

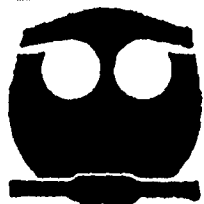


UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Recuperación de Plata a partir de Lodos de
Desecho del Proceso Plateado de Vidrio en
la Fabricación de Espejos.

T E S I S
Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P r e s e n t a
MIGUEL ANGEL CRISOSTOMO RAYA



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

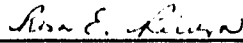
JURADO ASIGNADO :

Presidente: Prof. Antonio Huerta Cerdán
Vocal: Prof. Rosa Elva Rivera Santillán
Secretario: Prof. Carlos Rodríguez Rivera
1er Suplente: Prof. José Luz González Chávez
2º Suplente: Prof. Jorge Antonio González Sánchez

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

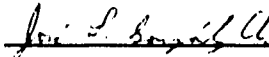
Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química, edificio "D", Ciudad Universitaria. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:



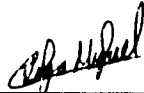
Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

SUPERVISOR TECNICO:



Dr. José Luz González Chávez.

SUSTENTANTE:



Miguel Ángel Crisóstomo Raya

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán el apoyo y las facilidades que me brindó durante la realización de esta tesis. De la misma manera, expreso gratitud hacia el Dr. José Luz González Chávez por su atención en la supervisión de este trabajo.

Es mi deseo darles las gracias a todos mis compañeros por la ayuda desinteresada que me dieron durante mi estancia en la Universidad.

A la Universidad que me ha formado como profesionalista.

*******DEDICATORIAS*******

*******A MIS PADRES*******

MARIO ANGEL Y Ma. TERESA

Ya que gracias a su apoyo y comprensión he logrado al fin llegar a esta importante etapa de mi vida y porque hubo momentos en que llegué a pensar que no llegaría.

*******A MIS HERMANOS*******

SERGIO

BEATRIZ

MARIO

GABRIELA

quienes también me han brindado su apoyo y comprensión.

*******A MIS AMIGOS*******

porque con ellos he compartido momentos difíciles y agradables durante mi estancia escolar

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como principal objetivo estudiar la recuperación de plata contenida en lodos de desecho del proceso "plateado de vidrio en la fabricación de espejos" por vía hidrometalúrgica, analizando los principios teórico-prácticos usados en el procesamiento de minerales y estudiando su aplicabilidad a un lodo de desecho industrial. La secuencia experimental que se siguió durante la recuperación de plata fue la siguiente:

PROCESO	RESULTADOS Y OBSERVACIONES
Caracterización de la pulpa	Porcentaje de sólidos en la pulpa es de 10 ± 2 La plata se encuentra en la materia sólida. El agente lixivante seleccionado fue el ácido nítrico concentrado.
Lixiviación del sólido	Las condiciones óptimas de lixiviación son: temperatura ambiente (20-25 °C), 2 mL de ácido (para una masa de sólido de 0.5 g), con agitación y un tiempo de reacción igual a 15 min.
Recuperación del licor lixivante	La recuperación del licor lixivante se lleva a cabo filtrando la pulpa obtenida después de la lixiviación.

<p>Extracción de plata del licor lixivante con la ayuda de resina de intercambio iónico</p>	<p>No es recomendable usar la resina de intercambio iónico R-231 ácido fuerte para extraer la plata del licor lixivante cuando la concentración de ácido nítrico en el licor es mayor al 10% en vol.</p>
<p>Electrodeposición de la plata disuelta en la solución lixivante</p>	<p>La celda electrolítica alcanza hasta un 91% de eficiencia cuando ésta trabaja a un potencial de 5.1 ± 0.1 V, con agitación, durante 35 min y a concentraciones de ácido nítrico libre en el electrolito menores al 10% en vol.</p> <p>La pureza de la plata obtenida es de $96.5 \pm 0.5\%$.</p>
<p>Pirorrefinación</p>	<p>La pirorrefinación de la plata electrolítica puede llevarse a cabo cuando la masa de plata es mayor a 5 g, la temperatura es de 1020 ± 10 °C en un crisol de grafito.</p>

CONTENIDO

1. INTRODUCCION.....	1
2. BASES TEORICAS.....	3
2.1 LA HIDROMETALURGIA.....	3
2.2 LIXIVIACION.....	5
2.2.1 AGENTES LIXIVIANTES.....	5
2.2.2 TECNICAS DE LIXIVIACION.....	7
2.2.2.1 Lixiviación In situ.....	7
2.2.2.2 Lixiviación Heap-dump.....	8
2.2.2.3 Lixiviación en cuba.....	8
2.2.2.4 Lixiviación de pulpas con agitación.....	9
2.3 METODOS DE SEPARACION DE FASES.....	9
2.3.1 FILTRACION.....	10
2.3.2 SEDIMENTACION-DECANTACION.....	10
2.4 PURIFICACION Y RECUPERACION DE VALORES METALICOS.....	10
2.4.1 PRECIPITACION.....	11
2.4.1.1 Precipitación electrolítica.....	11
2.4.1.2 Precipitación química.....	13
a) Cementación.....	13
b) Precipitación con gases.....	14
c) Precipitación con vapor caliente.....	14
d) Precipitación con sales disueltas.....	14
e) Cambio de pH.....	15
2.4.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.....	15
2.4.2.1 Extracción.....	16
2.4.2.2 Despojo.....	16
2.5 REFINACION.....	16
2.5.1 REFINACION HIDROMETALURGICA.....	17
2.5.1.1 Refinación electrolítica.....	17
2.5.1.2 Refinación por reducción química.....	18
2.5.2 REFINACION PIROMETALURGICA.....	18
2.5.3 REFINACION HIDRO-PIROMETALURGICA.....	19
3. LA PLATA.....	20
3.1 IMPORTANCIA DE LA PLATA.....	20
3.1.1 GENERALIDADES.....	20
3.1.2 USO DE LA PLATA EN LA INDUSTRIA.....	22
3.1.3 FUENTES DE RECUPERACION DE PLATA.....	22
3.2 LA PLATA EN LA INDUSTRIA VIDRIERA.....	22
3.2.1 ELABORACION DE ESPEJOS.....	23
3.2.1.1 Preparación de la superficie del vidrio.....	23
3.2.1.2 Plateado del vidrio.....	24
3.2.1.3 Cobrizado del vidrio.....	25
3.2.1.4 Barnizado del vidrio.....	25
3.2.2 LODOS RESIDUALES.....	26
3.2.2.1 Recolección de lodos.....	26

