

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

PRODUCCION DE NITRATO DE PLATA A PARTIR
DE PLATA SOLUBLE GENERADA EN EL PROCESO
DE LODOS ANODICOS DE UNA REFINERIA DE
COBRE.

76

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A

JOSE FRANCISCO CINENCIO PEREZ



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 esta 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.

CLAS. tesis
ADQ. 1974
FECHA
PROC. MIF 73



QUÍMICA

GRACIAS..

J U R A D O

Presidente PROF. MARIO MEDINA VALENZUELA
Vocal PROF. MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ
Secretario PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ
1er. Suplente PROF. ENRIQUE JIMENEZ RUIZ
2o. Suplente PROF. CARLOS ARANGO SOLORZANO

Sitio donde se desarrolló el tema:

COBRE DE MEXICO, S.A.

JOSE FRANCISCO CINENCIO PEREZ

Sustentante

MARIO MEDINA VALENZUELA

Asesor del tema

CARLOS ARANGO SOLORZANO

Supervisor técnico

C A P I T U L O S

I FINALIDAD

II INTRODUCCION Y GENERALIDADES

III PARTE EXPERIMENTAL

CONCLUSIONES

IV ESTUDIO DE MERCADO

V METODOS DE ANALISIS

+ BIBLIOGRAFIA

I FINALIDAD

Esta tesis realizada en el laboratorio químico de la empresa Cobre de México por una necesidad real; estudia la posibilidad de obtener nitrato de plata a partir de una solución en la que se presenta la plata como sulfato soluble.

Se han llevado a cabo los controles analíticos y la experimentación de laboratorio, previa a una posterior planta piloto.

II INTRODUCCION Y GENERALIDADES

Tratar ampliamente la refinación del cobre electrolítico re quiere un estudio más amplio y profundo, pero no es el objeto de esta tesis mostrarlo. Se describirá solamente con un sencillo diagrama de flujo, las principales operaciones que se realizan en la planta, para saber así, la procedencia de la solución que trae con sigo la plata.

La refinación electrolítica del cobre, consiste en síntesis, en la solución anódica del cobre impuro en un baño de sulfato de cobre con ácido sulfúrico. El cobre se desprenderá del ánodo como ión cúprico, que por efecto de la corriente que existe en el electrolito, emigrará el cátodo donde abandonará sus cargas, deposítan dose como cobre puro.

Las cubas electrolíticas son cargadas con ánodos que han si do fundidos en un horno de reverbero, donde se eliminó parte de -- las impurezas que trae consigo el cobre ampollado.

La composición del cobre ampollado, depende de la compañía que proviene como se muestra en la tabla No. 1.

El cobre ampollado requiere de una refinación por ser impro pio al alargado y por su conductividad eléctrica baja, debido a -- las impurezas presentes. Dentro de éstas se encuentran plata y oro necesarios de recuperar por su alto valor comercial.

La materia prima cobre ampollado (Asarco-Cananea) se carga en un horno de reverbero, adicionando una pequeña cantidad de cha-

tarra de cobre, donde se elimina parte de las impurezas que trae -- principalmente: arsénico, fierro, antimonio, azufre, plomo, bismuto etc. El cobre es vaciado en unos moldes apropiados para formar los ánodos que se colocarán en las cubas electrolíticas. Su forma y tamaño dependerán de las dimensiones de la cuba.

Al colocarse los ánodos en las cubas electrolíticas se sumergen en un baño de sulfato de cobre con ácido sulfúrico según la composición de la tabla número 3.

Como cátodos se usan láminas delgadas de cobre puro llamadas hojas iniciadoras. Dadas las condiciones de corriente, concentración y temperatura; el único elemento a depositarse es el cobre mientras que los metales preciosos y en general los elementos más electronegativos que el cobre, se depositan como lodos anódicos en la sección anódica. Los metales más electropositivos que el cobre quedarán en solución.

Con objeto de homogenizar la solución electrolítica que varía de composición durante el proceso, es necesario tener una circulación adecuada. También deberá considerarse la sedimentación de -- los lodos anódicos en el fondo de la cuba para no remover el lodo.-- La solución circula utilizando el método de cascada que consiste en dejar caer la solución de un tanque a otro y después bombearla para reiniciar la circulación.

CORRIENTE

Es uno de los factores que junto con la concentración y tempe

ratura hacen que el único metal que se deposite en el cátodo sea el cobre. Los otros elementos que acompañan al cobre quedarán como impurezas insolubles y solubles. La densidad de la corriente es de -- 1.73 Amp/dm². Los tanques están conectados en serie mientras que -- los ánodos y cátodos van en paralelo.

COMPORTAMIENTO DE LAS IMPUREZAS EN LA REFINACION ELECTROLITICA DEL COBRE

I. Metales disueltos anódicamente:

- a) Solubles en el electrolito: Fe, Zn, Ni.
- b) Parcialmente solubles en el electrolito: As, Sb.
- c) Precipitados en el electrolito debido a:
 - i) Formación de barro flotante: Bi₂O₃, As₂O₅, SbAsO₄.
 - ii) Parte del Sb⁺³ pasa a Sb⁺⁵ sufriendo hidrólisis formando el compuesto SbO₅·3H₂O y H₃SbO₄. Uniéndose al barro flotante.
 - iii) El Sn pasa a H₂SnO₃ insoluble.
 - iiii) Formación de sulfatos insolubles: Pb.

II. Impurezas disueltas no anódicamente:

- a) Parcialmente soluble en el electrolito: Cu₂O según la reacción:



- b) Insolubles en el electrolito: éstas impurezas se acumulan en el fondo de la celda. Son:

- i) Metálicas: Au, Ag, Se, Te.
- ii) No metálicas: Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , NiO, ZnO, SnO_2 , SiO_2 , óxidos de hierro. Debe considerarse también el cobre - que se desprende de los ánodos y cae en los lodos.

La cantidad de lodo es entre el 0.4%-0.5% del peso de los -- ánodos. La vida del ánodo es alrededor de 45 días durante la cual - se forman tres cosechas de cátodos.

Cuando los ánodos se han agotado, se retiran de la cuba y como chatarra de ánodos entran al horno de ánodos. Parte del electro- lito debe cambiarse debido a la contaminación de impurezas. Se hace una purga de la cuba hacia unos tanques con ánodos insolubles de -- plomo y cátodos de cobre para recuperar del sulfato de cobre presente en el electrolito el cobre metálico. Estos cátodos pueden en ocasiones entrar al horno de barras. Después de ésta operación la solución decuprizada contiene ácido sulfúrico y las impurezas disueltas de los ánodos de cobre durante la electrolisis.

En la refinación los cátodos formados a expensas de los áno- se cosechan y parte sale al mercado, mientras que el resto entra a otra fusión en un horno de reverbero. Aquí ya no recibe otra afina- ción más únicamente se le dá una forma apropiada para el alargado y se mejoran sus propiedades físicas.

ORIGEN DE LA SOLUCION QUE CONTIENE EL SULFATO DE PLATA

Durante la electrolisis, las impurezas insolubles van deposi- tándose en el fondo de la cuba y una vez que han alcanzado cierto -

nivel se llevan a un tanque de sedimentación para separar el lodo - de la solución, que es retornada al circuito y el lodo crudo se pasa por un filtro Oliver para filtrarse y lavarse.

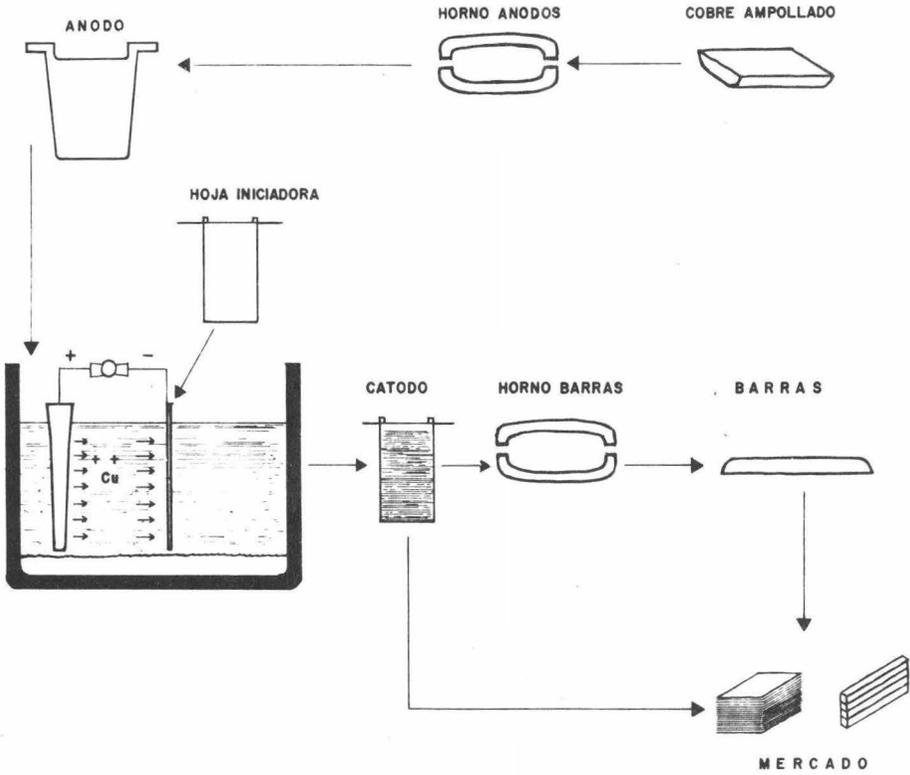
El lodo es secado y tostado para obtener los óxidos de cobre, plata, selenio y telurio a partir de sus seleniuros y telururos correspondientes.

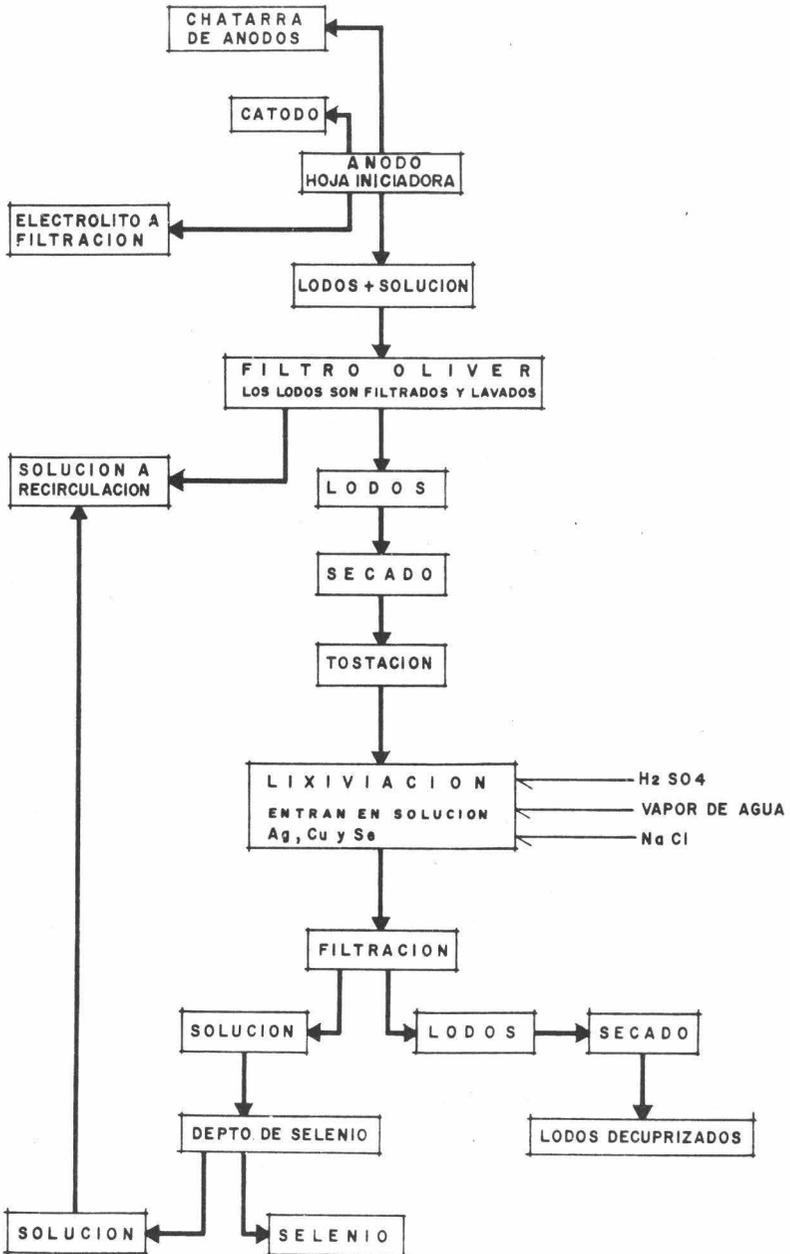
La lixiviación de los lodos se lleva a cabo en unos tanques especiales agregando ácido sulfúrico, vapor de agua para su calentamiento y aire como medio de agitación. Es en esta parte del proceso donde los óxidos de cobre y plata pasan a sulfatos solubles.

