desecador por varias horas, posteriormente se pesaron.

Por último se realizaron las pruebas que se requieren para este reactivo de acuerdo a la ACS (American Chemical Specifications), [2], mencionadas en las primeras páginas de este trabajo. Para los métodos de las pruebas realizadas al nitrato de plata, ver Anexo 2.

Otra prueba útil como parámetro de pureza, es el punto de fusión, el cual se determinó en un aparato Fisher.

El ensayo de pureza, se determinó por medio de una titulación potenciométrica, utilizando cloruro de sodio 0.1 N, un electrodo de plata y otro de calomel saturado con cloruro de potasio (referencia), además de un puente de agar.

Para cuidados que se deben tener en la elaboración de nitrato de plata, ver Anexo 1.

Fig. 7.- OBTENCION DE NITRATO DE PLATA.

TERCERA PARTE

III. RESULTADOS

La plata obtenida es un metal blanco y con un brillo característico. Los resultados para la plata y nitrato de plata se presentan en los Cuadros 1 y 2 respectivamente. En la tabla 3, se presentan los resultados de las evaluaciones realizadas al nitrato de plata, de acuerdo a la ACS, [2], por último se muestran en las tablas 4 a 9, los resultados del estudio de costos de obtención de la plata y del nitrato de plata.

CUADRO 1.

PRODUCTO	M E T O D O			
	I*	II	IV	I**
Plata Recuperada. (gramos)	7	142	170	40

* Plata recuperada de residuos de AgX precipitada.

** Plata recuperada del sólido café obtenido como subproducto en el método II.

A partir de los 500g de cloruro de plata se obtuvieron 352g de plata que son la suma de los resultados de los métodos I**, II y IV presentados en el cuadro I.

III.1. Para el Método III.

De éste procedimiento no se obtienen resultados cuantitativos dado que fue únicamente cualitativo, sin embargo se mencionarán las características del depósito de la plata, que no fueron iguales a las de un depósito normal como lo es en el método

do I. La plata se acumula poco a poco en forma de precipitado y después de que se satura el cátodo, el metal blanco se desprende cayendo al fondo de la celda electrolítica y así inicia nuevamente la acumulación del depósito de plata.

El control del potencial fue un poco difícil ya que continuamente variaba y había que estar ajustándolo, puesto que en -- cuanto variaba, se empezaba a depositar cobre (principal contaminante de la solución), lo cual no es deseable; sin embargo -- se logra separar la plata con un control estricto del potencial catódico.

III.2. Para el Método IV

Por éste procedimiento se obtuvo la mayor cantidad de plata -- (170g) quedando finalmente 72g de un subproducto (sólido café) del cuál se hablará más adelante.

III.3. Para el Nitrato de Plata

Los cristales de nitrato de plata obtenidos, son incoloros, -- inodoros y en forma de rombos, en su mayoría son cristales -- grandes y muy solubles en agua; datos físicos que de acuerdo a la bibliografía, son característicos del reactivo en cuestión. Se determinó el punto de fusión y en promedio como resultado -- de cuatro evaluaciones, resultó ser de 215.5 °C.

CUADRO 2.

PLATA METALICA (gramos)	NITRATO DE PLATA (gramos)	% RECUPERADO
250.00	370.00	94

TABLA 3.

P R U E B A	R E S U L T A D O	E S P E C I F I C A C I O N
ENSAYO	99.92%	99.8 - 100.5% [24]
MATERIA INSOLUBLE	P.P.A.C.S.	NO DEBE OBSERVARSE MATERIA INSOLUBLE.
CLORUROS	5 ppm	NO MAS DE 5 ppm
pH DE LA SOLUCION AL 5%	6.3	5.4 - 6.4 [25]
ACIDOS LIBRES	P.P.A.C.S.	NO DEBE HABER
SUBSTANCIAS NO PRECIPITADAS POR ACIDO CLORHIDRICO.	0.0225%	NO MAS DE 0.01%
SULFATOS	0.001%	NO MAS DE 0.002%
COBRE	MAS DE 2 ppm	NO MAS DE 2 ppm
FIERRO	NO MAS DE 2 ppm	NO MAS DE 2 ppm
PLOMO	NO MAS DE 0.001%	NO MAS DE 0.001%

III.4. Costo de Reactivos Utilizados

En las páginas siguientes, se muestran las tablas que representan los resultados de la evaluación de costos para los métodos anteriormente descritos a excepción del método III. Por tal motivo, se presentan a continuación los costos de los reactivos utilizados en todos los procedimientos incluyendo el costo de la plata y nitrato de plata. Ver Cuadro 3.

Los precios son de Noviembre de 1986.

CUADRO 3.

REACTIVO	CANTIDAD	COSTO \$M/N
Nitrato de Plata (J. T. Baker)	100.0 g	48 750.00
Cloruro de Sodio (Sal de mesa)	1.0 Kg	100.00
Hidróxido de Sodio (Grado industrial)	2.0 Kg	950.00
Carbonato de Sodio	500.0 g	6 155.00
Acido Nítrico	2.5 L	12 390.00
Plata Metálica (Barra)	1.0 Kg	175 650.00

En Abril de 1987, la plata se cotizó en:

Plata Metálica 1 Kg \$ 317 998 pesos.
(Barra)

TABLA 4.

EVALUACION ECONOMICA PARA EL METODO I* Y I** .

C O N C E P T O	CANTIDAD * (gramos)	COSTO * (\$ m/n)	CANTIDAD **	COSTO ** (\$ m/n)
RESIDUOS DE PLATA	12.00	---	50.00	---
CLORURO DE SODIO	5.00	5.00	---	---
CIANURO DE POTASIO	15.00	697.00	50.00	2 325.00
☒ SALARIO DE PERSONAL	---	6 000.00	---	6 000.00
COSTO DEL PROCESO	---	6 702.00	---	8 325.00
☉ PLATA RECUPERADA	7.00	1 229.55	40.00	7 026.00
PERDIDAS	---	(5 472.45)	---	(1 299.00)

☒ COSTO (HORAS - HOMBRE) : 1 HORA = \$ 3 000.00

☉ COSTO DE 1A PLATA : 100.00 g = \$ 17 565.00

(NOVIEMBRE DE 1986)

TABLA 5.

EVALUACION ECONOMICA PARA EL METODO II

CONCEPTO	CANTIDAD (gramos)	COSTO (\$ m/n)
RESIDUOS DE PLATA	500.00	---
HIDROXIDO DE SODIO	200.00	95.00
CLORURO DE SODIO	50.00	50.00
■ SALARIO DE PERSONAL	---	12 000.00
COSTO DEL PROCESO	---	12 145.00
○ PLATA RECUPERADA	142.00	24 424.00
UTILIDAD NETA	---	12 279.00

■ COSTO (HORAS - HOMBRE) : 1 HORA = \$ 3 000.00

○ COSTO DE LA PLATA : 100.00 g = \$ 17 565.00
(NOVIEMBRE DE 1986)

TABLA 6.