3.2.2.2 Secado del lodo.....	26
3.2.2.3 Limpieza y continuación del lodo.....	27
3.3 METODOS DE RECUPERACION DE PLATA DE LODOS.....	27
3.3.1 LIXIVIACION DE LODO CON ACIDO SULFURICO.....	27
3.3.1.1 Lixiviación del lodo.....	28
3.3.1.2 Purificación del licor lixivante.....	28
3.3.1.3 Fundición del lodo residual.....	29
3.3.1.4 Electrorrefinación.....	29
3.3.1.5 Refinación pirometalúrgica.....	31
3.3.2 LIXIVIACION CON CIANURO DE SODIO.....	32
3.3.2.1 Lixiviación del lodo.....	32
3.3.2.2 Purificación del licor lixivante.....	33
3.3.2.3 Recuperación de plata del licor.....	33
3.3.2.4 Precipitación química de la plata.....	33
a) Cementación con aluminio.....	34
b) Cementación con zinc.....	34
3.3.2.5 Refinación pirometalúrgica.....	35
3.3.3 LIXIVIACION CON ACIDO NITRICO.....	36
3.3.3.1 Lixiviación del lodo.....	36
3.3.3.2 Purificación del licor lixivante.....	37
3.3.3.3 Recuperación de plata del licor.....	37
3.3.3.4 Reducción química de la plata.....	37
3.3.3.5 Refinación pirometalúrgica.....	38
4.PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1 PRUEBAS DE ORIENTACION.....	39
4.1.1 CARACTERIZACION DEL LODO.....	40
4.1.2 SELECCION DEL AGENTE LIXIVIANTE.....	40
4.1.3 EXTRACCION CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.....	41
4.1.3.1 Determinación de la capacidad de la resina.....	42
4.1.3.2 Extracción de cationes con resinas de intercambio iónico.....	43
4.1.4 ELECTRODEPOSITACION.....	45
4.1.4.1 Determinación del potencial de depositación de plata.....	46
a) Efecto del potencial.....	47
b) Efecto de la agitación.....	48
c) Efecto del tiempo.....	48
4.2 APLICACION DEL PROCESO AL LODO.....	49
4.2.1 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE PLATA EN EL LODO.....	49
4.2.2 LIXIVIACION DEL LODO CON ACIDO NITRICO.....	50
4.2.2.1 Determinación de los parámetros experimentales.....	51
a) Efecto de la agitación.....	52
b) Efecto de la temperatura.....	52
c) Efecto del volumen de ácido nítrico.....	52
4.2.2.2 Recuperación de plata por electrodeposición.....	52
4.2.2.3 Refinación.....	53

5.RESULTADOS Y DISCUSION.....	54
5.1 PRUEBAS DE ORIENTACION	54
5.1.1 CARACTERIZACION DEL LODO.....	54
5.1.2 SELECCION DEL AGENTE LIXIVIANTE.....	54
5.1.3 EXTRACCION CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.....	55
5.1.3.1 Determinación de la capacidad de la resina.....	55
5.1.3.2 Extracción de cationes con resinas de intercambio iónico.....	56
5.1.4 ELECTRODEPOSITACION.....	58
5.1.4.1 Determinación del potencial de depositación.....	58
a) Efecto del potencial y de la agitación.....	60
b) Efecto de la temperatura.....	82
c) Efecto del tiempo.....	62
5.2 APLICACION DEL PROCESO AL LODO.....	63
5.2.1 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE PLATA Y COBRE EN EL LODO.....	63
5.2.2 LIXIVIACION DEL LODO CON ACIDO NITRICO.....	64
5.2.2.1 Determinación de los parámetros experimentales óptimos.....	64
a) Efecto de la agitación.....	64
b) Efecto de la temperatura.....	65
c) Efecto del volumen de ácido.....	66
5.2.2.2 Recuperación de plata por electrodeposición.....	67
5.2.2.3 Refinación.....	68
6. CONCLUSIONES.....	69
BIBLIOGRAFIA.....	71

1. INTRODUCCION.

A nivel mundial se generan grandes cantidades de desechos sólidos, como consecuencia de ésto, el daño a la ecología es considerable.

Una de las principales fuentes de estos desechos es la industria, principalmente la química y la metalúrgica, por lo que hoy en día se busca la manera de tratarlos para recuperar ciertos productos, subproductos y materias primas que puedan ser reutilizadas en sus diferentes procesos o en su defecto enviarlos a confinamiento.

Por otra parte, se debe considerar también que algunos de estos desechos son recursos no renovables, los cuales es conveniente recuperar. Uno de estos desechos es la plata, la cual es utilizada en la industria vidriera, fotográfica, productos químicos, baterías, piezas dentales y médicas, aleaciones y soldaduras, contactos y componentes eléctricos, platería y joyería. El objetivo del presente trabajo es la recuperación de plata a partir de los lodos de desecho que se obtienen en el proceso de plateado de vidrio en la fabricación de espejos.

Algunos residuos a partir de los cuales se puede recuperar la plata, son el caso de laboratorios cinematográficos, instalaciones radiográficas, médicas e industriales, talleres litográficos, laboratorios de fotoacabado, joyerías, plantas manufactureras de productos fotográficos y estudios fotográficos comerciales, profesionales e industriales, plantas manufactureras de esferas y espejos, etc.

La recuperación de plata, recurso no renovable, presenta gran importancia. Por una parte, su precio, al igual que el de otros metales, día con día baja debido en parte a la sustitución de éstos por nuevos materiales; por otra parte, es urgente utilizar estos metales en la manufactura de nuevos productos.

En México es importante adquirir o diseñar esta tecnología con el fin de aprovechar los residuos metalúrgicos, disminuir los desechos y la contaminación y aumentar la economía del país, puesto que, sólo unas cuantas industrias llevan a cabo la recuperación de trazas de metales, como es el caso de Kodak Inc. Hace falta concientizarnos de que la cooperación entre la industria, el gobierno y los ciudadanos, es urgente.

En el presente trabajo se estudia la recuperación de plata contenida en lodos de desecho del proceso "fabricación de espejos" mediante la vía hidrometalúrgica, involucrando las etapas de lixiviación, separación de fases sólido-líquido, extracción con resinas de intercambio iónico, electrodeposición y refinación pirometalúrgica.

En la lixiviación se estudian: el efecto de la naturaleza del agente lixivante (ácido nítrico y sulfúrico) y su concentración, el volumen de agente lixivante seleccionado (ácido nítrico), la temperatura, la agitación y el tiempo de lixiviación, en la extracción de plata.

En la separación de fases se aplica la técnica de filtración por gravedad; para la extracción con resinas se utiliza la resina catiónica R-231 ácido fuerte estudiando la recuperación de plata y cobre a diferentes concentraciones de ácido nítrico libre en el licor de lixiviación. Para la electrodeposición también se estudia el efecto de la concentración de ácido nítrico libre en el electrolito, el potencial, la temperatura, la agitación y el tiempo de electrólisis aplicados a la celda.

En la refinación pirometalúrgica se funden los cristales electrolíticos de plata a una temperatura superior a la de fusión del metal.

2. BASES TEORICAS.

La tarea principal de la hidrometalurgia es desarrollar nuevos procesos de extracción y recuperación de valores metálicos para suplir algunos procesos pirometalúrgicos actualmente usados [1]. La hidrometalurgia se refiere a la extracción y recuperación de metales o compuestos puros por vía húmeda, es decir, con ayuda de soluciones acuosas u orgánicas [2, 3].

2.1 LA HIDROMETALURGIA

El proceso de extracción hidrometalúrgica de cada metal varía según sus propiedades físicas y/o químicas, pero en general todos presentan la misma secuencia de extracción.