Actualmente se precipita la plata como cloruro, agregando ácido clorhídrico para que se integre como componente en los lodos tratados. Pero si ya se tiene la plata en forma soluble, podría separarse para su transformación a nitrato. Únicamente después de la lixiviación, se filtraría la solución con los sulfatos y de aquí se obtendría cloruro de plata, material a tratar hasta obtener nitrato de plata.

Continuando con el proceso vigente, después de la lixiviación los lodos se filtran, se secan y se envasan para su tratamiento posterior de recuperación de plata y oro en las compañías propietarias de éste material en la ciudad de Monterrey Nuevo León. La solución pasa al departamento de selenio y de ahí retorna al circuito.

DIAGRAMA DE FLUJO REFINACION DE COBRE





ORIGEN DE LA SOLUCION LIXIVIADA

T A B L A S

COBRE AMPOLIADO			ANODOS		
ASARCO		CANANEA			
Cu	97.39 %	99.45 %	99.30	%	
As	0.0722 "	0.021 "	0.037	"	
Sb	0.0479 "	0.020 "	0.026	"	
Fe	0.0153 "	0.018 "	0.0082	"	
S	0.0654 "	0.052 "	0.0264	"	
Ni	0.0615 "	0.012 "	0.0589	"	
Pb	0.0854 "	0.007 "	0.0385	"	
Bi	0.0068 "	- - -	0.0014	"	
Se	0.4540 "	0.012 "	0.1120	"	
Te	0.120 "	0.006 "	0.0080	"	
Zn	Trazas	0.002 "	trazas		
Sn	0.0014 "	- - -	0.0054	"	
Ag	5714 g x ton	3.01 g x ton	2456.87	g x ton	
Au	20 "	5.30 "	9.76	"	

TABLA No. 1TABLA No. 2

COMPOSICION DEL ELECTROLITO

TABLA No. 3

Sulfato de cobre pentahidratado.....	12-16 %
Cobre en solución.....	3-4 %
Acido sulfúrico libre.....	14-16 %
Cloro.....	0.0036-0.0051 %
Níquel.....	1.38-1.46 %
Arsénico.....	1.20-1.23 %
Temperatura.....	52.0°C

TABLA No. 4

CATODOS		BARRAS
Cobre	99.98 %	99.95 (5 %
Plata	15 g/ton	15 g/ton
Arsénico	0.00022 %	0.00022 %
Antimonio	0.00032 %	0.00032 %
Fierro	0.00135 %	0.00135 %
Azufre	0.00050 %	0.00050 %
Níquel menos de	0.00018 %	0.00018 %
Plomo	0.00059 %	0.00059 %
Bismuto menos de	0.00007 %	0.00007 %
Selenio	0.00020 %	0.00020 %
Teluro	0.00017 %	0.00017 %
Zinc menos de	0.00050 %	0.00050 %
Estaño menos de	0.00014 %	0.00014 %
		Oxígeno 0.025-0.035 %
		Conductividad eléctrica
	mayor de	101.00

III PARTE EXPERIMENTAL

La materia prima para la producción de nitrato de plata será la solución lixiviada donde se tiene plata como sulfato soluble.

Primero es necesario filtrar la solución para separar en su totalidad los lodos decuprizados, material que es sumamente fino, - por lo cual se requiere extremo cuidado en su filtración para no -- contaminar la solución lixiviada.

Lo segundo es hacer un análisis cuantitativo del material -- con que se va a trabajar, según los métodos de análisis llevados en el control químico de la planta. Esto nos permitirá conocer la cantidad de plata, dato necesario para calcular rendimientos de reac-- ción, así como la influencia de los demás elementos presentes en la solución.

La plata se separará por precipitación como cloruro, añadien-- do una salmuera y filtrando la solución que pasará al departamento-- de selenio.

Investigación acerca de las reacciones químicas del cloruro-- de plata para escoger el camino a seguir.

Trabajar sobre el o los métodos adecuados, tomando en cuenta que el método para la obtención del nitrato de plata consiste en di-- solver plata en ácido nítrico y evaporar la solución. Los cristales rómicos transparentes se separan por enfriamiento purificándose -- por cristalización repetida. La sal de gran pureza se obtiene par-- tiendo de plata muy pura.

Se buscaría una reacción que nos transformara el cloruro de plata a plata metálica para de ahí llegar al nitrato por disolución en ácido nítrico.

ACERCA DE LA TOSTACION DE LODOS

Una vez tostados los lodos iniciales se pasan a los lixivadores para que en medio sulfúrico con agitación y calentamiento como ya se dijo antes, entren en solución los elementos oxidados. -- Después de un tiempo determinado de trabajo, se tomó una muestra -- que fué llevada al laboratorio y se analizó por cobre, plata y selenio. Los resultados fueron muy variados en las muestras tomadas -- durante un período de una semana. Se mantuvieron constantes las condiciones de operación. Como ilustración baste decir que para la -- plata se tenían resultados que iban desde 4.00 g/lt a 23.00 g/lt -- sin poderse establecer un rango definido de valores.

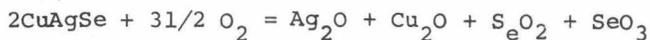
Para explicarse este hecho, se detallará a continuación el proceso de lodos.

El lodo crudo al salir de la cuba es filtrado y lavado y en este momento se tiene un 30% de cobre total, del cual es soluble -- en agua caliente el 2 %. El resto, insoluble, está formando parte de compuestos de difícil descomposición para la recuperación del -- cobre.

La tostación es necesaria para obtener el óxido de cobre a -- partir probablemente de seleniuros y telururos de cobre y plata, -- además de un seleniuro doble de plata y cobre.

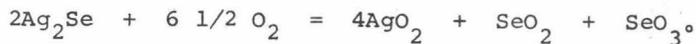
Entonces la cantidad de cobre, plata y selenio en solución dependerá del porcentaje de descomposición de los compuestos citados. La oxidación se realiza en un horno donde se coloca el lodo dispuesto en bandejas para presentar mayor superficie de reacción al aire que es inyectado juntamente con el combustible; entonces el grado de oxidación dependerá únicamente del espesor de la capa de lodo y principalmente de la temperatura. Reduciendo al mínimo la altura de la capa de lodo y manteniéndola constante, se puede hacer un estudio en la temperatura de tostación.

La probable reacción de oxidación será:



Con el seleniuro doble de plata y cobre.

Mientras que con los seleniuros de cobre y plata:



INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA TOSTACION DE LODOS CRUDOS.

La cantidad de plata que se obtenga dependerá de la plata -- oxidada de los lodos anódicos. Se realizaron unas pruebas de tostación de lodos a diferentes temperaturas, en las cinco pruebas se -- mantuvieron constantes:

el tiempo de tostación

la cantidad de lodo

la altura de la capa de lodo

no hubo agitación del material

posteriormente en cada caso, fué lixiviado el residuo de la tosta-- ción en solución sulfúrica (300 g/lt) durante cuatro horas a 80.0°C, teniendo aire como medio de agitación.

Después de cada una de las lixiviaciones se filtró la solu-- ción y el residuo de cada filtración se lavó con agua destilada caliente, para eliminar todo el cobre soluble. Los distintos residuos se secaron durante 24 horas a 110.0°C y se pesaron para conocer por-- diferencia la masa de lodo que entró en solución.

De cada uno de los residuos se tomó muestra para análisis de Cu, Ag, Au, Se.

MUESTRA INICIAL

Elemento	Ley analizada	Contenido en 200 g
Cobre	27.5 %	55.0 g Cu
Plata	174.923 kg x Ton	33.984 g Ag
Oro	0.808 " "	0.1616 g Au
Selenio	11.927 %	23.854 g Se

PRUEBA No. 1 Tostación a 150.0°C

Peso después de la tostación: 199.8 g

Pérdida de peso en % = 0.1

Residuo lavado y seco después de la lixiviación = 133 g.

Porcentaje de lodo que entró en solución: $\frac{200 - 133}{2} = 33.5\%$

RESULTADOS DE ANALISIS

Elemento	Ley analizada	Contenido en 133 g
Cobre	15.3 %	20.349 g Cu
Plata	259.742 kg x ton	34.548 g Ag
Oro	1.214 " "	0.161535 g Au
Selenio	17.55 %	23.35 g Se

DIFERENCIA DE CONTENIDOS ENTRE LA MUESTRA INICIAL Y LA PRUEBA No. 1

Elemento	Contenido inicial	Contenido prueba No.1	Diferencia en gramos	% del elemento en solución
Cobre	55.0	20.349 g	34.651	63.00
Plata	35.9846	34.5458 g	1.4388	3.99
Oro	0.1616	0.161535 g	0.000065	0.000
Selenio	23.854 g	23.35 g	0.504	0.021

PRUEBA No. 2. Tostación a 200°C

Peso después de la tostación: 198.6 g

Pérdida de peso en % = 0.7

Residuo lavado y seco después de la lixiviación = 125.3 g

Porcentaje de lodo que entró en solución = $\frac{200 - 125.3 \text{ g}}{2} = 37.35\%$

RESULTADOS DE ANALISIS

Elemento	Ley analizada	Contenido en 125.3 g
Cobre	9.8 %	12.276 g Cu
Plata	274.075 kg x ton	34.3333 g Ag
Oro	1.290 kg x ton	0.16159 g Au
Selenio	18.64 %	23.33 g Se

DIFERENCIA DE CONTENIDOS ENTRE LA MUESTRA INICIAL Y LA PRUEBA No. 2

Elemento	Contenido inicial	Contenido Prueba No.2	Diferencia en gramos	% del elemento en solución
Cobre	55.0 g	12.276 g	42.724	77.68
Plata	35.9846 g	34.3333 g	1.6513	4.59
Oro	0.1616 g	0.16159 g	0.00001	0.000
Selenio	23.854 g	23.33 g	0.524 g	0.022

PRUEBA No. 3 Tostación 250.0°C

Peso después de la tostación: 196.3 g

Pérdida de peso en %: 1.85

Residuo lavado y seco después de la lixiviación: 118.8 g

Porcentaje de lodo que entró en solución = $\frac{200 - 118.8}{2} = 40.6\%$

RESULTADOS DE ANALISIS

Elemento	Ley analizada	Contenido en 118.8 g
Cobre	6.4 %	7.6032 g Cu
Plata	288.615 kg x ton	34.2874 g Ag
Oro	1.360 " "	0.16157 g Au
Selenio	19.09 %	22.678 g Se