EVALUACION ECONOMICA PARA EL METODO IV

C O N C E P T O	C A N T I D A D (gramos)	C O S T O (\$ m/n)
RESIDUOS DE PLATA (AgCH)	232.00	---
CARBONATO DE SODIO	150.00	1 847.00
■ SALARIO DE PERSONAL	---	9 000.00
COSTO DEL PROCESO	---	10 847.00
○ PLATA RECUPERADA	170.00	29 860.50
UTILIDAD NETA	---	19 013.50

■ COSTO (HORAS - HOMBRE) : 1 HORA = \$ 3 000.00

○ COSTO DE LA PLATA : 100 g = \$ 17 565.00
(NOVIEMBRE 1986)

TABLA 7.

RESUMEN DE LA EVALUACION ECONOMICA DE LOS METODOS I**,
II Y IV PARA OBTENER PLATA A PARTIR DE 500g DE RESIDUOS.

M E T O D O	* PLATA RECUPERADA (gramos)	COSTO DEL PROCESO (\$ m/n)
I**	40.00	8 325.00
II	142.00	12 145.00
IV	170.00	10 847.00
CONCEPTO	*	COSTO (\$ m/n)
COSTO TOTAL DE LOS TRES PROCESOS.	-----	31 317.00
● TOTAL DE PLATA RECUPERADA.	352.00	61 828.70
UTILIDAD NETA	-----	30 511.70

- COSTO DE LA PLATA : 100.00g = \$ 17 565.00
(NOVIEMBRE 1986)

TABLA 8.

EVALUACION ECONOMICA PARA LA OBTENCION DE NITRATO DE PLATA

C O N C E P T O	CANTIDAD (gramos)	C O S T O (\$ M / N)
PLATA METALICA	250.00	43 912.50
ACIDO NITRICO	200.00 ml.	1 130.00
▲ OTROS GASTOS	-----	2 000.00
■ SALARIO DE PERSONAL	-----	36 000.00
COSTO DEL PROCESO	-----	83 042.50
■ NITRATO DE PLATA OBTENIDO.	370.00	180 375.00
UTILIDAD NETA	-----	97 332.50

■ COSTO (HORAS-HOMBRE) : 1 HORA = \$ 3 000.00

■ COSTO DEL NITRATO DE PLATA : 100.00g = \$ 48 750.00
(NOVIEMBRE 1986) [J.T. BAKER]

▲ EVALUACIONES REALIZADAS AL NITRATO DE PLATA.

TABLA 9.

EVALUACION ECONOMICA PARA LA OBTENCION DE NITRATO DE PLATA

C O N C E P T O	CANTIDAD (gramos)	C O S T O (\$ M/N)
PLATA METALICA	250.00	20 000.00
ACIDO NITRICO	200.00 ml.	1 130.00
▲ OTROS GASTOS	-----	2 000.00
■ SALARIO DE PERSONAL	-----	36 000.00
COSTO DEL PROCESO	-----	59 130.00
■ NITRATO DE PLATA OBTENIDO.	370.00	180 375.00
UTILIDAD NETA	-----	121 245.00

- COSTO (HORAS-HOMBRE) : 1 HORA = \$ 3 000.00
- COSTO DEL NITRATO DE PLATA : 100.00g = \$ 48 750.00
(NOVIEMBRE 1986) [J.T. BAKER]
- ▲ EVALUACIONES REALIZADAS AL NITRATO DE PLATA.

IV . DISCUSION

IV . 1 . Sobre la Aplicación a los Cursos de Química Analítica

En la parte medular de este trabajo, se ha descrito la metodología para la recuperación, purificación y cuantificación de plata y nitrato de plata. Uno de los objetivos que se manifestaron fue la aplicación del tema a los cursos de Análisis Cuantitativo, el cual pretendemos discutir a continuación.

Para ello, se tomó como base la práctica de electrodeposición descrita en el Manual de Prácticas de Laboratorio de Análisis V para Químicos e Ingenieros Químicos, [23], la cual se mencionará en esta parte. Al mismo tiempo se elaboró una práctica sobre el mismo tema y de esta manera proponer finalmente - que experimento se considera mejor para cubrir los objetivos propuestos.

Para ambos casos, se le designó Experimento "A" al descrito en el manual de prácticas mencionado y Experimento "B" al propuesto en el presente trabajo.

EXPERIMENTO "A"

Objetivos

Después de la realización de esta práctica se espera que los estudiantes:

- Puedan definir lo que es la electrodeposición y sean capaces de señalar que factores (físicos o químicos) pueden afectar un electrodepósito.
- Logren elegir adecuadamente el método que permita llevar a cabo la electrodeposición de una sustancia que se encuentra en una mezcla disuelta en agua.

- Demuestren comprender las condiciones experimentales en cualquier electrodeposición y en base a esto, puedan proponer modificaciones que la igualen o la mejoren.

Parte Experimental

I) Electrodeposición a Intensidad Controlada

- 1.- En un vaso de precipitado de 100 ml se colocan 50 ml de solución de cobre (II) y níquel (II) de concentraciones conocidas, se añade 1 ml de ácido sulfúrico 1:1. Se introducen dos electrodos de platino de rejilla dentro del vaso y se agrega agua destilada hasta que el nivel de la solución este aproximadamente 0.5 cm por debajo de los electrodos. Se conecta el agitador y se ajusta la intensidad a 0.5 amperes (aproximadamente 2.4 v).
- 2.- Después de 10 minutos se añade agua destilada hasta cubrir el cátodo para ver si el metal sigue depositándose. Si es así, el proceso se continúa durante 20 minutos más, o hasta que se demuestre la desaparición del cobre (II) de la solución.
- 3.- Al finalizar el proceso se sacan los electrodos de la solución y se lavan sin interrumpir la fem aplicada, la solución se guarda para efectuar el inciso 6 de la parte I.
- 4.- Se corta la fem, se retira el cátodo, se lava con etanol y se seca en la estufa durante unos minutos a 110 °C. Posteriormente el cátodo se enfría y se pesa.
- 5.- Por último, se disuelve el depósito introduciendo el electrodo en ácido nítrico 1:1 y, si es necesario, se coloca en la estufa durante unos minutos a 110 °C, se enfría y se pesa.

- 6.- La solución restante se neutraliza con una solución de amoniaco concentrado y se agregan 15 ml de exceso. Se introducen en ella los electrodos de rejilla de platino, se conecta el agitador, se ajusta la intensidad a 0.6 amperes (3 v aproximadamente) y se deja que el proceso tenga lugar hasta que la prueba de la dimetilglioxima resulte negativa. Al terminar el depósito se procede como en los incisos 3 a 5.