Las extracciones hidrometalúrgicas generalmente involucran las siguientes etapas:

a) Tratamiento previo del mineral o desecho sólido (lodo) a lixiviar. En algunos casos es necesario someter al sólido a una etapa de acondicionamiento previo a la lixiviación, esta etapa puede llevarse a cabo antes o durante el proceso mecánico con el fin de cambiar las propiedades físicas y/o químicas del sólido. La etapa de acondicionamiento puede constar de un cambio de pH, de un tratamiento termo-químico (tostación, calcinación, sinterización, etc.) o simplemente hacer partículas de formas regulares (aglomeración, briquetado, etc.) y de este modo, el sólido está listo para lixivarse. Esta etapa, sólo es necesaria cuando las propiedades físico-químicas del sólido son difíciles de tratar o presentan riesgos a la salud y/o al medio ambiente, por ejemplo, durante la molienda de minerales de oro y plata, el pH del mineral se ajusta a valores

entre 11 y 12 mediante la adición de cal (CaO) para evitar la reacción de hidrólisis (formación de ácido cianhídrico (HCN)) cuando se lleva a cabo la lixiviación del mineral con solución de cianuro de sodio.

b) Lixiviación o ataque de desechos. Generalmente, durante esta etapa el metal de interés es disuelto selectivamente por un solvente apropiado llamado agente lixivante. La solución obtenida es llamada licor lixivante o de lixiviación.

c) Separación del licor lixivante de los residuos sólidos. La lixiviación es seguida por la separación de los sólidos del licor lixivante. Generalmente este proceso se lleva a cabo por sedimentación, decantación y filtración, aunque la evaporación también es utilizada sólo cuando el residuo sólido aun contiene al valor metálico; posteriormente el residuo sólido es sometido a un proceso de lavado para asegurar que no haya quedado solución adherida a éste.

d) El licor lixivante debidamente separado requiere de algún proceso de purificación. En esta etapa también se considera la recuperación de valores metálicos del licor lixivante. El metal de interés es obtenido en esta etapa en forma elemental o como un compuesto; entre los métodos más comunes se encuentran: la evaporación, destilación, precipitación, cementación, electrólisis, intercambio iónico, flotación iónica, extracción por solventes, etc [3].

e) Refinación. Algunos metales o compuestos metálicos requieren de esta etapa para obtener mayor pureza y de esta manera cotizarse a un mayor precio en el mercado; entre los procesos de refinación se encuentran: refinación electrolítica, pirometalúrgica, química, etc.

Algunos de los metales recuperados por vía hidrometalúrgica son: oro, plata, platino, cobre, níquel, cobalto, etc., pero entre los que requieren una refinación pirometalúrgica adicional están: plata, oro y en algunas ocasiones el cobre, ya que su valor de venta es más elevado en forma de granalla y lingotes

[1]

2.2 LIXIVIACION

El proceso de lixiviación consiste en la disolución química del metal de interés atrapado en un sólido para formar una solución que lo contenga en forma iónica, esta lixiviación debe ser selectiva, aunque generalmente también son extraídos otros metales que actúan como impurezas. El objetivo primordial de la lixiviación es el extraer la mayor cantidad posible del metal de interés, tenerlo disuelto en una solución acuosa, separar la materia sólida y si es posible eliminar algunas de las impurezas; para posteriormente someter las soluciones a otros procesos de purificación, recuperación y/o extracción, etc. los cuales se mencionan más adelante.

Para obtener mayor eficiencia en este proceso, previamente, el sólido debe ser tratado mecánicamente, es decir, debe ser conminuido por medio de una trituración y/o molienda para tener regularidad en el tamaño de partículas y así incrementar el área de contacto sólido-líquido.

Debido a la baja ley que presentan los minerales y lodos, se requieren grandes cantidades de soluto (mineral o lodo) y de solvente (agente lixivante).

2.2.1 AGENTES LIXIVANTES

Los agentes lixivantes son soluciones inorgánicas capaces de disolver los valores metálicos que se desean recuperar, estos valores metálicos pueden encontrarse en los minerales y/o desechos sólidos en forma elemental o como compuestos químicos. La selección de un agente lixivante, además de las restricciones ambientales, está en función de los siguientes factores:

- a) Carácter químico y físico del sólido a lixiviar.
- b) Costo del agente lixivante.
- c) Selectividad del agente lixivante por los elementos deseados.

d) Habilidad del agente lixivante para ser regenerado.

e) Condiciones de trabajo a las cuales estará sujeto el agente lixivante (pH, temperatura, concentración del agente, tiempo de contacto y agitación, si la hay).

Entre los agentes lixivantes más comunes se encuentran:

El agua. Este agente lixivante además de ser el más económico de todos, es capaz de disolver compuestos metálicos tales como sulfatos, carbonatos, hidróxidos, etc. y presenta la ventaja de que se puede manipular sin correr ningún riesgo de reactividad y/o toxicidad.

Los ácidos. Entre los agentes lixivantes más importantes de este tipo se pueden mencionar: el ácido sulfúrico, el clorhídrico y el nítrico, siendo el primero el más económico de todos y capaz de utilizarse a concentraciones muy bajas. Para tener mayor eficiencia en los procesos de lixiviación es recomendable utilizarlos considerando las características físico-químicas del sólido.

En los procesos de lixiviación con ácidos, éstos pueden ser fácilmente regenerados, sobre todo si la extracción del metal del licor lixivante es por medio de un proceso electrolítico, es decir, el ácido consumido durante la lixiviación es recuperado en la electrólisis.

Las bases. Los agentes lixivantes de este tipo por lo general son solubles en agua y al entrar en contacto con los cationes forman hidróxidos metálicos; entre los lixivantes más importantes de este tipo cabe mencionar los hidróxidos de sodio, potasio y amonio.

Las sales. Por lo regular este tipo de agentes lixivantes son utilizados en forma de soluciones acuosas con bajas concentraciones de la sal, por ejemplo, el cianuro de sodio, el cianuro de potasio, el cloruro de sodio, el cloruro de potasio, etc.

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos principales de la lixiviación es que los valores metálicos atrapados en los sólidos pasen a formar parte de una solución acuosa y la extracción sea lo más elevada posible, lo cual no siempre se logra, ya que en algunas ocasiones primero se realizan lixivitaciones para eliminar elementos o compuestos químicos que pueden actuar como contaminantes o impurezas para el valor metálico, por lo que es necesaria otra lixiviación para que el valor metálico se disuelva sin riesgo de contaminarse y tenerlo en una solución acuosa. Al final de cada lixiviación siempre debe separarse la fase líquida de la sólida [2,3].

2.2.2 TECNICAS DE LIXIVIACION

Existen varias técnicas de lixiviación de minerales que también son aplicables a la lixiviación de todos. Entre las técnicas más importantes cabe mencionar: Lixiviación in situ, heap-dump, cuba, autoclaves, etc.

2.2.2.1 Lixiviación in situ

Para llevar a cabo este método de lixiviación, el disolvente se debe verter en pozos naturales o artificiales hechos en el seno de la mena, o se distribuye con cuidado en la parte alta de la cueva o foso de la mina, la solución se recoge en un túnel en la parte más baja del yacimiento. Una ventaja de este método es que suele ser muy económico; algunas desventajas son: la acción es muy lenta por lo que requiere de largos períodos de tiempo de lixiviación, no hay medio para regular la operación y que está restringido a utilizarse sólo para minerales de cobre de baja ley.