DIFERENCIA DE CONTENIDOS ENTRE LA MUESTRA INICIAL Y LA PRUEBA No. 3

Elemento	Contenido Inicial	Contenido Prueba No. 3	Diferencia en gramos	% Elemento en solución
Cobre	55.0 g	7.6032	47.3968	86.17
Plata	35.9846 g	34.2874 g	1.6972	4.71
Oro	0.1616 g	0.16157	0.00003	0.000
Selenio	23.854 g	22.678 g	1.176	4.93

PRUEBA No. 4. Tostación a 300.0°C

Peso después de la tostación: 204.6 g

Ganancia de peso en %: 2.3

Residuo lavado y seco después de la lixiviación: 106.3 g

Porcentaje de lodo que entró en solución: $\frac{200-106.3}{2} = 46.85\%$

RESULTADOS DE ANALISIS

Elemento	Ley analizada	Contenido en 106.3 g.
Cobre	1.6 %	1.70 g Cu
Plata	322.545 kg x ton	34.2865 g Ag
Oro	1.520 " "	0.16157 g Au
Selenio	14.83 %	15.7643 g Se

DIFERENCIA DE CONTENIDOS ENTRE LA MUESTRA INICIAL Y LA
PRUEBA No. 4

Elemento	Contenido Inicial	Contenido Prueba 4	Diferencia en gramos	% del elemento en solución
Cobre	55.0 g	1.70	53.3	96.90
Plata	35.9846 g	34.2865	1.6981	4.72
Oro	0.1616 g	0.16157	0.00003	0.000
Selenio	23.854 g	15.7643	8.0897	33.91

PRUEBA No. 5 Tostación a 350.0°C

Peso después de la tostación: 206.4 g

Ganancia en peso en %: 3.2

Residuo lavado y seco después de la lixiviación: 61.2 g

Porcentaje de lodo que entró en solución: $= \frac{200-61.2}{2} = 69.4\%$

RESULTADOS DE ANALISIS

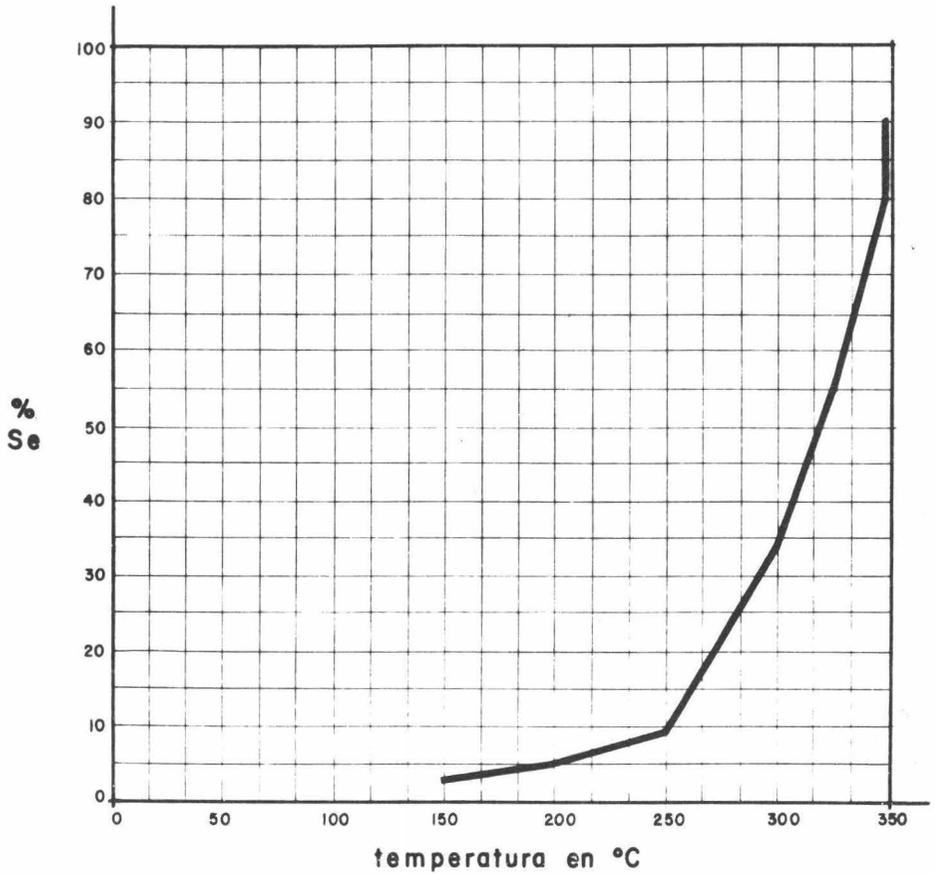
Elemento	Ley analizada	Contenido en 61.2 g.
Cobre	1.0 %	0.612 g Cu
Plata	157.997 kg x ton	9.669 g Ag
Oro	2.640 " "	0.16157 g Au
Selenio	2.93 %	1.793 g Se

DIFERENCIA DE CONTENIDOS ENTRE LA MUESTRA INICIAL Y LA
PRUEBA No. 5

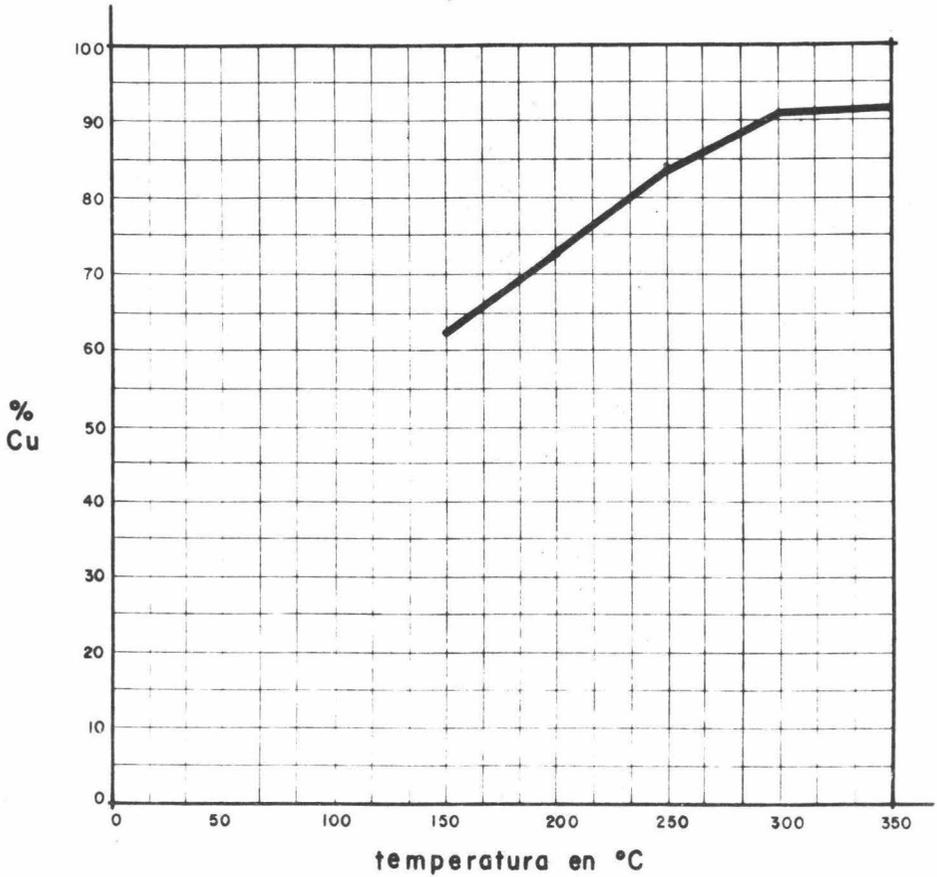
Elemento	Contenido Inicial	Contenido Prueba 5	Diferencia en gramos	% del elemento en solución
Cobre	55.0 g	0.612 g	54.388	98.88
Plata	35.9846 g	9.669 g	26.3156	73.13
Oro	0.1616 g	0.16157 g	0.00003	0.000
Selenio	23.854 g	1.793 g	22.061	92.48

Como resumen de las pruebas efectuadas y de los distintos -- cuadros comparativos, anotados en cada caso, en las gráficas siguien- tes se puede observar la influencia de la temperatura de tostación- sobre la solubilidad de lodos anódicos y sus constituyentes en el - proceso de lixiviación. En ellas se nota que para una mejor decupri- zación de los lodos anódicos, o bien una mayor producción de sele-- nio, así como para obtener elevados porcentajes de plata en solu- ción que permitan separarla como cloruro, es necesario tostar los - lodos anódicos a temperaturas del orden de 350°C.

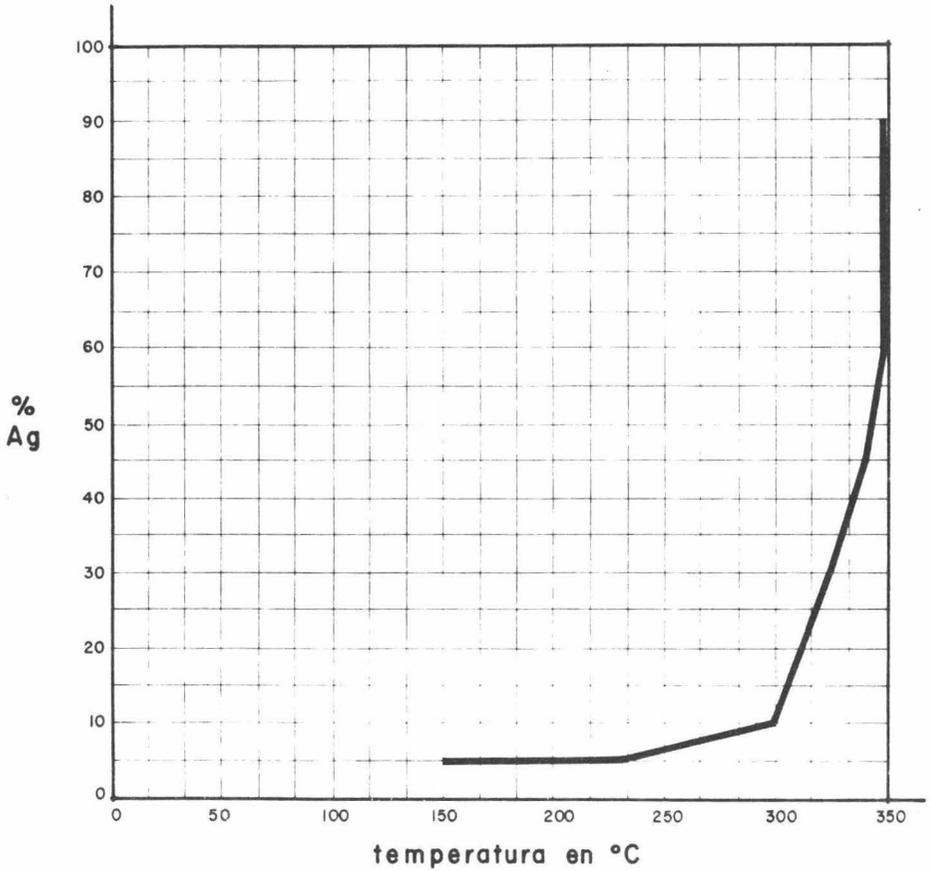
PORCENTAJE DE SELENIO EN SOLUCION
EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE
TOSTACION



PORCENTAJE DE COBRE EN SOLUCION
EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE
TOSTACION

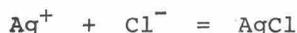


PORCENTAJE DE PLATA EN SOLUCION
EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE
TOSTACION



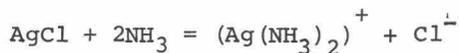
PROPIEDADES QUIMICAS DEL CLORURO DE PLATA.