II) Electrodeposición a Potencial Controlado

- 1.- En un vaso de precipitado de 100 ml se colocan 50 ml de solución de cobre (II) y níquel (II) de concentraciones conocidas, y se añade 1 ml de ácido sulfúrico 1:1. Se introducen dos electrodos de rejilla de platino dentro del vaso y se agrega agua destilada hasta que el nivel de la solución este aproximadamente 0.5 cm por debajo de los electrodos. Se conecta el agitador y se ajusta el potencial del cátodo a -300 mV (ECS). Posteriormente se procede como en los incisos 2 a 5 de la parte I.
- 2.- La solución restante se neutraliza con una solución de amoniaco concentrado y se agregan 15 ml de exceso. Se realiza un electrodeposito ajustando el potencial del cátodo a -1350 mV (ECS) procediendo posteriormente como en el inciso 6 de la parte I.

Preguntas Guía

- 1.- Determinar el contenido de cobre y níquel en la solución y concluir sobre la precisión del método.
- 2.- Analizar en que forma se encuentran el cobre (II) y el níquel (II) inicialmente en cada una de las soluciones

que se van a electrodepositar.

- 3.- Escribir las reacciones electroquímicas que ocurren.
- 4.- ¿Cuál es la razón por la que el depósito de cobre y níquel se realiza a pH's diferentes?
- 5.- ¿De que manera influye la composición del electrolito en la cantidad del electrodepósito?
- 6.- En el método a potencial controlado ¿qué criterios se usan para escoger los valores de potencial catódico?
- 7.- Proponer un esquema sencillo (pero completo) de los circuitos eléctricos empleados en las electrodeposiciones efectuadas en la práctica.

EXPERIMENTO "B"

Objetivos

Al finalizar esta práctica el alumno será capaz de:

- Definir lo que es electrodeposición y sean capaces de señalar que factores (físicos y químicos) pueden afectar un electrodepósito.
- Elegir adecuadamente el método que permita llevar a cabo la electrodeposición de plata (a partir de desechos de plata) o de cualquier otro tipo de sustancia metálica.
- Justificar las condiciones experimentales en la electrodeposición.

Parte Experimental

I) Electrodeposición a Intensidad Controlada

- 1.- Recolectar desechos de plata, separar el sólido y poner a secar a la estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente durante 30 minutos. Sacarlo y pesar 2g del sólido.
- 2.- En un vaso de precipitado de 100 ml vaciar el sólido y disolverlo con una solución concentrada de cianuro de potasio, ajustando el pH con hidróxido de sodio a 12.5 .
- 3.- Introducir dos electrodos de acero inoxidable dentro del vaso y ajustar la intensidad a un valor de 0.05 amperes.
- 4.- Se electrodeposita durante 20 minutos, o bien hasta que ya no se deposite más plata.
- 5.- Al finalizar el proceso, se pone en cero la intensidad de corriente, se retira el cátodo, se lava con suficiente agua y se enjuaga con agua destilada, se deja secar durante unos minutos (10 min.) a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente el cátodo se enfría y se pesa.
- 6.- Por último se disuelve el depósito introduciendo el electrodo en ácido nítrico concentrado, si es necesario se calienta ligeramente y el electrodo se enjuaga y se pesa.

II) Electrodeposición a Potencial Catódico Controlado

- 1.- En un vaso de precipitado de 100 ml, colocar 50 ml de una mezcla de residuos de plata y cobre en solución de ácido nítrico concentrado. Montar los aparatos como se muestra en la Figura 4.
- 2.- Introducir dos electrodos de acero inoxidable dentro del vaso y ajustar el potencial del cátodo a 200 mV (ECS).
- 3.- Al finalizar el proceso, se filtra la solución (papel filtro previamente pesado), se enjuaga la plata obtenida con agua destilada, se deja secar en la estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y por último se pesa.

Cuestionario

- 1) Cómo podría determinar la concentración final de la plata.
- 2) Establecer en que forma se encuentra la plata inicialmente en cada una de las soluciones que se van a electrodepositar.
- 3) Escribir las reacciones electroquímicas que ocurren.
- 4) ¿Cuál es la razón de adicionar cianuro en parte I?
- 5)Cuál es la razón por la que el depósito de plata se realiza a pH's diferentes.
- 6) En el método a potencial controlado ¿qué criterios se --- consideran para elegir el valor de potencial catódico?
- 7) Porqué el depósito de la parte II no es igual al de la parte I.
- 8) Dar una opinión personal de la importancia del método como opción para recuperar plata a partir de residuos de laboratorio.

IV . 2 . Comparación entre ambos experimentos

Experimento "A"	Experimento "B"
- Utiliza varios reactivos con cierto grado de <u>pureza</u> y de <u>concentración conocida</u> .	- Utiliza desechos de <u>plata</u> de <u>concentración conocida</u> .
- Utiliza electrodos de <u>platino</u> .	- Utiliza electrodos de <u>acero inoxidable</u> .
- Se separan dos metales.	- En la parte I se obtiene únicamente <u>plata</u> . En la parte II se separa <u>la plata del cobre</u> .
- Las sustancias se encuentran disueltas en <u>medio ácido (ácido sulfúrico diluido)</u> .	- Las sustancias se encuentran disueltas en <u>solución cianurada o ácido nítrico</u> .

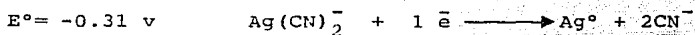
En base a lo anterior, vemos que los objetivos a cumplir -- son los mismos para ambos casos (a excepción del tercer objetivo). El experimento "A" es realizado cuantitativamente y el que se propone no es posible realizarlo de esta manera, puesto que no se sabe la concentración inicial de los metales, pero sí se puede conocer la concentración final de la plata, aplicando la ecuación de Nernst,

$$E = - 0.31 + \frac{0.06}{1} \log [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$$

conforme disminuye la cantidad de plata en solución, el potencial también decrece, por lo tanto, fijando el potencial del cátodo se puede determinar la concentración de la plata;

en la parte de teoría se citó un ejemplo práctico.

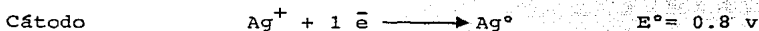
La plata inicialmente se tiene en forma de precipitado o bien en solución, para el primer caso es necesario disolverla, esto es, formando un complejo adicionando como ligando al ion cianuro y al electrodepositar sucede la siguiente reacción electroquímica:



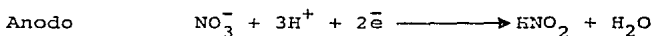
y



La electrólisis a potencial controlado involucra las siguientes reacciones electroquímicas:



como esta en ácido nítrico concentrado, en el ánodo sucede la siguiente reacción:

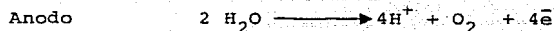


Los criterios utilizados para elegir el valor de potencial empleado, son los mismos que se utilizaron para el método III descrito en la segunda parte del trabajo.

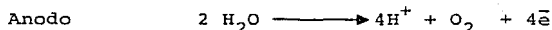
Si se quiere, la práctica puede ser llevada hasta la obtención de nitrato de plata y de esta manera visualizar mejor la importancia que tiene el método.