2.2.2.2 Lixiviación heap-dump

La lixiviación en montón requiere de una superficie allanada e inclinada que debe estar cubierta con una capa de asfalto. La mena de baja ley se amontona en ella hasta una altura de 8 m. En la parte alta del montón se hacen algunos canales de distribución y sobre ellos se dirige el agente lixivante. Se vierte en la cima y el licor lixiviado se va recogiendo en la base. Algunas veces se hacen perforaciones verticales con el objeto de facilitar la circulación de aire que puede ser benéfico para la lixiviación. Esta técnica presenta las mismas ventajas y desventajas que la lixiviación in situ.

2.2.2.3 Lixiviación en cuba

El material que se ha de lixiviar se coloca en un tanque equipado con un fondo falso provisto de un medio filtrante. El disolvente se añade por la boca del tanque y se deja colar por entre el sólido. Estos tanques se colocan en serie de tal modo que se emplea un sistema de contracorriente; los que contienen menos sólidos se añaden al último tanque y el líquido más diluido al primero, el licor lixiviado es bombeado de un tanque a otro hasta que llega al último casi saturado.

Este procedimiento es adecuado para los casos en que el material es poroso y arenoso y es inaplicable a materiales que tiendan a aglomerarse fácilmente. La regularidad en el tamaño de partículas es el factor determinante para una buena operación. El método no es bueno si hay formación de lodos. Sus ventajas son: un consumo mínimo de disolvente, producción de una solución bastante concentrada y la eliminación del uso de filtros costosos. Una vez terminada la lixiviación, los tanques se vacían y se llenan con una nueva carga.

2.2.2.4 Lixiviación de pulpas con agitación

El tipo de sólidos que pueden ser lixiviados por este método son partículas muy finas que al mezclarse con agua forman una pulpa. Las densidades de la pulpa varían de 40-70% de sólido. Se añade el agente lixivante y se agita la pulpa continuamente en el tanque. La agitación puede conseguirse mediante paletas mecánicas (para tanques pequeños), aire comprimido (para tanques grandes, por ejemplo, Tanques Pachuca) o por combinación de ambas (mecánica-aire).

La agitación por aire comprimido es adecuada para la lixiviación de menas de Ag y Au con cianuro de sodio, mientras que la agitación con paletas mecánicas es adecuada para la lixiviación de lodos de desechos industriales (ya que la cantidad de lodos es muy pequeña en comparación con la de un mineral). Entre las ventajas que presenta este método están: tiempo de extracción (es muy pequeño en comparación con los procesos de lixiviación anteriormente mencionados), la solución lixiviada puede ser recirculada y así obtener un licor de lixiviación concentrado, puede ser muy útil si se tienen pequeñas cantidades de sólidos (como en el caso de lodos de desecho industrial) [1, 4].

2.3 METODOS DE SEPARACION DE FASES

El objetivo de esta etapa es separar de manera total la materia sólida de la líquida y de esta manera desechar el material que ya no nos es útil y quedarnos sólo con el que contiene el valor metálico. Los métodos de separación más conocidos son los siguientes: evaporación, destilación, decantación, sedimentación, filtración, etc. Empero, debido a la gran cantidad de volúmenes que se obtienen del proceso de lixiviación, algunos procesos de separación no son recomendables de utilizar (destilación y evaporación)). Los procesos de separación sólido-líquido más utilizados en hidrometalurgia son la

filtración y la sedimentación-decantación. En todos los procesos de separación se deben lavar perfectamente los residuos sólidos para evitar que quede licor lixivante atrapado en los poros o adherido en la superficie del mismo y traiga como consecuencia bajas recuperaciones y/o contaminación del valor metálico, o al contrario, es decir, eliminar los compuestos perjudiciales al valor metálico aun contenido en el sólido.

2.3.1 FILTRACION

El proceso de filtración consiste en depositar la pulpa (mezcla de materia sólida y líquida) en embudos que contienen un medio poroso (medio filtrante), por el cual fluye la solución y los sólidos quedan atrapados en este medio, formando una cama sólida que después sirve como un medio filtrante adicional. La filtración puede llevarse a cabo simplemente por gravedad o con ayuda de equipo especial para filtraciones al vacío o bajo presión, ósmosis, etc.

2.3.2 SEDIMENTACION-DECANTACION

La sedimentación y la decantación son procesos que van ligados uno a otro, ya que en la sedimentación se debe dejar la pulpa en depósitos durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que los sólidos precipiten al fondo y posteriormente quitar la solución sobrenadante procurando que la materia sólida quede intacta (decantación).

2.4 PURIFICACION Y RECUPERACION DE VALORES METALICOS

Al licor lixivante se le pueden dar ciertos tratamientos químicos y/o térmicos para purificarlo y/o incrementar la concentración y pureza del valor metálico.

El objetivo principal de esta etapa es el remover el valor metálico del licor, o en su defecto remover los metales secundarios que actúan como impurezas. Una manera de remover el valor metálico del licor es convertirlo en un compuesto químico insoluble.

Actualmente existen diversos procesos para controlar y cambiar las propiedades físico-químicas de un compuesto metálico soluble a un compuesto metálico insoluble en un mismo medio, por ejemplo: precipitación, intercambio iónico, extracción por solventes, etc [3].

2.4.1 PRECIPITACION

Esta técnica se utiliza para remover el valor metálico del licor lixiviado como un compuesto sólido insoluble, el cual es separado del licor con el uso de las técnicas de separación anteriormente mencionadas. En la actualidad existen también muchos procesos de precipitación entre los cuales destacan la precipitación electrolítica que consiste en hacer pasar un potencial directo a través del licor con ayuda de electrodos inertes al mismo, donde el metal de interés se depositará en uno de ellos (cátodo). La precipitación química consiste en adicionar al licor un compuesto químico, que sea selectivo y capaz de formar un compuesto insoluble en el mismo.

2.4.1.1 Precipitación electrolítica

La precipitación electrolítica comúnmente recibe el nombre de electrodeposición.

El empleo de esta técnica depende de la concentración y características físico-químicas del valor metálico, características físico-químicas del electrolito, así como de otras especies metálicas que también pueden estar disueltas en el licor y que actuarían como impurezas (en procesos electrolíticos el licor de

lixiviación recibe el nombre de electrolito). La técnica consiste en hacer pasar un potencial y una intensidad de corriente directos a través del electrolito con la ayuda de electrodos que deben ser inertes a la composición química del medio (electrolito). El potencial de trabajo de la celda está en función del potencial catódico (que a su vez está en función del potencial estándar de reducción del metal, de la concentración y del número de oxidación del metal en el electrolito y de la temperatura) y del potencial anódico (que a su vez está en función de las reacciones que ocurran en este electrodo), por lo tanto, el potencial de trabajo es la diferencia de potencial entre los electrodos (cátodo y ánodo). Los potenciales de reducción estándar de cada metal se pueden encontrar en la serie electromotriz.