1.- El ácido clorhídrico y los cloruros solubles precipitan cloruro de plata blanco caseoso de soluciones neutras ácidas:

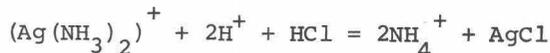


soluble en exceso de ácido clorhídrico o cloruro alcalino, por la formación de iones complejos (AgCl_3^-).

2. Muy soluble en amoníaco:



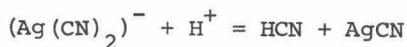
vuelve a precipitar al agregar ácido nítrico:



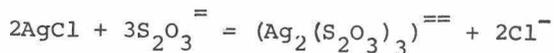
3. Fácilmente soluble en una solución de cianuro potásico:



acidificando se precipita como cianuro de plata:



4. En ausencia de ácido el cloruro de plata se disuelve en tiosulfato de sodio:



Hirviendo la solución se precipita el sulfato de plata lentamente, si hay cantidad considerable de tiosulfato. Más rápidamente si se diluye. La solubilidad se debe a iones complejos que contienen plata.

5. El AgCl es atacado lentamente por ebullición con H_2SO_4 .

desprendiéndose clorhídrico y formándose sulfato de plata cristalino, insoluble en sulfúrico.

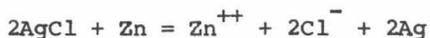
6. Por ebullición con sosa o potasa cáusticas el AgCl es parcialmente descompuesto. En frío no es alterado.

7. La solución de carbonato de sodio no le altera, pero por fusión:



8.- El zinc que en la serie de potenciales está más alto que la plata, la precipita de las soluciones neutras.

Si se cubre cloruro de plata insoluble con ácido sulfúrico - diluido y se pone un trozo de zinc en contacto con el cloruro, éste es reducido a metal:



Lo que se pretende es encontrar una reacción que a partir del cloruro de plata se obtenga plata metálica, de una manera económica y con el menor número de operaciones.

La reacción (2) disuelve el cloruro pero en la práctica resulta muy molesto trabajar con amoníaco.

La reacción (3) se descarta por la peligrosidad que presenta.

Las reacciones (4) y (5) no nos interesan para los fines que se persiguen.

En la reacción (6) se obtiene óxido de plata que después puede pasarse a nitrato pero los rendimientos son bajos.

La reacción (7) es empleada como método de análisis y como -

procedimiento para la obtención de plata no es aplicable.

La reacción (8) utiliza únicamente energía química, es de fácil manejo y los reactivos empleados no son caros. Se propone como método la reducción del cloruro de plata a plata metálica por ésta reacción, como primer paso de esta tesis. El segundo paso consistiría en llevar a la plata obtenida hasta el nitrato de plata.

FILTRACION DE LA SOLUCION.

Una vez que se ha terminado el trabajo en los lixivadores, se llevó la solución al laboratorio para su tratamiento en el laboratorio.

Cuando la solución llega no está separada de los lodos tratados y es necesario filtrarla. Para ello se utilizó un buchner y un papel filtro de poro fino Watman # 42. Los lodos están finamente divididos teniendo partículas que alcanzan hasta 400 mallas por lo que es preferible usar doble filtro y en ocasiones llegar a filtrar por segunda vez.

Después de su filtración, se homogenizó la solución y se tomó muestra para análisis, siguiendo los métodos que se anexan en el capítulo correspondiente.

ANALISIS DE LA SOLUCION.	%	g x lt
Cobre en solución.....	6.34	78.43
H ₂ SO ₄ libre.....	2.00	24.74
Selenio.....	1.42	17.56
Plata en solución.....	1.32	15.78

PRECIPITACION.

Para precipitarse se calentó la solución y se agregó una -- salmuera preparada disolviendo 335 gramos de cloruro de sodio por litro de agua, en caliente hasta precipitación completa. Se llevó a ebullición por un poco de tiempo más para lograr una completa -- floculación y aglomeración del precipitado.

Se dejó enfriar para reducir la solubilidad del cloruro de plata ya que disminuye en el orden de 10 veces entre 100 y 200 grados centígrados.

Para la filtración se usó un papel Watman # 30 lavando con agua caliente hasta que las gotas del filtrado no dieran reacción de cobre ni de selenio.

PUREZA DEL CLORURO DE PLATA OBTENIDO.

El cloruro de plata se lavó con agua destilada caliente ligeramente nítrica hasta que las gotas del filtrado no dieran reacción de cobre ó selenio. El precipitado con todo y papel filtro se colocó en un vaso de precipitado que contenía una solución 1:1 de hidróxido de amonio caliente con el objeto de disolver el cloruro de plata formando el ión complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-$. Se agregan 2 gramos de nitrato de amonio y se diluye de manera que los electrodos de platino del aparato electrolítico queden cubiertos.

CALCULOS.

Los cátodos de platino se pesan antes y después de electro- lizar y por diferencia de pesos se encuentra la cantidad de plata-

depositada:

tara electrodo + precipitado	26.62264 g
tara electrodo	<u>25.90374 g</u>
	0.71890 g

Porcentaje de plata en el cloruro de plata:

plata 108	143 --- 100
cloro 35	108 --- x

$$x = 76.05 \% \text{ de plata en AgCl.}$$

Cantidad de plata obtenida en el análisis: 0.71890 g.

Relacionando la cantidad teórica con la práctica:

0.7605 --- 100
0.7189 --- x

$$x = 94.52 \% \text{ pureza del cloruro de plata obtenido.}$$

RENDIMIENTO EN LA REACCION DE OBTENCION DE CLORURO DE PLATA.

Para averiguar la cantidad de sulfato de plata en la solución, se parte de la cantidad de plata que hay en solución.

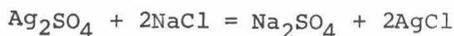
g/lit de plata: 15.78

Factor de transformación de plata a sulfato de plata:

$$\frac{\text{Ag}_2\text{SO}_4}{2 \text{ Ag}} = \frac{312}{216} = 1.44 ; \quad 1.44 \times 15.78 = 22.72 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4$$

$$\text{En 50 mililitros de muestra: } \frac{22.72 \times 50}{1000} = 1.136 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4$$

Según la reacción:



Se deberá de obtener de cloruro de plata:

$$\frac{287 \times 1.14}{312} = 1.04807 \text{ g AgCl/50 cc estequiométricamente.}$$

Cantidad de cloruro de plata obtenido:

tara + AgCl	74.44280 g
tara	<u>73.44483 g</u>
	0.99797 g

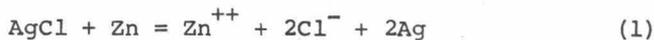
Relacionando con el dato estequiométrico de 1.04807 g:

$$\frac{0.99797}{1.04807} \times 100 = 95.21 \% \text{ pureza del AgCl obtenido.}$$

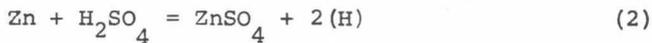
REDUCCION CON ACIDO SULFURICO Y ZINC.

Una vez obtenido el cloruro de plata se procede a la experimentación según el método propuesto, que consiste en reducir el -- cloruro de plata por acción del hidrógeno nascente, generado al -- atacar zinc con ácido sulfúrico. Según las siguientes reacciones:

La reacción iónica:



Se transforma en:



donde se genera el hidrógeno.

Y para la reducción:



Sumando (2) + (3):



Si se quiere reducir 70.0 g de AgCl, se necesitará:
de Zinc:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{AgCl} & \text{-----} & \text{Zn} \\
 143.5 & \text{-----} & 65 \\
 70.0 & \text{-----} & x \\
 x & = & 31.70 \text{ g de zinc.}
 \end{array}
 \quad x = \frac{65.0 \times 70.0}{143.5}$$

De ácido sulfúrico:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{AgCl} & \text{-----} & \text{H}_2\text{SO}_4 \\
 143.5 & \text{-----} & 98.0 \\
 70.0 & \text{-----} & x \\
 x & = & 47.80 \text{ g de ácido sulfúrico}
 \end{array}
 \quad x = \frac{98.0 \times 70.0}{143.5}$$

$$\frac{47.80}{1.81} = 26.40 \text{ cc H}_2\text{SO}_4 \text{ agregando 3.6 cc en exceso:} \\
 30.00 \text{ cc H}_2\text{SO}_4$$

DILUCION DEL ACIDO.

Como primera parte se investigará cuál será la dilución de ácido más conveniente para atacar el zinc. Para esto se tomaron ocho muestras, cada una con 31.70 g de zinc y se hicieron reaccionar con 30.0 mililitros de ácido sulfúrico, variando la concentración de éste como se muestra enseguida:

PRUEBA	Zinc (g)	H ₂ SO ₄ conc (ml)	H ₂ O	dilución
1	31.70	30	0	conc.
2	31.70	30	30	1:1
3	31.70	30	60	1:2
4	31.70	30	90	1:3
5	31.70	30	120	1:4
6	31.70	30	150	1:5
7	31.70	30	180	1:6
8	31.70	30	210	1:7

Las pruebas de la tabla anterior tienen por objeto mostrar la dilución de ácido más conveniente para reaccionar con zinc en polvo. Se prepararon diferentes diluciones del ácido requerido para reaccionar con una cantidad dada de zinc más un ligero exceso. Después de hora y media de reacción se observó lo siguiente:

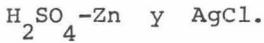
RESULTADO DE LAS PRUEBAS ANTERIORES

PRUEBA	DILUCION	OBSERVACION
1	conc.	Reacción incompleta y precipitado blanco.
2	1:1	Reacción incompleta y precipitado blanco.
3	1:2	Casi completa huellas de precipitado.
4	1:3	Completa, desaparición del precipitado.
5	1:4	Completa, desaparición del precipitado.
6	1:5	Completa, desaparición del precipitado.
7	1:6	Completa, desaparición del precipitado.
8	1:7	Completa, desaparición del precipitado.

Las pruebas 1 y 2 seguían aún reaccionando aunque muy lentamente y apareció una nueva sustancia blanca de sulfato de zinc, debido a la poca dilución. En la prueba 3 aún había trazas de zinc que continuaba reaccionando y para el tiempo fijado se considera incompleta. De la prueba cuatro en adelante ya no se observó zinc sin reaccionar. Entonces se escoge la dilución 1:4 correspondiente a la prueba 5 para dar cierto margen de seguridad conservando un

mayor volumen que en la dilución 1:3. Las diluciones de las pruebas siguientes, a pesar de ser completas y no haber precipitado no se consideran por tener exceso de volúmenes para manejar.

PROPORCION DE REACCION ENTRE



El siguiente paso, una vez que se conocen las cantidades que reaccionan el zinc y el sulfúrico así como la dilución óptima, será agregar la cantidad estequiométrica de cloruro de plata a reducir e investigar las cantidades de zinc-ácido sulfúrico con las que se obtendrá mayor rendimiento en la producción de plata.

Según los cálculos estequiométricos, para reducir 70.0g de cloruro de plata, son necesarios:

31.70 g de zinc

30.00 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Cantidad de plata que se obtendría:

$$X_{\text{Ag}} = \frac{108 \times 70.0}{143.5} = 52.82 \text{ g Ag}$$

Esto sería en el caso de que la reacción se llevará a cabo con un 100 % de eficiencia pero el hidrógeno producido inmediatamente sale en burbujas del sistema reaccionante, entonces es necesario saber la cantidad de hidrógeno necesaria para obtener rendimientos máximos en la reacción.

Estequiométricamente se produce de hidrógeno:

$$x_H = \frac{31.70 \times 1}{65.0} = 0.487 \text{ g H}$$

A continuación se hará una serie de pruebas agregando diversas cantidades de la proporción $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$, partiendo de la mínima -- necesaria que será la estequiométrica, después agregando exceso -- en un cincuenta por ciento, en un cien y así hasta obtener la máxima cantidad de plata reducida, que corresponderá a la cantidad necesaria de hidrógeno para los 70.0 g de cloruro de plata.