En el experimento "A", al finalizar la práctica, pueden evaluar la precisión del método, ya que determinan el contenido de cobre y níquel, lo cual no se puede hacer en la práctica propuesta. Las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en el caso "A" son:

Para Cobre:



Para Níquel:



La diferencia de potenciales entre ambos metales es amplia. El depósito de níquel es a pH básico para detectar así el final del electrodeposición, agregando dimetilglioxima que es un agente quelante muy específico y precipita al níquel en solución de pH básico (aproximadamente 9.0)

El potencial elegido para la electrólisis del níquel está basado en su potencial de reducción, un ejemplo similar es el siguiente, donde aplicando un potencial de -0.3 v, se asegura una buena electrodeposición:

$$E = -0.25 \text{ v} + \frac{0.06}{2} \log 10^{-2} \text{ M}$$

$$E = -0.31 \text{ v} \text{ respecto al ECS.}$$

Como se puede ver, el método propuesto "B" difiere del "A" - en que no se puede realizar cuantitativamente y por lo tanto no se puede precisar que método es más cuantitativo, aunque teóricamente debe ser más cuantitativo el de potencial controlado puesto que se asegura la electrodeposición de un metal específico.

Debido a que uno de los objetivos es, es entender lo que es electrodeposición, el experimento "B" se considera mejor por su aplicación a un problema real que es la recuperación de residuos de plata por un método electrolítico y que concluye -- con la obtención de nitrato de plata, reactivo del cual se -- partió inicialmente para llevar a cabo otras prácticas o simplemente para realizar titulaciones de haluros que es lo más -- común, y de esta manera volver a utilizar ese reactivo para -- realizar nuevamente otras prácticas. Esto se convertiría en -- un ciclo que traería muchos beneficios.

En la práctica "A" utilizan reactivos con cierta grado de pureza, para el caso "B" sería mínima la cantidad de reactivos -- utilizados, para ser exactos se utilizarían sólo el cianuro -- de potasio y el ácido nítrico. Pero como ya se mencionó, la -- finalidad principal de la práctica es lograr tener un conocimiento bien definido de lo que es la electrodeposición y saber -- como, cuando y en que aplicarla, y diferenciar éste de -- otros métodos electroquímicos. Esto se logra con ambos métodos, pero desde los puntos de vista aplicativo y económico, -- es mejor el experimento "B".

Muchas veces el alumno, logra asimilar mejor las cosas cuando la teoría es aplicada, tal es el caso que se propone.

Con todo lo anteriormente dicho, se dan tres opciones para -- su aplicación en los cursos de Química Analítica.

- La sustitución del experimento "A" por el "B".
- Llevar a cabo ambas prácticas simultáneamente y así determinar las ventajas y desventajas que ofrecen los dos casos.
- La tercera opción es que, una vez realizado el experimento --

"A", realizar el "B", pero dejando a los alumnos que diseñen el método y utilizarlo así como manera de evaluación de la -- práctica. Con esto se demostrará haber cubierto los tres obje-- tivos propuestos para ambos experimentos.

Los objetivos van más allá de lo que sería la aplicación a -- los cursos de Química Analítica, como se mencionó en la parte introductoria:

... "Un país que cuenta con la decimocuarta planta industrial del mundo, no debe seguir atado al marco que lo ha obli-- gado a exportar materias primas e importar manufacturas, insumos y tecnología"... , [1].

México se halla en una crisis resultante del modelo de desa-- rrollo seguido y la Universidad no puede considerarse ajena a la definición de país que queremos ser.

... "La UNAM, como prevé su ley orgánica, es una corporación -- pública (organismo descentralizado del Estado) dotada de plena capacidad jurídica y que tiene por fines impartir edu-- cación superior para formar profesionistas, investigadores, -- profesores universitarios y técnicos útiles a la sociedad, or-- ganizar y realizar investigaciones principalmente acerca de -- las condiciones y problemas nacionales y extender con la ma-- yor amplitud posible los beneficios de la cultura"... , [26].

De los fines estipulados en la Ley Orgánica, se desprende -- que:

... "El profesor universitario, como docente y por lo tanto -- formador de los futuros profesionistas, investigadores y técnicos útiles a la sociedad, para cumplir con los fines de la UNAM debería poseer un conocimiento general de los

problemas relevantes de la realidad nacional y un conocimiento específico de su área de trabajo en relación con la situación de México, entendiéndose por situación, las condiciones generales de existencia de los recursos humanos académicos con -- que cuenta la educación superior en México, específicamente -- en la UNAM"..., [26].

Este trabajo presentado como tema de tesis, podría ser modelo para llevar a cabo funciones como son realizar investigaciones sobre los problemas y necesidades de la educación nacional, particularmente la UNAM. Organizar investigaciones -- que desarrollen una tecnología educativa propia y por último_ realizar investigación básica que permita ampliar y enriquecer el conocimiento en el campo educativo a un bajo costo.

IV . 3 . Sobre el Nitrato de Plata

En las pruebas realizadas al nitrato de plata, especificadas por la ACS, [2], a excepción del ensayo y pH cuyas referencias son, [24] y [25], respectivamente; la prueba de cloruros se encuentra en el límite permisible por la ACS. En cuanto a sustancias no precipitadas por ácido clorhídrico, esta prueba rebasa el límite permitido por la ACS al doble, es decir, lo_ permitido es no más de 0.01% y se esta obteniendo 0.0225%, -- donde el principal contaminante es el cobre y posiblemente -- plomo aunque este último en cantidad despreciable.

El contaminante principal que es el cobre, proviene de los -- residuos, puesto que parte de ellos fue plata en solución mez_ clada con otros metales, principalmente cobre, precipitándola en forma de cloruro de plata.

IV . 4 . Sobre los Métodos Utilizados

Tomando como base los resultados y las experiencias obtenidas al realizar cada método, se han descrito una serie de ventajas y desventajas que ofrecen cada método, y de esta manera - lograr elegir el mejor método para recuperar plata, esto es - también tomando en cuenta los costos, que se discutirán después de este apartado.

M E T O D O I

VENTAJAS

DESVENTAJAS

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - No se requiere estar <u>pre</u> sente durante el tiempo_ de electrólisis. - El material y aparatos - utilizados son de fácil_ adquisición en cualquier laboratorio. - Aplicándolo como práctica en Química Analítica, resulta ser beneficioso. - La plata se obtiene con_ buena pureza. | <ul style="list-style-type: none"> - Se requiere de un lugar - bien ventilado debido al uso de cianuro. - Después de cierto tiempo_ de electrólisis, el depósito ya no es homogéneo. - Es poco eficiente. - Para la cantidad de residuos de plata trabajada, el método para recuperar_ plata, resulta ser de <u>ele</u> vado costo.* |
|--|--|

* Véase la discusión sobre costos.