La masa total de metal depositado sobre el cátodo está en función del tiempo de electrólisis, temperatura, potencial e intensidad de corriente aplicados a la celda, con fundamento en las leyes de Faraday. Nunca se llega a alcanzar el 100% de eficiencia debido a la presencia de corrientes parásitas, cortos circuitos y polarización de los electrodos debida a la formación de burbujas de gas en la superficie de los electrodos provocando que la resistencia del electrolito aumente.

Las impurezas del electrolito frecuentemente son removidas por sedimentación, decantación y filtración, cuando las impurezas han sido removidas, el electrolito nuevamente es bombeado a la celda electrolítica.

El tipo de electrodos que se deben utilizar depende del metal que se quiere depositar, además, estos electrodos deben ser insolubles o inertes en el electrolito y en el metal depositado (ya que se trata de una electrodeposición), por ejemplo, para electrodepositar plata a partir de una solución enriquecida de nitrato de plata, generalmente se usan como ánodos, electrodos de grafito y como cátodos, láminas de plata o acero inoxidable tipo 316. El cátodo debe

limpiarse periódicamente para evitar que debido al grosor del depósito se llegue a alcanzar la superficie del ánodo y existan cortos circuitos, disminuya la densidad de corriente, exista electrolito estancado en la superficie del depósito y por lo tanto la eficiencia de la celda disminuya.

2.4.1.2 Precipitación química.

Este tipo de precipitación generalmente utiliza agentes químicos como polvos metálicos, gases, sales sólidas, sales disueltas o vapores calientes que al entrar en contacto con el valor metálico disuelto en el licor forman un precipitado, el cual es separado posteriormente. En algunos casos el precipitado obtenido requiere sólo de una mínima refinación para obtenerlo como un producto útil, pero cuando éste no es el caso, se requieren más tratamientos de concentración o refinación para convertirlo en un producto final útil.

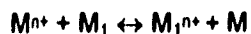
Después de cada proceso de precipitación, se debe separar el precipitado del licor y lavarse continuamente hasta asegurarse que no quede líquido adherido en la superficie del precipitado para evitar posibles contaminaciones de éste.

Entre los procesos más importantes de precipitación química, se pueden mencionar los siguientes:

a) Cementación.

Este tipo de precipitación consiste principalmente en agregar al licor un metal menos noble que el valor metálico y que además pueda disolverse fácilmente en el medio; conforme el metal de menor nobleza se disuelve, el otro es reducido simultáneamente, debido a que los electrones que va cediendo el metal menos noble los va tomando el metal de interés para reducirse y quedar como precipitado en el fondo del licor. La reacción que representa este proceso

es la siguiente:



Actualmente, este método de precipitación es muy utilizado para recuperar valores metálicos de licores muy diluidos o para eliminar metales que actúan como contaminantes de otros valores metálicos más nobles.

b) Precipitación con gases

Existen diferentes variantes según el tipo de gas para llevar a cabo esta técnica, una de ellas es la reducción con hidrógeno, que es utilizada cuando se desea que el producto final sea un polvo metálico de alta pureza; otro gas que se utiliza es el H₂S, el cual forma un sulfuro metálico insoluble en el licor. Estas técnicas requieren de equipo que pueda ser capaz de soportar altas presiones y temperaturas, además de tener buena resistencia a la corrosión. El uso de altas presiones y temperaturas es para incrementar la velocidad de reacción y la eficiencia del proceso.

c) Precipitación con vapor caliente

Este proceso consiste en hacer pasar a través del licor un compuesto químico en forma de vapor y que al entrar en contacto con el valor metálico forme un compuesto insoluble que posteriormente es extraído de la solución.

d) Precipitación con sales disueltas

Al agregar al licor una solución diluida de una sal capaz de reaccionar con el valor metálico, se forma otra sal que es insoluble en el licor, por ejemplo, la adición de solución diluida de cloruro de sodio a una solución de nitrato de plata, formará un precipitado blanco de cloruro de plata insoluble en el medio.

e) Cambio de pH

Algunos licores requieren únicamente de una variación de pH para que se formen compuestos sólidos insolubles en el licor. Para lograr cambiar el pH se necesita agregar al licor algún compuesto de carácter alcalino para incrementar el pH o de carácter ácido para disminuirlo [1].

2.4.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Las resinas de intercambio iónico sirven para llevar a cabo la extracción de los valores metálicos disueltos en el licor lixiviante. Un intercambiador iónico está constituido por una red cristalina que lleva cargas fijas positivas o negativas, donde las cargas fijas son equilibradas por los iones libres dentro de los poros de la red, estos iones libres son llamados contraiones y son los que van a ser reemplazados por otros de su misma naturaleza en la reacción de intercambio. Estas resinas son de carácter orgánico y tienen la propiedad de intercambiar sus iones (radicales) con los de una solución acuosa, es decir, los iones metálicos pasan a formar parte de la red cristalina de la resina y el radical forma parte del licor.

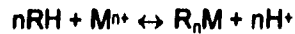
Una clasificación muy general de las resinas de intercambio iónico es la siguiente: sólidas y líquidas, pero ambas tienen los mismos principios teóricos y su función es la misma, la diferencia principal está en las condiciones de trabajo a las cuales son sometidas. Cuando la resina de intercambio iónico es un líquido (solvente orgánico), el proceso es llamado extracción líquido-líquido o extracción por solventes.

El uso de esta técnica involucra dos etapas: la extracción y el despojo del valor metálico.

2.4.2.1 Extracción

La extracción del valor metálico (en forma catiónica) con resinas de intercambio iónico consiste en que la resina, al entrar en contacto con el licor lixivante, intercambie su radical por los cationes metálicos disueltos en el licor y estos cationes queden adsorbidos en la resina.

La reacción que gobierna este proceso es la siguiente:



2.4.2.2 Despojo

El despojo consiste en recuperar el valor metálico de la resina, sólo que ahora se pone en contacto a la resina que contiene el valor metálico con la solución donde se desea que quede disuelto, llevándose a cabo la reacción inversa al proceso de extracción. Generalmente, la solución utilizada en el despojo es similar a la utilizada en la lixiviación ya que es capaz de mantener en solución al valor metálico. Algunas ventajas del empleo de las resinas es que pueden ser selectivas y pueden ser regeneradas cuando se lleva a cabo la etapa de despojo [3].



2.5 REFINACION

La refinación del producto final en forma metálica o como un compuesto metálico, es la última etapa a seguir en un proceso de recuperación de valores metálicos por vía hidrometalúrgica. Generalmente cuando se lleva a cabo la recuperación de los valores metálicos en solución por precipitación química, estos valores en forma de compuestos poco solubles primero deben ser

llevados al estado de oxidación más conveniente para su posterior refinación.

Los procesos de refinación se pueden clasificar en forma general de la siguiente manera: hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos e hidro-pirometalúrgicos.