La plata obtenida se filtrará en shots de peso conocido, se lavará, verificando que en las gotas del filtrado no haya presencia de ión zinc ó cloruro de plata. Conociendo el peso del shot limpio y después con el precipitado, se sabrá por diferencia la cantidad de plata reducida.

PRUEBA	AgCl (g)	Zn (g)	H ₂ SO ₄ 1:4 (ml)	Ag obt. (g)	% rendi.
1	70.0	31.70	120	15.85742	30
2	70.0	47.55	180	31.69742	60
3	70.0	63.40	240	34.33320	65
4	70.0	79.25	300	45.95001	87
5	70.0	95.10	360	50.71001	96
6	70.0	110.95	420	50.72001	96
7	70.0	126.80	480	50.71289	96

Tabla que muestra la cantidad de plata reducida en gramos y por ciento.

CANTIDAD DE PLATA OBTENIDA.

	1	2	3	4	5	6
tara + Ag	56.34494	72.24713	75.54543	87.43508	91.09721	91.72213
tara	<u>40.48752</u>	<u>40.54671</u>	<u>41.21223</u>	<u>41.48507</u>	<u>40.38720</u>	<u>41.00212</u>
	15.85742	31.69742	34.33320	45.95001	50.71001	50.71289
	7					
	91.94701					
	<u>41.23412</u>					
	50.71289					

PORCENTAJES DE PLATA REDUCIDA.

$$\% \text{ Ag} = \frac{\text{Ag pesada}}{\text{Ag teórica}} \times 100$$

$$1. \quad \frac{15.85742}{52.82001} \times 100 = 30 \%$$

$$2. \quad \frac{31.69742}{52.82001} \times 100 = 60 \%$$

$$3. \quad \frac{34.33320}{52.82001} \times 100 = 65 \%$$

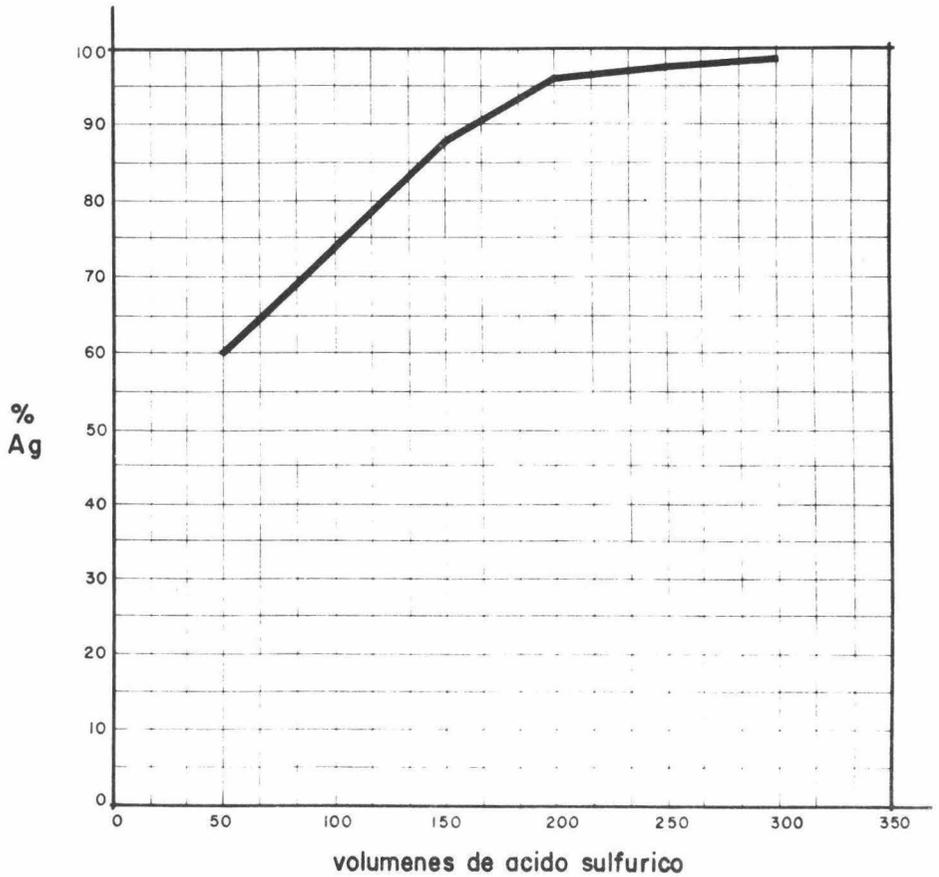
$$4. \quad \frac{45.95001}{52.82001} \times 100 = 87 \%$$

$$5. \quad \frac{50.71001}{52.82001} \times 100 = 96 \%$$

$$6. \quad \frac{50.71289}{52.82001} \times 100 = 96 \%$$

$$7. \quad \frac{50.71289}{52.82001} \times 100 = 96 \%$$

**PORCENTAJE DE PLATA OBTENIDA
EN FUNCION DE LA DILUCION
DE ACIDO**



De la gráfica % Zn-H₂SO₄ contra plata obtenida se observa - que haciendo reaccionar las cantidades estequiométricas de sulfúrico y zinc en la reducción del cloruro de plata, únicamente se tiene un 30% de eficiencia. El hidrógeno generado no alcanza a reducir - todo el cloruro de plata antes de salir del sistema reactante. Al agregar un cincuenta por ciento en exceso, se logra aumentar la -- producción de plata a un 60 %. Al doblar las cantidades estequiométricas, se obtiene un 65 % de eficiencia pero es hasta la prueba 5 que corresponde al triple de las cantidades estequiométricas donde se obtiene la máxima eficiencia ya que en las pruebas siguientes - prácticamente se obtienen los mismos resultados y entonces la curva corre paralela al eje correspondiente a Zn-H₂SO₄.

Para reducir 70.0 g de AgCl se necesitan 95.10 g de Zinc y 360 ml de H₂SO₄ 1:4 que producirán 1.462 g de H.
Plata obtenida 50.71 g.

PUREZA DE LA PLATA OBTENIDA.

En la obtención de plata, en este estudio sobre la produc-- ción de nitrato de plata a nivel de laboratorio, se partió del clo-- ruro de plata obtenido en este laboratorio. Su pureza fué de 94.52 %.

Para efecto de mayor superficie de contacto se usó zinc en polvo con el siguiente análisis:

Zinc.....	94 %
ZnO.....	6 %
Pb max.....	0.2 %
Fe max.....	0.1 %
Ca max.....	0.1 %

El ácido sulfúrico usado fué de una concentración de 98 %.

TEMPERATURA

Las sustancias reaccionantes ácido sulfúrico, zinc y cloruro de plata se colocaron en un vaso pyrex de 800 ml de capacidad.

Mientras la reacción se llevaba a cabo se tomó la temperatura alcanzada por la reacción y resultó ser de 72.0°C, ésta temperatura fué suficiente para que la reacción se llevara a una velocidad tal que en 40 minutos todo el zinc había reaccionado y se alcanzó rendimientos de 96 % en la producción de plata.

Después de haberse lavado la plata con agua caliente se secó a la estufa a 100°C, se homogenizó y se tomó muestra para análisis. Dos gramos de muestra se copelaron con lámina de plomo, haciendo el análisis por tetraplicado.

Peso de los botones de plata:

1.	1.89900 g	
2.	1.89958 g	
3.	1.89900 g	
4.	1.89950 g	
		promedio: 1.89927 g

$$\begin{array}{r}
 \text{Compensación} \quad 1.89927 \text{ g} \\
 + \quad 0.04246 \text{ g} \\
 \hline
 1.94173 \text{ g}
 \end{array}$$

$$\% \text{ Ag} = \frac{\text{peso de plata}}{\text{muestra}} \times 100$$

$$= \frac{1.94173 \text{ g}}{2 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ Ag} = 97.08605$$

La plata obtenida es muy impura por lo que se procede al mejoramiento de las condiciones.

MEJORAMIENTO DE LAS CONDICIONES.

Se intentará aumentar la pureza de la plata obtenida variando:

1. La pureza del zinc. La reacción donde se usó zinc en polvo tuvo como ventaja la gran superficie de contacto que se ofrecía pero también tenía el inconveniente de que este zinc era únicamente de un 94% razón por la cual no se obtuvo plata pura. En la prueba siguiente se usará zinc alto grado con un 99.9 % de zinc y que se suministra en forma de barras.

2. La agitación. Anteriormente se usó como medio de agitación una mosca de teflón movida magnéticamente, ahora se probará con aire usando una compresora con una presión de 2 Kg/cm².

3. Mallaje del cloruro de plata. El cloruro de plata usado se tamizó a +40 mallas, se hará una serie de pruebas a distintos ma

llajes para ver en que medida varía la reacción.

RESUMEN DE DATOS.

Para reducir 70.0 g de cloruro de plata se necesita:

95.10 g de zinc (94.00 %)

360.0 ml de H_2SO_4 (1:4)

que producirán:

1.462 g de hidrógeno

52.82 g de plata (teórica)

50.71 g de plata (en la práctica)

96.00 % de rendimiento

Tomando en cuenta las purezas del zinc:

$$95.10 \times 0.999 = 95.00 \text{ g}$$

$$95.10 \times 0.940 = \frac{89.39 \text{ g}}{5.69 \text{ g}}$$

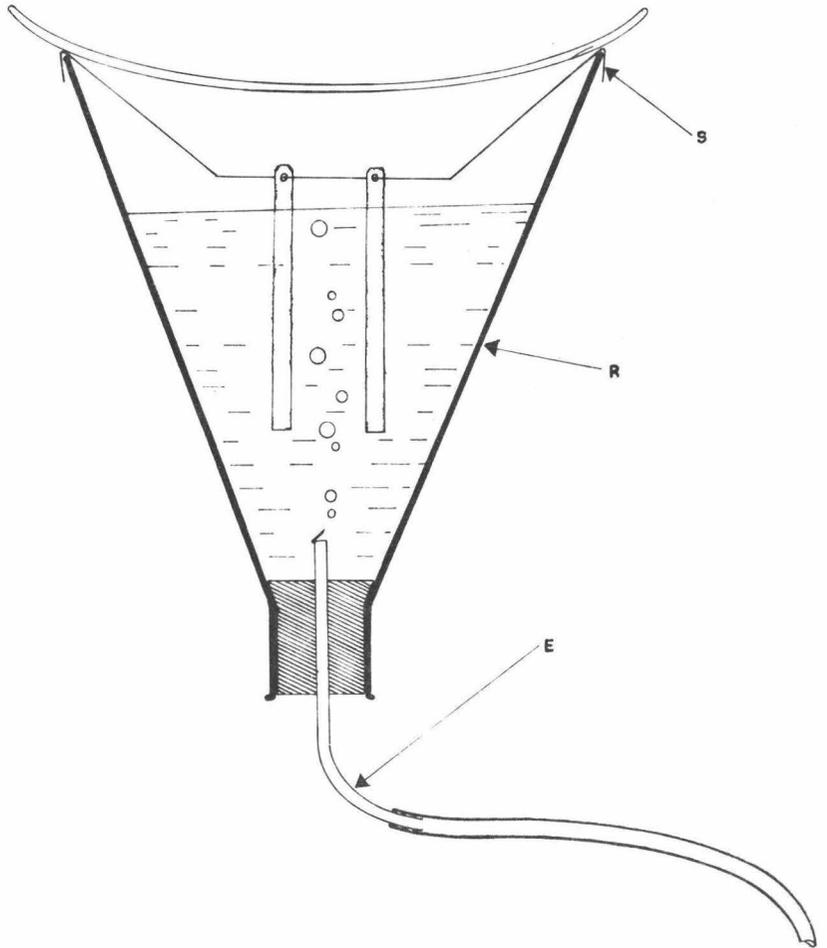
En realidad reaccionaron del zinc en polvo 89.39 gramos con 360 mililitros de ácido sulfúrico. Ahora dada la pureza se tienen 5.69 gramos de zinc en exceso. Para esta prueba, agregando 90.0 gramos de zinc alto grado se tendrá ligeramente una pequeña cantidad en exceso pero los 360 mililitros de sulfúrico serán suficientes para esta cantidad de zinc. De esta manera se asegura que el hidrógeno producido sea el necesario para la reacción de reducción.