M E T O D O II

VENTAJAS

- Se puede trabajar fuera del laboratorio.
- Los reactivos utilizados -- son de bajo costo y fácil - adquisición.
- Se obtiene una utilidad elevada, aún tomando en cuenta la desventaja que presenta.*
- El proceso es de bajo costo.*

DESVENTAJAS

- Se obtiene un subproducto durante la reacción, lo_ que implica disminución_ en rendimiento y eficien_ cia.

* Véase la discusión sobre costos.

M E T O D O III

VENTAJAS

- Es aplicable como práctica de laboratorio en Química Analítica.
- No se requiere ningún tipo de reactivo.

DESVENTAJAS

- Se requiere de un control estricto de potencial y por lo tanto de estar presente durante todo el tiempo de electrólisis.
- El depósito es pobre y muy lento, por lo tanto su eficiencia es baja.
- Su costo sería elevado si se utilizara como método para recuperar plata, es costoso en cuanto a tiempo (horas-hombre) invertido.

M E T O D O IV

VENTAJAS

- Se puede trabajar fuera del laboratorio.
- El rendimiento es alto.
- Alta eficiencia.
- Bajo costo del proceso.*

DESVENTAJAS

- El reactivo utilizado para formar carbonato de plata (Na_2CO_3), es más costoso que el utilizado en el método II_ (NaOH).*
- Se obtiene un subproducto debido al exceso de carbonato de sodio agregado, puesto que es difícil hacer la reacción estequiométricamente, dado que normalmente se trabajan una mezcla de desechos que contienen plata.

* Véase discusión sobre costos.

Con las comparaciones basadas en los resultados, es más fácil darnos cuenta que método o métodos son los más indicados para recuperar plata de desechos de laboratorios. Todos sirven para recuperarla, pero unos ofrecen mayor rendimiento, otros mayor pureza o eficiencia.

Primeramente se hablará de la pureza, el proceso que ofrece mayor pureza del metal es el de electrodeposición (métodos I y III) ya que aquí se deposita solo el metal deseado y si se quiere hacer más selectivo, se fija el potencial del cátodo (tal es el caso del método III), así se asegura que sólo el metal en cuestión se deposite, sin embargo el rendimiento y eficiencia no son muy altos. Esto comparado con el trabajo reportado por Kathryn y Harvey, [8], ellos mencionan que la pureza de la plata es elevada, lo cual coincide con el trabajo realizado, pero en cuanto a rendimiento y eficiencia, ellos mencionan que se recupera casi el 100% en un corto tiempo, -- sin embargo los resultados del presente trabajo indican lo contrario.

Cuando la solución está concentrada, el depósito es rápido, pero conforme va disminuyendo la concentración de la plata, aumenta el tiempo requerido para depositar más plata.

Los métodos I y III, se consideran poco recomendables para ser utilizados como proceso para recuperar plata, sin embargo, son dignos de ser elegidos para aplicarlos en la enseñanza de la Química Analítica.

En cuanto al método IV, es el que ofrece mejor rendimiento que los demás. Comparado con el método II, es más eficiente, ya que este último tiene el inconveniente de obtener un subproducto (se supone que es hidróxido de plata que no se pasó a óxido de plata) que hace disminuir el rendimiento y por en-

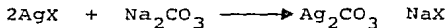
de la eficiencia. Su pureza no deja de ser tan buena como la de otros métodos.

Resumiendo en orden de mayor a menor, tomando como parámetro la pureza, los procesos fueron electrodeposición (I), descomposición de carbonato de plata (IV) y descomposición de óxido de plata (II).

Tomando el mismo orden, y el rendimiento y eficiencia como parámetros, los métodos a elegir fueron: métodos IV, II, I y III, aunque este último no se trabajó cuantitativamente, damos por hecho que es el menos eficiente.

El método de óxido de plata (II), fue trabajado por Willbanks, [6], no resulta ser como el lo describe, ya que no reporta la obtención de un subproducto, lo cual indica que no todos los trabajos reportados son verídicos en su totalidad.

Por otra parte, el método de carbonato de plata (IV), realmente es un cambio favorable, que mejora al método II. Sin embargo debido a que es imposible controlar la estequiometría de la reacción:



siempre se va a obtener también un subproducto (pero sin plata) resultado del exceso de carbonato de sodio agregado, por lo cual se recomendaría agregar la menor cantidad posible de este reactivo.

En las ventajas y desventajas presentadas para cada método, se mencionan los costos, pero de estos se hablarán en una sección aparte que es precisamente sobre los costos.

Por último y para concluir con esta parte de la discusión de

métodos, se mencionará que el proceso más recomendable para recuperar plata es el IV, siendo otra buena opción el método II.

Los métodos I y III, son los más recomendables para ser aplicados en la enseñanza (Cursos de Analisis Cuantitativo), además de servir como apoyo para detectar la presencia de metales en muestras desconocidas (tal es el caso presentado en el método II), como método de separación o bien como refinado --electrolítico de los metales.

IV .5. Sobre los Costos

Esta parte es muy importante, ya que un método puede reunir todos los requerimientos de puraza, rendimiento y eficiencia, pero puede resultar ser muy costoso.

El costo es lo que cuesta producir un bien o un servicio y los elementos del costo de producción son la materia prima -- (que para este caso serfan los desechos de plata) , la mano de obra y los gastos de fabricación.

No fue pretension de este trabajo, hacer un estudio de costos completo, ya que esto implicaría desde diseñar una planta para recuperar plata u otro tipo de metales, hasta la obtención de un producto terminado que seria la plata en barras o bien nitrato de plata (quimicamente puro). La evaluación de costos realizada, fue solo para dar una orientación sobre el método mas viable (desde el punto de vista económico) para recuperar la plata, tomando en cuenta costo de reactivos utilizados para cada método y salario de personal basicamente. No se toma en cuenta el costo de los desechos de plata, debido a que no

malmente estos se tiran como basura.

Las tablas 4 a 9, donde se representan los costos de los métodos, se titularon como "Evaluación Económica", esto es porque antes de dedicar demasiado tiempo y esfuerzo a un programa de desarrollo, es esencial evaluar el proyecto económicamente. Esto implica predecir costos, ventas y beneficios, sin embargo como se puede ver, todo esto no se hizo, esto sería otro trabajo aparte o bien otro tema de tesis.

La forma en que se representaron los beneficios es simple:

Beneficios = Entrada de efectivo (ingresos) - Salida de --
Netos efectivo (gastos), [27].