2.5.1 REFINACION HIDROMETALURGICA

La refinación hidrometalúrgica puede seguir dos caminos diferentes: la refinación electrolítica o la refinación por reducción química.

a) Refinación electrolítica

A esta técnica de refinación se le conoce como electrorrefinación. Este proceso es la continuación del proceso de electrodeposición, y ambos están fundamentados en los mismos principios teóricos; las principales diferencias son: que la electrorrefinación utiliza un electrolito cuya composición química está mejor controlada y sometida a intervalos de concentración de cada uno de los componentes, además de utilizar como ánodos las placas catódicas obtenidas en la electrodeposición, las cuales son disueltas en el electrolito y pasan a formar parte de él, por lo tanto, las impurezas que se llegaron a depositar en estas placas durante la electrodeposición, pueden permanecer insolubles en forma de lodos anódicos o solubles en el electrolito pero no vuelven a ser depositadas en el cátodo. Periódicamente el metal es separado de los cátodos para evitar las mismas desventajas que se tienen en la electrodeposición.

Este proceso también puede ser utilizado cuando se ha extraído el valor metálico del licor de lixiviación por las técnicas de intercambio iónico o extracción por solventes, ya que este valor nuevamente queda en solución en forma iónica con mayor concentración y pureza después de haberse llevado a cabo la etapa de despojo, por ejemplo, en la recuperación de cobre a partir de sus minerales, esta técnica es muy usada para su posterior refinación (de

cobre) después de la extracción por solventes.

b) Refinación por reducción química

Este proceso consiste en reducir los precipitados del valor metálico al estado de oxidación cero (reducirlo por cualquier método de precipitación química), para obtener como producto final un polvo metálico de alta pureza. Este proceso es muy utilizado en la extracción de oro y plata disueltos en solución de cianuro, después de la lixiviación de un mineral conteniendo estos metales, la separación de la plata, cuyos estados de oxidación pueden ser 1+ (ó 3+), se lleva a cabo mediante un proceso de cementación con polvo de zinc, donde ésta es reducida al estado de oxidación cero y por lo tanto precipitada como plata metálica en el fondo de la solución. Posteriormente se decanta el licor y el oro continúa disuelto en él.

2.5.2 REFINACION PIROMETALURGICA

Cuando se recuperan los valores metálicos por precipitación y el precipitado final es un óxido o un polvo metálico cuyo estado de oxidación es cero, es posible refinar el metal por este método (pirometalúrgico).

Esta técnica de refinación consiste en fundir los precipitados obtenidos en la etapa anterior y teniendo al metal en estado líquido se le dan ciertos tratamientos como: eliminación de impurezas (con ayuda de escorias), desoxidación (con compuestos de carbón), etc. hasta alcanzar las características requeridas para el producto final. En algunos procesos después de la electrorrefinación, los cátodos deben ser fundidos y colados en forma de lingotes o granalla, ya que de esta forma su cotización en el mercado es mayor (por ejemplo el oro y la plata requieren de estos procesos).

2.5.3 REFINACION HIDRO-PIROMETALURGICA

Este tipo de refinación es requerida cuando el producto final no alcanzó la pureza o apariencia física deseada durante la refinación hidrometalúrgica, y se requiere de altas temperaturas (generalmente arriba de la temperatura de fusión) para obtener lingotes o granalla, o existen algunas impurezas que se funden a temperaturas inferiores a la de fusión del metal de interés. Cuando se utilizan estas dos técnicas de refinación, el producto final es un metal de muy elevada pureza (el oro, plata, etc. también son refinados de esta forma) [1].

3. LA PLATA

3.1 IMPORTANCIA DE LA PLATA

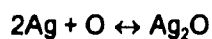
3.1.1 GENERALIDADES

La plata es un metal blanco, brillante, suave y maleable (p.f. 961 °C) y presenta una alta conductividad eléctrica y térmica. Químicamente es menos reactiva que el cobre, excepto frente al azufre y al sulfuro de hidrógeno; este último ennegrece rápidamente la superficie de la plata, por formación de sulfuro de plata. El metal se disuelve en ácidos oxidantes, en solución de cianuro y en presencia de oxígeno o peróxido [5].

La plata se encuentra nativa en la naturaleza, a veces en masas hasta de 100 Kg. Los minerales de plata más importantes son: la argentita, Ag_2S , la estromeyerita, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ y la pirargirita, $\text{Sb}_2\text{S}_3-3\text{Ag}_2\text{S}$. La clorargirita, AgCl , se encuentra en pequeñas cantidades [6,7]. Los yacimientos más grandes se encuentran en México (quién suministra más de un tercio de la producción mundial), Estados Unidos de Norteamérica, Canadá (Ontario), Australia, Sajonia, Hungría y Siberia. El agua de mar tiene trazas de sales de plata. Los minerales de plomo suelen contener también algo de plata. Al beneficiar el plomo, la plata queda retenida por el plomo. La plata pura comercial suele contener cobre y otros metales [8].

La plata cristaliza en octaedros regulares en un sistema cúbico de cara centrada, su peso específico es 10.5, hierve a 1955 °C dando entonces un vapor azul. La plata fundida adsorbe veinte veces su volumen de oxígeno, perdiéndolo de nuevo al solidificar (galeo de la plata). La plata es un metal noble. Se llaman metales nobles aquellos que son muy resistentes a las acciones químicas y a

combinarse con el oxígeno a presión ordinaria y a temperatura elevada. Cuando la presión y la temperatura son altas, la plata se combina con el oxígeno, según el equilibrio:



El ácido nítrico ataca fácilmente a la plata a temperatura ordinaria. El ácido sulfúrico sólo la ataca a temperatura elevada. El ácido clorhídrico apenas ejerce acción sobre este metal [9].

Para fabricar objetos de adorno, monedas, vajillas, etc., se emplean aleaciones de la plata con el cobre. Dado que esta aleación le confiere mayor dureza, la plata pura no se trabaja. Se emplean considerables cantidades de plata para platear electrolíticamente otros metales.

Compuestos de plata [10]

Se conocen los óxidos siguientes: subóxido de plata, Ag_2O (muy inestable), óxido de plata, Ag_2O , del cual se derivan las sales de plata, (AgCl , AgBr , AgI), y peróxido de plata, AgO (que se forma por la acción del ozono sobre la plata). El cianuro de plata y potasio $\text{KAg}(\text{CN})_2$, también es conocido. Las sales de plata son sensibles a la luz, es decir, son descompuestas por ésta, sobre todo por los rayos violeta y ultravioleta del espectro.

El sulfato de plata, Ag_2SO_4 , se obtiene disolviendo plata en ácido sulfúrico concentrado y éste difícilmente es disuelto en agua fría.

El nitrato de plata, AgNO_3 , se prepara disolviendo plata en ácido nítrico, dando cristales rómbicos, isomorfos de nitrato de plata.

El nitrito de plata, AgNO_2 , se obtiene mezclando soluciones de nitrito potásico y nitrato de plata; resultando un precipitado amarillento, cristalizado en forma de agujas al enfriar la solución [11].

3.1.2 USO DE LA PLATA EN LA INDUSTRIA

La plata es uno de los metales más nobles y más utilizados en la industria. Los usos industriales más importantes son: platería, joyería, contactos y componentes eléctricos, aleaciones y soldaduras, piezas dentales y médicas, espejos, baterías, productos químicos y fotografía.