Para reducir 70.0 gramos de cloruro de plata tamizado a + 40 mallas se colocarán dos barras de zinc alto grado con las dimensiones siguientes: 0.5 cm x 4.0 cm x 9.5 cm cada una con un peso - -

aproximado de ciento treinta y cinco gramos que reaccionarán con ácido sulfúrico 1:4. Se inyectará aire por la parte inferior del aparato mostrado en la figura y se pondrá en marcha el reloj al aparecer las primeras burbujas del hidrógeno naciente para cronometrar la reacción. Aunque el zinc excede en el triple al necesario para la reacción, únicamente se consumirá el que pueda ser atacado por los 360 mililitros de ácido sulfúrico. La plata obtenida dependerá de la que pueda reducirse de los 70.0 gramos de cloruro de plata. Sabiendo el peso de las barras de zinc antes y después de la reacción puede conocerse el zinc que reaccionó. Como guía para dar por terminada la reacción se considera el momento en que dejan de aparecer las burbujas de hidrógeno. Filtrando la solución para separar la plata obtenida en un shoot de peso conocido podemos conocer la cantidad de plata obtenida, previo lavado y secado, y calcular el rendimiento de la reacción. La pureza de la plata se determinará al final.

EJECUCION.

Se hicieron reaccionar ocho grupos de dos barras colocandocada par en el reactor R de la figura sostenidos por el soporte S, el aire que servirá como medio de agitación entra por O donde hay una tapa T que al momento de suspender el aire se cierra para evitar cualquier fuga del material. Después de haberse agregado el sulfúrico se generó el hidrógeno y empezó la agitación. En este momento se adicionó el cloruro de plata y el reloj fué puesto en marcha.



Después de 55 minutos de trabajo se tomó la primer muestra para análisis de plata y siete muestras más espaciadas 15 minutos.

CANTIDADES DE PLATA OBTENIDA.

muestra	1	2	3	4
tara + shoot	84.22279	88.14320	90.75848	92.45635
tara	<u>40.48783</u>	<u>40.54880</u>	<u>41.21332</u>	<u>41.48505</u>
plata	43.73496	48.59440	49.54516	50.97130
muestra	5	6	7	8
tara + shoot	91.56483	91.88914	92.54380	92.82621
tara	<u>40.48789</u>	<u>40.54810</u>	<u>41.21333</u>	<u>41.48505</u>
plata	51.07694	51.34104	51.33047	51.34116

PORCENTAJES DE PLATA REDUCIDA.

$$1. \quad \frac{43.73496}{52.82001} \times 100 = 82.80 \%$$

$$2. \quad \frac{48.59440}{52.82001} \times 100 = 92.00 \%$$

$$3. \quad \frac{49.54516}{52.82001} \times 100 = 93.80 \%$$

$$4. \quad \frac{50.97130}{52.82001} \times 100 = 96.50 \%$$

$$5. \quad \frac{51.07694}{52.82001} \times 100 = 96.70 \%$$

$$6. \quad \frac{51.34104}{52.82001} \times 100 = 97.20 \%$$

$$7. \quad \frac{51.33047}{52.82001} \times 100 = 97.18 \%$$

$$8. \quad \frac{51.34116}{52.82001} \times 100 = 97.20 \%$$

En esta tabla puede verse que en la primera prueba únicamente se habían reducido 43.73469 gramos de plata que corresponden al 82.80 % de la plata estequiométrica. A los 15 minutos siguientes -

MUESTRAS	TIEMPO (min)	PLATA OBTENIDA (g)	PLATA (%)
1	55	43.73496	82.80
2	70	48.59440	92.00
3	85	49.54516	93.80
4	100	50.97130	96.50
5	115	51.07694	96.70
6	130	51.34104	97.20
7	145	51.33047	97.18
8	160	51.34116	97.20

se tenía ya un 92.00 % pero hasta las pruebas 6, 7 y 8 es cuando se obtiene el máximo rendimiento que corresponde al cuádruple del tiempo empleado para la reducción en la que se usó zinc en polvo. También podemos observar que por este procedimiento el rendimiento obtenido fué de 97.7193 como valor promedio de los tres últimos valores si se consideran constantes. El rendimiento anterior había dado un valor de 96.00 %, es decir, se logró un aumento de 1.19 %. - La temperatura se mantuvo constante en 72.0°C.

PUREZA DE LA PLATA.

Después de haberse lavado y secado como se hizo anteriormente se tomó muestra para su análisis por tetraplicado.

Peso de los botones de plata: (en muestra de 2 g)	1.	1.94848 g
	2.	1.94836 g
	3.	1.94852 g
	4.	1.94845 g
	valor promedio:	1.94847 g

$$\begin{array}{r} \text{Compensación:} + 1.94847 \text{ g} \\ \quad \quad \quad \quad \underline{0.04246 \text{ g}} \\ \quad \quad \quad \quad 1.99093 \text{ g} \end{array}$$

$$\% \text{ Ag} = \frac{1.99093}{2} \times 100$$

$$\% \text{ Ag} = 99.546 (5)$$

CANTIDAD DE ZINC QUE REACCIONO.

En las pruebas 6,7 y 8 donde se obtuvieron los máximos porcentajes de plata, una vez terminada la reacción, el zinc restante se sacó del medio reaccionante y se pesó para saber por diferencia del zinc empleado, sabiendo los pesos de cada barra antes del tratamiento.

REACTOR A		1	2
peso de las barras	antes	135.102 g	135.098 g
	después	<u>90.099 g</u>	<u>90.246 g</u>
zinc empleado		45.003 g	44.852 g
total de zinc = 45.003 + 44.852 = 89.855 g			

REACTOR B		3	4
peso de las barras	antes	134.982 g	135.009 g
	después	<u>89.888 g</u>	<u>89.987 g</u>
zinc empleado		45.094 g	45.022 g
total de zinc = 45.094 + 45.022 = 90.116 g			

REACTOR	C	5	6
peso de las barras	antes	134.997 g	135.100 g
	después	<u>90.112 g</u>	<u>90.233 g</u>
zinc empleado		44.885 g	44.867 g

$$\text{total de zinc} = 44.885 + 44.867 = 89.752 \text{ g}$$

Tabla que muestra las cantidades de cloruro de plata, ácido sulfúrico y zinc necesarios para producir plata metálica.

Prueba	AgCl (g)	H ₂ SO ₄ 1:4 (ml)	zn (g)	Ag (g)
6	70.0	360	89.855	51.34104
7	70.0	360	90.116	51.33047
8	70.0	360	89.752	51.34116

MALLAJE DEL CLORURO DE PLATA.

Con objeto de saber cual es el tamaño de partícula más adecuado para hacer reaccionar el cloruro de plata, se prepararon varias muestras a diferentes mallajes como pueden verse en la tabla siguiente.

MALLAS	RENDIMIENTO (%)	PUREZA (%)	TIEMPO DE REACCION (min)
+40	97.16	99.528	160
+100	97.36	99.539	145
+200	97.42	99.542	145

La pureza de la plata prácticamente se mantuvo constante en las tres pruebas, mientras que el rendimiento aumentó ligeramente al ser más pequeño el tamaño de la malla usada. El tiempo disminuyó al pasar de +40 a +100 en 15 minutos. Únicamente el ahorro de tiempo sería lo que justificaría llevar el material hasta la malla de +100.

DE PLATA A NITRATO.

PROPIEDADES DEL NITRATO DE PLATA.

El nitrato de plata es la sal comercial más importante de la plata por su estabilidad y por ser fácilmente soluble en agua. En su preparación se puede alcanzar alto grado de pureza y es la materia prima para preparar casi todos los otros compuestos de plata. El nitrato de plata es estable hasta la temperatura de 350°C, notándose trazas de ácido nítrico si las hay. A 440°C se descompone a plata metálica, nitrógeno y óxidos de nitrógeno. Las soluciones de la sal son neutras. En ausencia de materia orgánica no es fotosensible. Las sales de halógenos reaccionan con él, los ácidos de halógenos - exceptuando el fluorhídrico lo precipitan como haluro de plata. Fácilmente es reducido a metal por compuestos orgánicos como la glucosa ó el ácido tartárico y el formaldehído. El gas hidrógeno lo reduce a 80°C, a elevadas temperaturas el grafito pulverizado también lo reduce.

El nitrato de plata está formado por cristales rómicos incoloros es dimórfico y la transición a los romboedros exagonales se -

lleva a cabo a los 159.8°C. Su solubilidad aumenta con la temperatura:

temp. (°C)	AgNO ₃ /kg sol.sat.
0	548
25	710
60	815
100	880

PASOS PARA LA OBTENCION DEL NITRATO DE PLATA.

1. Disolver plata en ácido nítrico al 45% hasta un 65% de solución de nitrato de plata.
2. Evaporar el agua necesaria para llevar a una concentración del 85 %.
3. Enfriar y cristalizar nitrato de plata de la solución.
4. Centrifugar y lavar los cristales.
5. Redisolver los cristales en agua destilada caliente, recristalizando y centrifugando.
6. Secar y empacar los cristales puros.

CALCULO ESTEQUIOMETRICO.

La obtención de nitrato de plata se lleva a cabo según la siguiente reacción:



432 gramos de plata producirán 680 gramos de nitrato de plata, como se requiere que la solución sea de un 65 %:

$$\frac{680}{0.65} = 1050 \text{ gramos de solución}$$

En 1050 gramos de solución 680 serán de nitrato de plata, de agua serán:

$$1050 - 680 = 370 \text{ g H}_2\text{O}$$

Pero como estequiométricamente se producen 54 gramos de agua:

$$370 - 54 = 316 \text{ g H}_2\text{O}$$

que será el agua necesaria de agregar.

Con esta agua se diluirá el ácido, del cual se necesitarán:

$$63 \times 6 = 378 \text{ g HNO}_3$$

Composición ácido agua:

$$378 \text{ g HNO}_3$$

$$316 \text{ g H}_2\text{O}$$

Se harán reaccionar 70.0 gramos de plata con una pureza de - 99.5 %:

$$0.995 \times 70.0 = 69.65 \text{ g Ag}$$

entonces:

$$\frac{69.65}{432} = 0.16$$

Para el ácido nítrico será:

$$0.16 \times 378 \text{ g HNO}_3 = 61 \text{ g HNO}_3$$

$$0.16 \times 316 \text{ g H}_2\text{O} = \underline{51 \text{ g H}_2\text{O}}$$

$$112 \text{ g HNO}_3 \text{ dil.}$$

Pasando a mililitros:

$$\begin{array}{r} 43.5 \text{ ml HNO}_3 \\ 51.0 \text{ ml H}_2\text{O} \\ \hline \end{array}$$

94.5 ml de nítrico al 46%.

De nitrato de plata se obtendrá:

$$\frac{680 \text{ g AgNO}_3}{432 \text{ g Ag}} \times 69.65 \text{ g Ag} = 109.63 \text{ g AgNO}_3$$

RESUMEN DE DATOS:

Se harán reaccionar:

69.65 g de plata

con 94.50 ml de ácido nítrico al 46 %

y se obtendrá 109.63 g de nitrato de plata.