Dicho de otra manera que es como se trabajó:

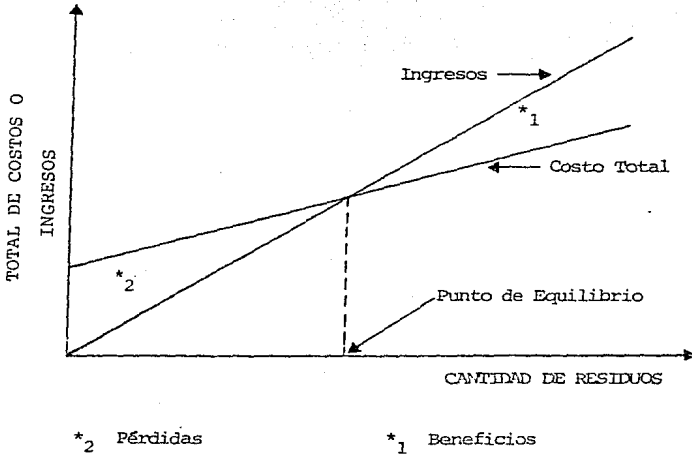
Utilidad = Costo de plata recuperada o nitrato de plata_
Neta obtenido - Costo del proceso.

IV . 6 . Sobre la tabla 4

En esta tabla, no hay beneficios, es decir, hay pérdidas que para un caso son de \$ 5 472.45 pesos y para el otro son de -- \$ 1 299.00, si se va a recuperar plata, desde el punto de vista económico es inmediatamente descartado este método que es el de electrodeposición. Esto comparado con lo que mencionan Kathryn y Harvey, [8], resulta ser contradictorio, puesto que ellos dicen que el método de electrodeposición es muy barato. Sin embargo este trabajo presentado como tema de tesis se considera mejor fundamentado (en cuanto a costos) que el que --- ellos mencionan.

Por otra parte, analizando ambos casos (I^* y I^{**}), se puede ver que la utilidad obtenida va a estar en función de la cantidad de residuos trabajada, entre mayor sea la cantidad de éstos, menor será la pérdida, pudiendo llegar así a lo que -- llaman punto de equilibrio de costos, donde no hay pérdidas -- pero tampoco beneficios, esto sería representado como se muestra en la Gráfica 1, [27].

Gráfica 1.



En la tabla 4, se observa que el concepto de mayor gasto es la mano de obra, si se quitaran, las pérdidas se convertirían en beneficios para ambos casos, más para I** que para I* y volvería a estar en función de la cantidad de desechos empleados, pero para una evaluación de costos esto no es válido ya que es un elemento primordial del costo del proceso, es decir, que el método no funcione desde el punto de vista económico, es muy relativo, ya que se demostró que va a estar en función de la cantidad de residuos utilizada y posiblemente se podrían obtener beneficios utilizando cantidades de alrededor de 100g, sin embargo, habría que hacerlo para comprobarlo.

IV . 7 . Sobre la Tabla 5

Para este método que es el de descomposición de óxido de plata (II), se logró obtener aproximadamente un 40% del total de la plata recuperada y desde el punto de vista económico, a pesar de este rendimiento tan bajo, se obtiene una utilidad neta del 97% aproximadamente en base al costo del proceso, sin embargo no reúne todas las cualidades que requiere un método y esto hace que quede en segundo termino como método de recuperación del metal. Pero en base a la evaluación económica es digno de tomarse en cuenta.

IV . 8 . Sobre la Tabla 6

El proceso IV que es la descomposición de carbonato de plata, desde el punto de vista económico aporta más beneficios que el método anterior, de los 232g del sólido café, se obtuvieron 170g de plata y 72g de un subproducto de la reacción que

ya no contiene plata y se supone que es un hidróxido, este método representa el 48.2% del total de plata recuperada a partir de los 500g de residuos, esto indica que por este proceso se obtiene el mayor rendimiento.

Se obtienen beneficios de casi 170% en base al costo del proceso, ya que la utilidad es de \$ 19 013.50 pesos y el costo del proceso fué de \$ 10 847.00, para 232g de residuos (supuesto hidróxido de plata). El método se repitió otras veces resultando tener en promedio un rendimiento del 94%.

Con todo lo anteriormente dicho, se llega a la conclusión de que este método es candidato número uno para utilizarlo en la recuperación del metal en cuestión.

IV . 9 . Sobre la Tabla 7

Aquí se hizo un resumen de los costos para cada método y dejando por escrito que para recuperar 352g de plata a partir de 500g de residuos de cloruro de plata, se requirió de un inversión de \$ 31 317.00 pesos y los beneficios fueron de --- \$ 30 511.70 pesos que representan aproximadamente un 93% de utilidad neta en base al costo total de los procesos.

Por otro lado, debido a que no se sabía con exactitud que se iba a obtener en cada método, se optó por utilizar 3 métodos. El método II por el que se pensaba recuperar toda la plata no resultó como se planeó y se buscó la manera de recuperar la demás pero utilizando otros métodos y los resultados son los que ya se mencionaron.

IV . 10 . Sobre la Tabla 8

El nitrato de plata, como ya se ha mencionado es un reactivo de elevado costo (en noviembre de 1986, 100g = \$48 750.00 pesos, Laboratorios J.T. Baker), como tal es utilizado en los laboratorios principalmente para determinación de cloruros, yoduros y bromuros, sin embargo este reactivo es el punto de partida para la obtención de los demás derivados químicos de la plata, de ahí su gran importancia.

En esta tabla se presentó una evaluación económica para ver el costo de obtención de nitrato de plata considerando el costo de la plata metálica en el mercado y con esto ver los beneficios que se obtendrían al venderlo. Para determinar esto se tomó como precio de nitrato de plata al mencionado inicialmente, basándonos en el hecho, de que el reactivo que se fabricó es comparado con el que producen ellos.

El porcentaje de rendimiento es aceptable (94%) y la utilidad obtenida es de 113% aproximadamente basada en el costo del proceso, esto es sin tomar en cuenta gastos de embalaje y de venta.

IV . 11 . Sobre la Tabla 9

Esta tabla es la misma que la tabla 9, con la única variante que el costo de la plata es el obtenido de recuperar 250g a partir de residuos. Este valor (\$20 000.00 pesos), está basado en que para recuperar 312g de plata que son la suma de --- 170g obtenidos por el método IV y 142g obtenidos por el método II, se invirtieron \$22 992.00. Considerando esto y exagerando un poco en el costo de obtención de 250g de plata, se --

se aplicó el valor mencionado para su recuperación.

Con esto obviamente va a aumentar la utilidad neta obtenida en un 16% aproximadamente, basado en la utilidad neta obtenida en la tabla anterior.

Después de todo, esta tabla representa los valores más reales para el nitrato de plata, puesto que la plata utilizada fue la recuperada de los residuos, más no fue comprada.