3.1.3 FUENTES DE RECUPERACION DE PLATA

La recuperación de plata a partir de efluentes o residuos industriales es factible económicamente, además si se considera que la plata es un recurso natural no renovable y por lo tanto, debe aprovecharse su uso y recuperar hasta la última traza que sea posible económicamente.

La plata puede recuperarse en: laboratorios cinematográficos, instalaciones radiográficas, médicas e industriales, estudios fotográficos comerciales, profesionales e industriales, talleres litográficos, laboratorios de fotoacabado, plantas manufactureras de productos fotográficos y en industrias productoras de esferas y espejos.

Para desarrollar un método de recuperación de plata a partir de lodos de desechos en la industria vidriera, es necesario conocer el papel de la plata en esta industria.

3.2 LA PLATA EN LA INDUSTRIA VIDRIERA

En la industria vidriera, la plata es utilizada en la elaboración de espejos como una solución de nitrato de plata que al entrar en contacto con la superficie de un vidrio, previamente limpiado, ésta se reduce dejando una película muy delgada y brillante de plata metálica, la cual hace posible la reflexión; posteriormente esta película es cubierta por otras de cobre y barniz para darle

protección.

La fabricación de espejos es muy antigua y en la actualidad son muy útiles en la vida cotidiana de cualquier individuo, además se les puede considerar como un artículo de primera necesidad.

Anteriormente, los espejos eran fabricados sumergiendo un vidrio limpio en una solución que contenía disuelta una amalgama de mercurio que al entrar en contacto con la superficie del vidrio, se reducía dejando adherida en la superficie una capa metálica y poco brillante; pero al paso del tiempo esta técnica de elaboración de espejos fue suspendida debido al desprendimiento de vapores de mercurio sumamente tóxicos para la salud y además, la reflexión no era muy buena. Los espejos de plata no presentan estos inconvenientes, por lo que actualmente se sigue utilizando este metal para la elaboración de espejos [12].

3.2.1 ELABORACION DE ESPEJOS

Para obtener espejos de plata de alta calidad, es necesario seguir una serie de etapas que se deben llevar a cabo correctamente, porque todas tienen la misma importancia de aplicación y el omitir o eliminar alguna de éstas, puede provocar que el espejo quede defectuoso, los posibles defectos que puede presentar un espejo son: manchas, pulvurencia, plateado incompleto, reflexión defectuosa, etc.

3.2.1.1 Preparación de la superficie del vidrio

Esta puede ser quizá la etapa más importante en la elaboración de espejos, ya que la calidad de éstos depende de la superficie del vidrio. Esta superficie debe estar libre de polvo, grasa y manchas; para asegurarse de que la superficie esté perfectamente limpia, se debe realizar el siguiente

procedimiento:

- a) Lavar con solución de agua y jabón, tallando con una esponja.
- b) Enjuagar con abundante agua.
- c) Lavar con solución diluida de ácido nítrico (10%).
- d) Enjuagar con abundante agua.
- e) Lavar con solución diluida de cloruro de estaño .
- f) Enjuagar con abundante agua.
- g) Secar perfectamente.

3.2.1.2 Plateado del vidrio

Para llevar a cabo este proceso, es necesario tener preparadas dos soluciones, una que contenga el nitrato de plata disuelto y otra que sirva para reducir la plata.

La solución de plata se prepara de la siguiente manera:

200 g de nitrato de plata son disueltos en 1 L de agua destilada, agregando hidróxido de amonio hasta tener débil opalescencia y diluir a 20 L.

La solución reductora se prepara con 400 g de sal de Seignette y 520 g de azúcar blanca disueltos en 400 mL de agua destilada, calentando hasta ebullición durante 30 minutos y finalmente diluir a 20 L.

Ambas soluciones se agregan por separado a garrafones claros de vidrio que deben estar a una altura de 3-4 m por arriba del nivel del vidrio, el líquido debe bajar por diferentes mangueras e ir conectadas a un aspersor manual. La relación de volúmenes de cada una de las soluciones debe ser la misma al salir del aspersor; la salida del aspersor es dirigida hacia la superficie del vidrio a una distancia aproximada de 30 cm con movimientos lentos de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Al salir las dos soluciones del aspersor se mezclan y la plata comienza a reducirse, por lo tanto, al llegar a la superficie del vidrio de

adhiera a él como una delgada película metálica brillante, este proceso se repite de 3 a 4 veces en un intervalo de tiempo relativamente corto (4-5 minutos). En caso de quedar zonas sin platear, el espejo es lavado rápidamente y otra vez se procede a platearlo. La plata que no queda adherida a la superficie del vidrio escurre a través de éste y es recolectada en una cisterna especial que se encuentra en la parte inferior del lugar destinado al plateado. Habiendo concluido la etapa de plateado, se lava el espejo con agua destilada y es secado en un horno a temperaturas de 50 a 60 °C [13,14,15].

3.2.1.3 Cobrizado del vidrio

Después de que se haya secado completamente el espejo, es sacado del horno para aplicarle una película de cobre que quede adherida a la de plata con el fin de proporcionarle protección y por lo tanto mayor tiempo de vida.

Se utilizan 2 kg de sal de cobre (sulfato de cobre pentahidratado), se diluyen en 20 L de agua destilada y se coloca junto a las soluciones de nitrato de plata y reductora; el procedimiento de aplicación es similar al de plata con la diferencia de que se repite 5-6 veces. El cobre que no se deposita sobre la superficie de plata también escurre y es recolectado en la misma cisterna de desechos, ya que los procedimientos de plateado y cobrizado se llevan a cabo en un mismo sitio. Nuevamente, el espejo se mete al horno durante una hora a temperaturas de 50-60 °C [13].

3.2.1.4 Barnizado del vidrio

Los vidrios que ya han sido plateados y cobrizados deben de poseer una capa protectora que les permita tener mayor duración, por lo tanto, deben ser barnizados con una solución preparada a partir de la mezcla de 20 g de resina Dammar, 3 g de asfalto, 5 g de gutapercha y 75 g de benzol. El procedimiento

de aplicación es similar al de cobre; de igual forma, el barniz que no se adhiere al cristal escurre a través de éste y llega a la misma cisterna recolectora. Finalmente, el espejo es secado en el horno durante una hora a la misma temperatura y al término de este tiempo, el espejo está listo para salir al mercado.

3.2.2 LOS LODOS RESIDUALES

Como se ha estado mencionando anteriormente, las soluciones y aguas de lavado que se aplican al vidrio durante todo el proceso de elaboración de espejos van a dar a la cisterna recolectora de desechos, por lo tanto, esta cisterna contiene plata y cobre, sulfatos, nitratos, hidróxidos, etc.

Debido a que no existen compañías importantes dedicadas a la extracción y recuperación de estos metales (plata y cobre) o con capital suficiente para invertir en maquinaria especializada, los procesos de recolección, secado, limpieza y conminución del lodo son muy rudimentarios y empíricos.

3.2.2.1 Recolección de lodos

Periódicamente los lodos son extraídos de la cisterna (aproximadamente cada año) y depositados en tambores provistos de un fondo falso que sirve como medio filtrante, el objetivo principal de este fondo falso es eliminar la mayor cantidad posible de agua y así, acelerar el secado del lodo.