REALIZACION

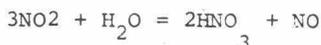
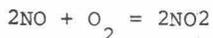
En seis vasos graduados de 250 mililitros se colocaron sendas muestras de 69.65 gramos de plata, se taparon con vidrios de reloj para evitar proyecciones y se llevaron a la campana, donde a cada vaso se le agregó 94.5 mililitros de ácido nítrico al 46 %. Se colocaron en una parrilla a calentamiento moderado teniendo cuidado de haber conectado los extractores de aire. La reacción se lleva a cabo a 74.0°C con desprendimiento de los vapores rojizos de

dióxido de nitrógeno⁺. El calentamiento se prolonga un poco más de la desaparición de los vapores, para asegurar la completa disolución de la plata. También es conveniente verificar la claridad de la solución, que en ocasiones presenta finas partículas negras en suspensión que fueron identificadas como plata metálica; cuando se presenta el caso se atacan nuevamente con ácido nítrico y ya disueltas se incorporan al resto de la solución.

La adición de óxido de plata aumenta gradualmente el pH de la solución ácida de nitrato de plata hasta un valor que va de 5.8 a 6.1 las impurezas como cobre, hierro, sílice y calcio precipitan como hidróxidos. La solución es filtrada y se afora en el caso de necesitarlo para mantener el volumen original de la solución que es de 105 mililitros.

El siguiente paso será evaporar el agua necesaria para lle-

+ Cuando se trabaje a nivel industrial el óxido nítrico generado en la reacción puede ser convertido a NO₂ inyectando oxígeno al reactor de disolución de la plata, los vapores serían mandados a una cámara donde se inyectarían gotas de agua a presión para obtener una solución de ácido diluido, según las siguientes reacciones:



Este ácido producido puede combinarse con nítrico concentrado para disolver la siguiente carga de plata. Es un método efectivo para reducir costos y eliminar problemas de contaminación ambiental que se originarían si los óxidos de nitrógeno se tiraran a la atmósfera. El material usado para la fabricación puede ser acero inoxidable A ISI 309 ó 310.

var la solución de un 65 % a un 85 % de nitrato de plata:

$$\frac{65}{85} \times 105 \hat{=} 85 \text{ ml}$$

Cantidad de agua a evaporar:

$$105 - 85 = 20 \text{ ml}$$

La evaporación se hizo a un calentamiento moderado, moviendo los vidrios de reloj ligeramente, para facilitar el escape de vapor de agua. Al llegar el volumen de la solución a la graduación de 85 mililitros el contenido de cada vaso se virtió en un vidrio de reloj dejándose enfriar lentamente para su cristalización.

Careciendo de centrífuga, para separar los cristales de las aguas madres los contenidos de cada vidrio de reloj se pasaron a shoots donde se lavó con agua destilada y haciendo el vacío se obtuvieron los cristales. Posteriormente el licor madre puede ser concentrado y recirculado.

Para disolver los cristales se agregó agua destilada caliente hasta obtener una solución al 70%, después de su filtración se dejó cristalizar a 22.0°C.

Los cristales se colocaron en shoots de peso conocido, se lavaron agua destilada y se conectó el vacío para eliminar el agua excedente. Se secaron en la estufa a una temperatura de 100.0°C durante 5 minutos.

CALCULOS.

Cantidad de nitrato de plata obtenido:

tara + cristales	112.49201 g	112.54880 g	113.21440 g
tara	<u>40.48800 g</u>	<u>40.54800 g</u>	<u>41.21330 g</u>
AgNO ₃	72.00401 g	72.00080 g	72.00110 g

tara + cristales	113.48870 g	112.49297 g	112.54900 g
tara	<u>41.48550 g</u>	<u>40.48777 g</u>	<u>40.54800 g</u>
AgNO ₃	72.00320 g	72.00520 g	72.00100 g

Nitrato de plata que quedó en las aguas madres:

AgNO ₃ estequiométrico	109.63475 g	109.63475 g	109.63475 g
AgNO ₃ obtenido	<u>72.00401 g</u>	<u>72.00080 g</u>	<u>72.00110 g</u>
AgNO ₃ en aguas madres	37.63074 g	37.63395 g	37.63365 g

AgNO ₃ estequiométrico	109.63475 g	109.63475 g	109.63475 g
AgNO ₃ obtenido	<u>72.00320 g</u>	<u>72.00520 g</u>	<u>72.00100 g</u>
AgNO ₃ en aguas madres	37.63155 g	37.62955 g	37.63375 g

Promedio del nitrato de plata que quedó en las aguas madres:

37.63219 g

Promedio del nitrato de plata obtenido:

72.00188 g

Rendimiento:

$$\frac{72.00188}{109.63475} \times 100 = 65.59 \%$$

Pureza del nitrato de plata obtenido.

De las seis muestras anteriores, se hizo una sola, que después de homogenizar se ensayó por plata haciendo el análisis por tetraplicado. El peso de los botones de plata obtenidos para dos gramos -

de muestra es el siguiente:

1.	1.22062 g
2.	1.22052 g
3.	1.22070 g
4.	<u>1.22058 g</u>
	4.88242 g
promedio:	1.22060 (5 g
Compensación	1.22060 g
	<u>0.04246 g</u>
	1.26306 g

Plata obtenida en por ciento:

$$\frac{1.26306}{2} \times 100 = 63.15 \% \text{ Ag}$$

Por ciento de plata en el nitrato de plata:

$$\frac{108}{170} \times 100 = 63.53 \% \text{ Ag}$$

Pureza del nitrato de plata obtenido:

$$\frac{63.15}{63.53} \times 100 = 99.448 \% \text{ Ag NO}_3$$

Cantidades de materiales necesarios para producir un kilo--
gramo de nitrato de plata (tomando en cuenta rendimientos):

625.60	g de NaCl
1022.00	g de Zinc
1353.60	ml de H ₂ SO ₄ conc.
604.16	ml de HNO ₃ conc.
633.65	g de plata
61.30	litros de solución lixiviada.

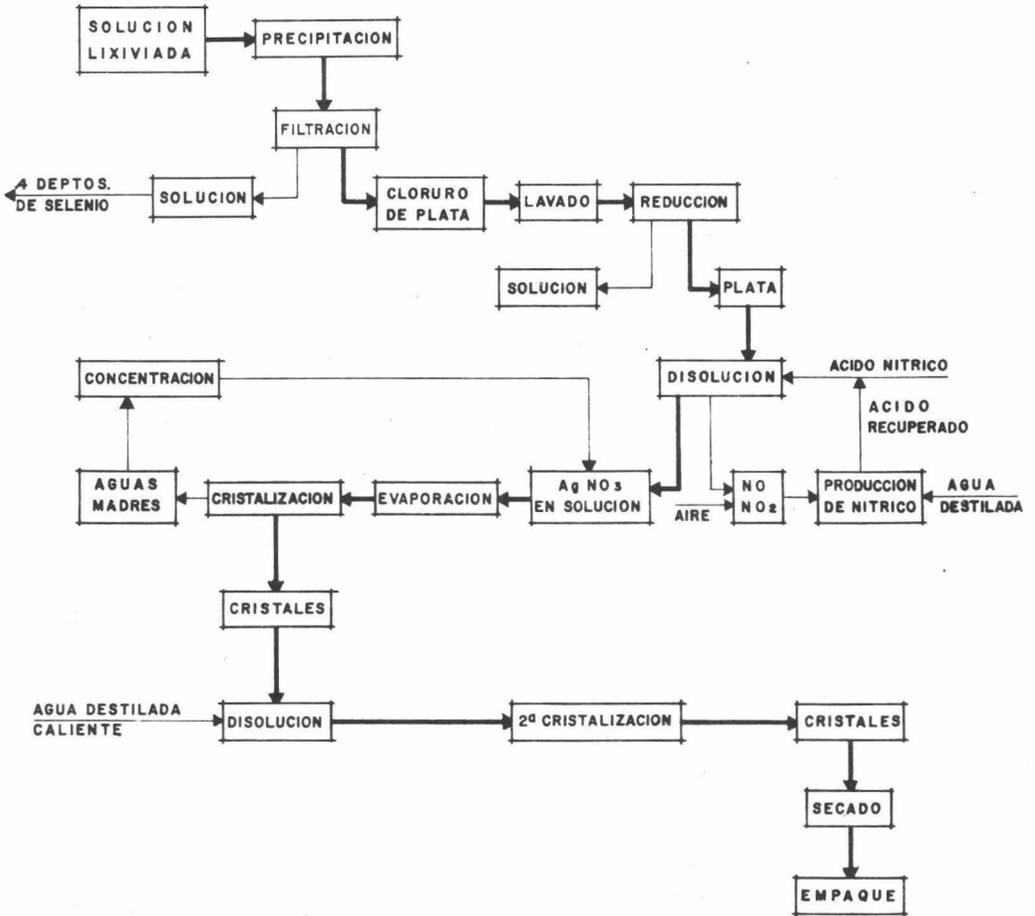
La producción anual de plata disponible en los lodos anódicos es de 14 000 kg y tomando en cuenta que para producir un kilogramo de nitrato de plata se requiere de 0.633 Kg de plata:

$$1 \text{ kg de AgNO}_3 \times \frac{14 \text{ 000 kg Ag}}{0.633 \text{ kg Ag}}$$

Anualmente se tendrán: 22 116 kg Ag NO₃.

Esta tesis realizada en el laboratorio, ha logrado establecer el siguiente diagrama y sienta las bases para dar el siguiente paso en la producción de nitrato de plata, que será la planta piloto.

Observando el diagrama el proceso dará comienzo con la precipitación del cloruro de plata de la solución lixiviada, después de su filtración y lavado la solución será enviada al departamento de selenio y el precipitado se reducirá por acción del hidrógeno nascente. La plata obtenida será disuelta en ácido nítrico al 46%. Este ácido estará compuesto por el ácido proveniente de tambores y el recuperado en el proceso. La solución de nitrato de plata pasará a evaporación hasta obtener una concentración del 85 % para su cristalización. Al separar los cristales de las aguas madres, éstas pueden concentrarse para su reincorporación y los cristales pasarán a una disolución con agua destilada caliente. Una segunda cristalización cierra el tratamiento con el secado y empaque de los cristales.



PRODUCCION DE NITRATO DE PLATA

C O N C L U S I O N E S

El método estudiado únicamente produce nitrato de plata con una pureza de 99.45 %. Este valor sobrepasa ligeramente el grado industrial que tiene un contenido de plata del 63.00 % el cual corresponde a una pureza de 99.21 % de nitrato de plata. Para obtener el grado reactivo es necesario disolver plata con una pureza del orden de 99.95 %.

IV ESTUDIO DE MERCADO

La producción nacional de nitrato de plata actualmente se encuentra alrededor de 14 toneladas anuales. Teóricamente la importación de esta sal se ha mantenido a niveles que se pueden considerar constantes y que son de muy bajo volumen. Puede decirse que el consumo nacional, únicamente se abastece del nitrato de plata producido en el país.

PRODUCCION NACIONAL DE NITRATO DE PLATA

AÑOS	CANTIDAD (kg)
1965	2482
1966	3750
1967	5150
1968	6500
1969	7850
1970	9470
1971	10570
1972	12000

Datos tomados del Resumen General del VII Censo Industrial 1965-1972 de la Secretaría de Industria y Trabajo. Dirección General de Estadística e Investigación Directa a las Empresas.

CONSUMO APARENTE.

El consumo aparente se determina tomando en cuenta la producción nacional, más la importación, que puede despreciarse dada

su insignificancia. Todo ello menos la exportación, que también se considera nula y las existencias de nitrato de plata.