V . CONCLUSIONES

- 1.- El mejor método para recuperar plata a partir de residuos de laboratorio, es el de descomposición de carbonato de plata (Método IV), que presenta alta eficiencia y elevado rendimiento a un bajo costo.
- 2.- El Nitrato de Plata se obtuvo con una pureza del 99.92% y un rendimiento del 94%.
- 3.- La aplicación del tema a los cursos de Análisis Cuantitativo se enfocó hacia los métodos I y III, (Electrodeposición), proponiendo para ello tres opciones:
 - A) La sustitución del método "A" por el "B", que es el que se propone.
 - B) La realización simultánea de ambas prácticas para finalmente hacer una comparación y determinar las ventajas y desventajas que ofrecen ambos métodos.
 - C) Realizar el Experimento "A", y después llevar a cabo el "B", pero dejando a los alumnos que diseñen el método para recuperar la plata y utilizarlo así como forma de evaluación de la práctica.
- 4.- Las evaluaciones económicas realizadas fueron muy útiles para poder predecir el éxito o fracaso (desde el punto de vista económico) de cada método para recuperar plata y se concluye que para la cantidad de residuos trabajada por el método I (Electrodeposición), el proceso resulta ser el más costoso.

VI. ANEXO 1.

METODO I. CUIDADOS Y TRATAMIENTO EN CASO ENVENENAMIENTO CON --
CIANURO, [8], [28] y [29].

Primeramente, el trabajar con cianuro, implica el estar en un sitio bien ventilado, como serfa trabajar donde haya campanas_ de aire de extracción. Por otra parte, al electrolito de cianuro, no deben adicionarse ácidos ya que esto implica la formación de ácido cianhídrico que es un veneno de acción muy rápida, es líquido a 26°C, es miscible en todas proporciones con el agua, pero es altamente volátil. Y una cantidad considerable puede escapar al aire a partir de una solución acuosa y se caracteriza por su olor a almendras amargas.

La inhalación de ácido cianhídrico en altas concentraciones - en el aire respirado produce efectos tóxicos graves y la muerte entre unos cuantos minutos y tres horas, según la concentración respirada. La ingestión de 50 a 60 mg de ácido cianhídrico o cianuro está considerado como la dosis letal para el - hombre.

Los cianuros alcalinos son venenosos cuando se ingieren oralmente, pueden causar la muerte en muy pocos segundos. No tienen valor terapéutico, pero se emplean mucho en la elaboración de insecticidas, metalurgia, limpieza de metales, síntesis química o investigación.

Casi todas las muertes por cianuro han sido suicidios o genocidios, pero algunas se producen por exposición accidental en la industria. La toxicidad del ácido cianhídrico y del cianógeno (formado en el ánodo durante la electrodeposición de plata) es casi la misma que la del monóxido de carbono y la del ácido

sulfhídrico.

El ion cianuro se absorbe con facilidad después de la administración oral o parenteral y el contacto prolongado con soluciones de cianuro o con ácido cianhídrico puede producir absorción de cantidades tóxicas por la piel. La American Conference Of - Governamental Industrial Hygienists (1973) ha fijado la concentración atmosférica máxima permisible para exposición ocupacional en la industria en 10 ppm (por volumen) para ocho horas de exposición.

Todas las acciones farmacológicas del ion cianuro son resultado de la hipoxia citotóxica que produce, lo cual puede explicarse de la siguiente forma: El cianuro reacciona solamente con el hierro en el estado férrico, por lo cual reacciona con facilidad con el hierro de la oxidasa del citocromo (de la cadena respiratoria) para formar una combinación oxidasa-cianuro y con el hierro de la metahemoglobina para formar cianometahemoglobina. La oxidasa del citocromo es particularmente reactiva con el ion cianuro y cuando se combinan ambos, cesa la respiración (hipoxia citotóxica).

Tratamiento

El envenenamiento por cianuro puede ser tratado muy eficazmente si hay oportunidad de hacerlo casi inmediatamente después que se ingirió el veneno. Además del lavado gástrico para eliminar el cianuro no absorbido, el tratamiento debe dirigirse a combinar e inactivar el veneno.

Se ha demostrado que la metahemoglobina tiene gran afinidad por el cianuro, formando cianometahemoglobina. La metahemoglobina puede producirse inhalando nitrito de amilo e inyectando por vía venosa unos 300 mg de nitrito de sodio en solución al

3%. Si lo anterior va seguido de la inyección intravenosa de - hiposulfito (tiosulfato) de sodio, 12.5 a 25g, en solución al 25%, es posible proteger al individuo contra varias dosis mortales de cianuro. Este tratamiento combinado pudo proteger perros contra 20 dosis letales de cianuro de sodio.

También son importantes otras medidas, como respiración artificial y vasoconstrictores; los antidotos pueden tener que administrarse repetidamente si reaparecen los síntomas.

METODO II. CUIDADOS Y RECOMENDACIONES.

- Al preparar la solución de hidróxido de sodio 5 M, se recomienda agregarlo poco a poco al agua, ya que la reacción es exotérmica a tal grado que puede llegar al punto de ebullición, por tal motivo es necesario tener el recipiente de la solución dentro de otro que contenga agua bastante fría para evitar proyecciones.
- Al evaporar el óxido de plata puede haber proyecciones si no se controla la temperatura, o si no hay una agitación -- continua y homogénea. Si llegara a caer en la piel, se debe lavar enseguida con abundante agua.
- Al fundirse el sólido anterior, el residuo que funde antes que la plata debe vaciarse por separado en otro recipiente, de lo contrario sucede una reacción tan brusca que podría -- provocar lesiones, ya que la plata se vacía en un recipiente lleno con agua.
- Para el cianuro se hacen las mismas recomendaciones descritas para el Método I.

OBTENCION DE NITRATO DE PLATA. CUIDADOS Y RECOMENDACIONES.

- Desde el momento en que se va a disolver la plata, el recipiente que la contiene debe estar protegido de la luz.
- El material utilizado debe estar bien enjuagado con agua - destilada.
- El lugar de trabajo debe estar limpio.
- Es importante controlar la temperatura de calentamiento al disolver la plata, pues se puede descomponer formando un - producto indeseable.
- Durante la recristalización se recomienda, separar los --- cristales formados por medio de filtración en vacío para - aumentar la eficiencia del método y a la vez eliminar asf_ la mayor cantidad de humedad posible.
- Durante el secado, se recomienda remover los cristales de vez en cuando, para que el secado sea homogéneo.

VII. ANEXO 2.

PRUEBAS REALIZADAS AL NITRATO DE PLATA, DE ACUERDO A LA ACS, -
[2].

Materia Insoluble.

Disolver 20g en 20 ml de agua. No debe observarse material in soluble. Guarde la solución para la prueba de Sustancias no -- Precipitadas por Acido Clorhídrico.

Cloruros.

Disolver 2g en 40 ml de agua, adicione hidróxido de amonio go ta a gota hasta que el precipitado formado se redisuelva y diluya a 50 ml con agua. Transfiera la solución a un vaso de 100 ml e inserte un cátodo de platino y un ánodo rotatorio y elec trolize durante una hora agitando, aplicar una corriente de -- 1 Amper. Decante la solución y evapore aproximadamente hasta - 25 ml, neutralice la solución con ácido nítrico hasta el punto final usando fenolftaleina como indicador, y adicione un ml de ácido nítrico en exceso y un mililitro de solución reactiva de nitrato de plata. La turbidez producida no debe exceder de la producida por 0.01 mg de ion cloruro en un volumen igual de so lución conteniendo un ml de ácido nítrico un ml de solución -- reactiva de nitrato de plata.