CUADRO DEL CONSUMO APARENTE DE NITRATO DE PLATA

AÑOS	CANTIDAD EN (Kg)
1965	2503.700
1966	3789.000
1967	5222.000
1968	6498.350
1969	7832.000
1970	14449.000
1971	10569.000
1972	12000.000

USO DEL NITRATO DE PLATA.

El nitrato de plata tiene diferentes usos, ya sea directamente o como materia prima para la obtención de otras sales de plata.

Se emplea en:

Plateado electrolítico
 Plateado de espejos
 Reactivo de laboratorio
 Bactericida
 Medicina Interna
 Para producir lluvia (S.R.H.)
 Catalizador
 Recubrimiento de matrices en la industria-disquera
 Fotografía.

TENDENCIA PAROXIMADA DEL CONSUMO DE NITRATO DE PLATA PARA 1975.

AÑOS	TENDENCIA (kg)
1973	19280.447
1974	21253.671
1975	23220.895

El aumento que marca la tendencia del consumo, se deberá a un incremento en las industrias para las cuales el nitrato de plata es materia prima, exceptuando la industria fotográfica de la -- cual México importa en lo que se refiere a película el siguiente -- material:

Películas para radiografía	91.271	ton
Películas foto-fijas en B & N	159.455	"
Película foto-fijas en color	37.748	"
Película cinematográfica en formato inferior ó igual a 16" en B & N	42.041	"
Película cinematográfica en formato superior a 16" en B & N	66.334	"
Película cinematográfica en formato inferior a 16" en B & N	40.802	"
Película cinematográfica en formato superior a 16" en color	107.406	"
Placas fotográficas	46.279	"
Placas para radiografía	<u>220.851</u>	"

T O T A L 812.187 tons

Además de las industrias ya citadas que van aumentando su -- consumo de nitrato de plata, el mejor mercado para esta sal, sería la industria fotográfica en el caso de que en México se produjera -- toda la película del cuadro anterior así como los demás materiales --

fotográficos.

En la industria fotográfica se obtiene a partir del nitrato de plata los siguientes haluros de dicho metal:

Haluros	Relación en películas fotográficas
AgCl	60 %
AgBr	30 %
AgI	10 %

En las películas fotográficas las sales anteriores se obtienen a partir del nitrato de plata y se calcula que por cada kilogramo de película se utiliza 32 gramos de AgNO_3 , relacionando con el total de película que es de 812.187 ton:

$$\frac{812187000 \text{ g}}{1000 \text{ g}} \times 32 \text{ g} = 25.989 \text{ ton de nitrato de plata.}$$

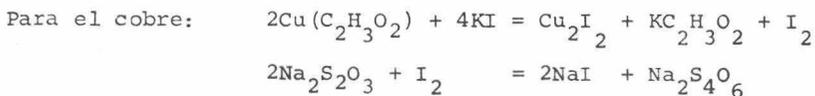
V MÉTODOS DE ANÁLISIS

1. ACIDO SULFURICO Y COBRE.

Después de homogenizar la muestra, se le toman grados Baumé y se pipetea 4 c.c. que se colocan en un vaso de precipitados de 250 ml se diluye con agua destilada, lavando las paredes del vaso para evitar cualquier error por salpicadura. Se agrega anaranjado de metilo como indicador. Se utiliza una solución de hidróxido de sodio de título conocido, para la reacción de neutralización. El punto final se considera cuando la solución problema no el clásico color canela, sino un color característico verde manzana.

Para cobre se toman 4 ml de muestra, se diluye y se añade ácido perclórico llevando a ebullición hasta humos blancos. Este ácido sumamente volátil impartirá esta propiedad al selenio presente en la solución. Se deja enfriar y se neutraliza el exceso de ácido con hidróxido de amonio. Para titularse se acidula ligeramente con ácido acético, agregando yoduro de potasio como agente reductor, que al reaccionar con el oxidante dejará en libertad yodo, que se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio. Se usa una solución de engrudo de almidón como indicador.

REACCIONES





CALCULOS

$$\% = \frac{V_{st} \times F_{st} \times 100}{m}$$

V_{st} = Vol. solución titulante

F_{st} = Factor solución titulante

m = Peso de la muestra

La muestra fué de 4 mililitros de solución:

$$\% = \frac{V_{st} \times F_{st} \times 25}{d}$$

$$g \times l = \% \times 10 \times d$$

EJEMPLO

Para ácido sulfúrico:

$$\% = 5.0 \times 0.01982 \times 20.21$$

$$\% = 2.00$$

$$g \times lt = 1.237 \times 10 \times 2.00 = 24.74$$

Para cobre:

$$\% = 112.0 \times 0.0028 \times 20.21$$

$$\% = 6.34$$

$$g \times lt = 1.237 \times 10 \times 6.34 = 78.43$$

ANALISIS DE PLATA SOLUBLE.

METODO ELECTROLITICO.

La muestra se homogeniza y se hace la lectura de grados Baumé.

Enseguida se toman dos muestras de 100 ml cada una, midiéndose en -

una pipeta volumétrica. Se coloca cada una en un vaso de precipitados de 600 ml. Todo el material usado debe estar enjuagado con agua destilada para evitar la precipitación de la plata, por presencia de cloruros.

A cada muestra en el vaso de precipitados se le agregan 10-ml de ácido nítrico diluido 1:1 para mejor precipitación del cloruro de plata al agregar una solución saturada de cloruro de sodio, preparada con 335 g de NaCl por litro de agua.

Una vez precipitado el cloruro de plata, los vasos se ponen a hervir por espacio de 15 minutos para lograr una completa floculación y aglomeración del precipitado.

A continuación se deja reposar por diez minutos y se procede a filtrar sobre papel filtro en embudos de cola larga. Se lava con agua destilada caliente ligeramente nítrica hasta la eliminación total del cobre y selenio.

Se retiran los vasos en donde se recibió el agua de lavado y se colocan vasos limpios para recibir el ión complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-$ formado al disolver el cloruro de plata sobre el filtro con una solución 1:1 de hidróxido de amonio caliente, lavando bien el filtro con agua amoniacal. Todas estas operaciones deben hacerse con luz difusa ya que una luz intensa puede reducir el cloruro de plata. Se diluye a un volumen tal que queden cubiertos los electrodos de platino y se le agregan dos gramos de nitrato de amonio.

En caliente se electroliza con agitación no empleando una tensión superior a 1.2 volts; pues si el voltaje es más alto la --

plata se deposita en forma esponjosa obteniéndose resultados altos por oclusión de líquidos. Constantemente debe vigilarse el voltaje.

En esta forma es posible depositar completamente en diez minutos 0.2 gramos de plata.

Los cátodos de platino deben pesarse antes de la electrolisis y después de ésta se lavan y se secan en alcohol y éter y se vuelven a pesar y por diferencia se obtiene la cantidad de plata que existía en 100 mililitros de solución de lixiviación de lodos.

CALCULOS

tara + precipitado	26.56493 g
tara electrodo	<u>25.90370 g</u>
depósito	0.66123 g

$$\% \text{ Ag} = \frac{\text{gAg} \times 100}{v \times d}$$

donde:

$$v = 50 \text{ ml}$$

$$d = 1.237$$

$$\text{Ag} = 0.66123 \text{ g}$$

$$\% \text{ Ag} = \frac{0.66123 \times 100}{50 \times 1.237}$$

$$\% \text{ Ag} = 1.069$$

$$\begin{aligned} \text{g/l Ag} &= \% \text{ Ag} \times d \times 10 \\ &= 1.069 \times 1.237 \times 10 \end{aligned}$$

$$\text{g/l Ag} = 13.22$$

ANALISIS DE SELENIO

La solución contiene los ácidos selenioso y selénico, el -- análisis se lleva a cabo obteniendo selenio metálico por reducción de la forma seleniosa, no de la selénica. Es necesario tener todo - el selenio en forma seleniosa, para lo cual se agrega ácido clorhídrico hasta alcanzar un 15 % en peso de éste ácido. En la solución a analizar también se encuentra presente el telurio que coprecipitaría con el selenio, dándonos un error en la determinación. Pero al llegar al porcentaje indicado de ácido, únicamente precipita el selenio.

Para el análisis se toma una muestra de 50 ml con pipeta volumétrica. Se lavan las paredes del vaso y al acidular con clorhídrico, precipita la plata existente en forma de cloruro. Se filtra y la solución se pone a calentar por espacio de 10 a 15 minutos. - Al añadir el sulfato de hidracina se obtiene un precipitado de selenio en su variedad roja, que progresivamente va transformándose en la gris. Se deja hervir por un tiempo más y al sedimentarse el precipitado, se verifica que la precipitación haya sido completa. - Se filtra en un shoot previamente tarado se lava con agua caliente y se seca a 100.0°C.

El shoot es vuelto a pesar y por diferencia de pesos, sabemos la cantidad de selenio obtenida.

EJEMPLO:

tara + ppt	135.44155 g
tara	<u>134.56475 g</u>
ppt	0.87680 g

$$\% \text{ Se} = \frac{0.8768 \times 100}{50 \times 1.237}$$

$$\% \text{ Se} = 1.42$$

$$\text{g/lt Se} = 1.42 \times 10 \times 1.237 =$$

$$\text{g/lt Se} = 17.56$$

ENSAYE DE PLATA.

Se pesan dos grãmos de muestra (en el caso de AgCl ó AgNO₃) y se colocan dentro de una lámina de plomo cuyo peso aproximado es de 20.0g, se dobla de manera que pueda colocarse en una copela previamente calentada que debe estar dentro de la mufla.

El plomo al fundir forma una cubierta de óxido de plomo, para fundirla se cierra la puerta de la mufla para elevar la temperatura. Al presentarse la abierta del plomo se vuelve a abrir la - - puerta de la mufla, entonces el plomo es eliminado en forma de vapores de óxido de plomo y parte es absorbido por la copela. Al quedar sólido y brillante el botón de plata se considera terminada la copelación. Cuando el botón se haya enfriado, se separa de la copela con unas pinzas y se limpia con una brocha especial, se marti-llea para darle una forma para facilitar su manejo y se pesa.

Cálculos.

Peso de los botones de plata:

1.89900 g

1.89958 g

1.89900 g

1.89950 g

promedio: 1.89927 g

Compensación	1.89927 g
	<u>0.04246 g</u>
	1.94173 g

$$\% \text{ Ag} = \frac{\text{peso del botón}}{\text{muestra}} \times 100$$

$$= \frac{1.94173 \text{ g}}{2 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ Ag} = 97.086(5)$$

B I B L I O G R A F I A

- + V.T. Isakov
THE ELECTROLYTIC REFINING OF COPPER
Technicopy Limited 1973.
- + Butts Allison
COPPER. THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE METAL, ITS ALLOYS
AND COMPOUNDS
Reinhold Publishing Corporation. New York, 1954.
- Mantell C.L.
+ ELECTROCHEMICAL ENGINEERING
McGraw Hill Co. Inc., 1970.
- + Proske
ANALISIS DE METALES. METODOS DE CONTROL INDUSTRIAL I-II
Aguilar, Madrid 1960.
- + Scott W. Wilfred
STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
D. Van Nostrand Company, Inc., New York.
- + Olsen C. John
VAN NOSTRANDS'S CHEMICAL ANNUAL
D. Van Nostrand Co. Inc. New York, 1970.
- + Kirk-Othmer
ENCICLOPEDIA DE LA TECNOLOGIA QUIMICA
UTEHA, México 1962.
- + Neblette B.C.
PHOTOGRAPHY, ITS MATERIAL AND PROCESSES
D. Van Nostrand, New York 1972.
- Resumen General del VII Censo Industrial 1965-1972 de la --
Sria. de Industria y Trabajo. Dirección General de Estadís
tica e Investigación directa a las empresas.