Acidos Libres.

Disuelva 5g en 50 ml de agua y adicione 0.25 ml de verde de - bromocresol solución indicadora al 0.01% y mezcle. La solución no debe colorearse de azul, verde o amarillo.

Sustancias no Precipitadas por Acido Clorhídrico.

Diluya la solución obtenida de la prueba de materia insoluble hasta cerca de 600 ml. Caliente a ebullición y adicione ácido clorhídrico para precipitar la plata completamente (cerca de 11 ml). Deje reposar toda la noche y filtre. Evapore el filtrado hasta sequedad en un vidrio de reloj tarado o en crisol y seque a 105 °C. El peso del residuo no debe ser mayor de 0.002g mayor que el peso obtenido para el blanco de prueba. Conserve los residuos para la preparación de la solución A de muestra y solución B blanco.

Solución A (Muestra) y Solución B (Blanco).

A cada uno de los residuos remanentes de la prueba de sustancias no precipitadas por ácido clorhídrico, adicione 3 ml de ácido clorhídrico diluido (1:1), cubra con un vidrio de reloj, y digiera sobre un baño de vapor durante 15 a 20 minutos. Enfrie y diluya con agua a 100 ml.

Una es la solución A (1 ml=0.2g), y la otra es la solución B.

Sulfatos.

A 10 ml de solución A (2 g de muestra) adicione 1 ml de ácido clorhídrico diluido (1:20) y adicione 1 ml de solución reactiva de cloruro de bario. La turbidez producida no debe exceder de la provocada por 0.4 mg de ion sulfato en 10 ml de solución blanco conteniendo las cantidades de reactivos usados en la prueba. Compare a los 10 minutos después de adicionar el cloruro de bario a la muestra y solución estándar.

Cobre.

Adicione un pequeño exceso de hidróxido de amonio a 25 ml de

solución muestra A (5g de muestra). Al estándar adicione 0.01 mg de ion cobre a 25 ml de solución B y hágala ligeramente alcalina con hidróxido de amonio. Adicione 10 ml de solución --- 0.1% de dietilditiocarbamato a cada una, el color amarillo producido en la solución A, no debe exceder al del estándar. Estime el contenido de cobre con ayuda de la prueba para plomo.

Fierro.

Diluya 25 ml de la solución A (5g de muestra) con agua hasta 50 ml. Al estándar adicione 0.01 mg de fierro a 25 ml de solución B y diluya con agua a 50 ml. A cada uno adicione 2 ml de ácido clorhídrico y de 30 a 50 mg de cristales de peroxidisulfato de amonio, y adicione 3 ml de solución reactiva de tipo cianato de amonio. El color rojo de la solución A no debe exceder al del estándar.

Plomo.

Diluya 25 ml de solución A (5g de muestra) en 35 ml. Al estándar adicione 0.05 mg de ion plomo y la cantidad de cobre estimada en la prueba para cobre a 25 ml de solución B, y diluya con agua a 35 ml. Ajuste el pH del estándar y soluciones muestra entre 3 y 4 (usando el pH-metro) con ácido acético 1N o hidróxido de amonio (10% NH_3), diluya con agua a 40 ml y mezcle. Adicione 10 ml de agua sulfhidrada de reciente preparación a cada uno y mezcle. El color de la solución A no debe exceder al del estándar.

pH, [25].

Prepare una solución de nitrato de plata al 5% y determine el pH utilizando el pH-metro. Debe estar entre 5.4 y 6.4.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. Perfiles Químico-Tecnológicos. 2a. Ed. México 1984. pág. 137.
2. American Chemical Society Specifications. Reagent Chemical. - 6a. Ed. pág. 50 - 56 y 550 - 551.
3. Kirk, R. y Othmer, D. Enciclopedia de Tecnología Química. -- 1a. Ed. Barcelona, 1962. Vol. 12. pág. 675-676.
4. Comercio Exterior. Vol. 36. Núm. 4. México 1986.
5. Cámara Minera de México. Informe del ejercicio 1985-1986 ante la XLIX Asamblea General Ordinaria de la CMM.
6. Willbanks, O.L. J. Chemical Education. 30, 347 (1953).
7. Hayes, J. y Steed, S. J. Chemical Education. 49, 156 (1972).
8. Harvey, D. y Kathryn, J. J. Chemical Education. 1, 54 (1979).
9. Perman, C. Annotations. 26, 603 (1979).
10. Bellows, L. y Hill, J. J. Chemical Education. 63, 357 (1986).
11. Foust, D. J. Chemical Education. 63, 924 (1982).
12. Kamoopuri, M. y Rawat, J. J. Chem. Educ. 63, 537 (1986).
13. Villalobos, G. Recuperación de plata de reveladores fotográficos. Tesis Profesional. Facultad de Química, UNAM. México 1980.
14. Wolf, W. J. Chemical Education. 63, 320 (1980).
15. Christian, J., Dumez, A., Hager, G. y Jenkins, G. Química Farmacéutica Cuantitativa. Ed. Atlante. México 1978. pág. 299-303.

16. Dick, J. Química Analítica. El Manual Moderno. México 1979. pág. 518-544.
17. Ayres, G. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Harla. México 1970. pág. 550-560.
18. Dillard, C. y Goldberg, D. Química. Reacciones, Estructuras y Propiedades. Ed. Fondo Educativo Interamericano. México - 1977. pág. 92-94 y 330.
19. Pease, B. Basic Instrumental Analysis. Ed. D. Van Nostrand Company. Boston (1980).
20. Pickering, W.F. Química Analítica Moderna. Ed. Reverté. Barcelona, 1976. pág. 512.
21. Bruno, J. J. Chemical Education. 63, 10 (1986).
22. Lowenheim, F. Modern Electroplating. 2a. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1953.
23. Laufer, F., Ramírez, T. y Rojas, A. Manual de Prácticas de Laboratorio para Análisis V (Químicos e Ingenieros Químicos).
24. "The United States Pharmacopeia", 21a. ed., Mack Publishing Co. Easton Filadelfia, EEUU. 1985. pág. 960.
25. Pharmacopeia European. Maisonneuve, S.A., 1969. Vol. 1. pág. 253.
26. Centro de Investigaciones y Servicios Educativos. Perfiles Educativos. Núm. 18, 1982. pág. 37 y 47.
27. Fremantle, M. y Stern, E. El Químico en la Industria: Administración y Economía. El Manual Moderno. México 1979. pág. 59, 84 y 85.

28. Gilman, A. y Goodman, L. Bases Farmacológicas de la Terapéu
tica. Ed. Interamericana. Barcelona, 1978. pág. 755-756.
29. Goth, A. Farmacología Médica. 3a. ed. Ed. Interamericana. -
Barcelona, 1980. pág. 607.