3.2.2.2 Secado del lodo

Cuando se ha extraído la mayor cantidad de agua en los tambores, se procede a repartirlo en cubetas de acero cuya capacidad es de 20 L y se dejan en el horno de secado de espejos durante una semana a la temperatura que

generalmente trabaja el horno (50-60 °C).

Este proceso de secado evita la inversión en energía y por lo tanto de capital extra, ya que los espejos y el lodo son secados al mismo tiempo.

3.2.2.3 Limpieza y conminución del lodo

La limpieza consiste en eliminar la mayor cantidad de residuos que no deban o puedan ser pulverizados en el proceso de conminución tales como trazas de vidrio, corcholatas o pedazos de acero, esponjas de lavado, etc., e inmediatamente se procede a pulverizarlo; no es posible tener un control del tamaño de partícula debido a que no se cuenta con el equipo necesario para determinarlo.

3.3 METODOS DE RECUPERACION DE PLATA DE LODOS

Debido a que no existen estudios escritos referentes a la recuperación de plata contenida en este tipo de lodos, las técnicas de recuperación que se mencionan más adelante son procesos reales y semiempíricos que actualmente se utilizan y funcionan satisfactoriamente, dado que estas técnicas están fundamentadas en los principios teóricos de extracción de metales a partir de sus minerales.

La selección de un método ideal para la recuperación de la plata depende principalmente de la rentabilidad del proceso, así como de los riesgos personales que se corren al utilizar compuestos químicos tóxicos.

Entre las principales técnicas de extracción se encuentran las siguientes:

3.3.1 LIXIVIACION DEL LODO CON ACIDO SULFURICO

Este proceso consiste en lixiviar el lodo con ácido sulfúrico diluido para

extraer el cobre, posteriormente fundir el residuo sólido (que sigue siendo un lodo) y obtener lingotes de plata de baja pureza que posteriormente serán electrorrefinados en una celda electrolítica; la plata que se extrae de los cátodos posee alta pureza (98-99 %) pero debe fundirse para obtenerla como granalla de plata por razones anteriormente explicadas.

Como se mencionó anteriormente, las empresas dedicadas a estos procesos de extracción son pequeñas y no cuentan con capital suficiente para comprar equipo sofisticado, por lo que emplean hornos antiguos, empíricos, semicontínuos y de poca capacidad de carga, teniendo que descargar la escoria y cargar el lodo en intervalos de tiempo muy cortos.

3.3.1.1 Lixiviación del lodo

Teniendo en cuenta que la plata no es soluble en ácido sulfúrico diluido, el lodo es lixiviado con una solución diluida 1:10 de este ácido en tanques de acero inoxidable a temperaturas entre 40 y 50 °C (para evitar la evaporación excesiva de ácido y extraer la mayor cantidad posible de cobre) con agitación durante 10 minutos; la reacción que toma lugar en la extracción de cobre es la siguiente:



3.3.1.2 Purificación del licor lixivante

La pulpa es filtrada y lavada perfectamente hasta que el licor filtrado no tenga coloración azul; este licor es enviado a celdas de electrodeposición de cobre y el lodo (que aun contiene la plata) es secado y fundido.

3.3.1.3 Fundición del lodo residual

Después de secar el lodo, se mezcla con bórax y bicarbonato de sodio (16% en peso de cada uno) y es fundido en horno básico de reverbero, el empleo de este tipo de horno evita utilizar un horno de crisol, ya que se requieren temperaturas muy elevadas (cerca a los 1100 °C) y se tendrían que utilizar crisoles de grafito, los cuales reaccionan fácilmente con el bicarbonato de sodio y se desgastan muy rápido; el bórax funciona como fundente y el bicarbonato de sodio como reductor de sales de plata, ambos forman una escoria en la superficie del metal líquido que sirve para evitar la oxidación y absorción de oxígeno en la plata líquida. La carga al horno tiene una masa de 10 kg (masa total compuesta por el lodo, el bórax y el bicarbonato de sodio) y se lleva a cabo cada 30 min, al cabo de 4 cargas, la escoria líquida es colada para evitar que las siguientes cargas sean de menor masa. Cada 6 horas la plata es colada en lingotes en forma de placas rectangulares.

3.3.1.4 Electrorrefinación

La electrorrefinación tiene como meta principal, el obtener un metal de alta pureza débilmente adherido al cátodo y que algunas impurezas existentes en el ánodo queden insolubles en forma de lodos anódicos en bolsas de algodón y otras queden disueltas en el electrolito.

A los lingotes en forma de placas se les hace un análisis químico para determinar su composición; la composición química resultante de este análisis se puede observar en la tabla 1. La presencia de cobre se debe a que éste no es disuelto del todo en la etapa de lixiviación con ácido sulfúrico.

El lingote de plata en forma de placa es utilizado como ánodo en una celda de electrorrefinación y como cátodo se utiliza una placa de acero inoxidable. El electrolito es una solución diluida de nitrato de plata acidificada

con ácido nítrico concentrado y sales disueltas de nitrato de sodio o potasio para prevenir la depositación de cobre, aumentar la conductividad del electrolito y disminuir la plata inmovilizada del mismo. La composición química del electrolito está representada en la tabla 2. El electrolito debe enriquecerse con ácido nítrico concentrado a razón de 8 gramos por kg de plata depositada; bajo estas condiciones el cobre y algunos otros metales con potenciales menores al de la plata (zinc, hierro, etc.) estarán en solución en el electrolito, pero debe tenerse cuidado de no exceder de 80 g/L la concentración de cobre.

Tabla 1. Análisis químico de los lingotes de plata.

Elemento	Concentración (%)
Ag	93-97
Cu	2-4
Zn	0-1

Tabla 2. Composición química del electrolito en la celda de electrorrefinación de plata.

Sustancia	concentración (g/L)
Ag	15-30
NaNO ₃	100
HNO ₃	2-10

Las reacciones que gobiernan la disolución y depositación de plata en el ánodo y cátodo son las siguientes:



El potencial necesario para depositar a la plata en el cátodo varía de 2.5 a 3.0 V y la densidad de corriente utilizada es de 300-600 A/m²; bajo estas condiciones de trabajo, la plata es depositada en forma de cristales elongados en dirección cátodo-ánodo, los cuales son removidos de la superficie del cátodo mecánicamente para evitar cortocircuitos entre los electrodos, posteriormente los cristales son sacados y lavados con abundante agua para evitar una posible contaminación con sustancias atrapadas entre los cristales (electrolito y/o lodo anódico) y finalmente se secan para su posterior refinación.

Los electrolitos gastados se someten a una operación de cementación con cobre para recuperar la plata que aun puedan contener y esta plata es fundida nuevamente y utilizada como ánodos.

Los ánodos son colocados en bolsas de algodón para evitar que las impurezas insolubles se mezclen con los cristales de plata que se encuentran en el fondo de la celda.

3.3.1.5 Refinación pirometalúrgica

El objetivo principal de la pirorrefinación de los cristales es el obtener como producto final plata en granalla, ya que con este tipo de características físicas tiene el más alto valor comercial. Los cristales son fundidos dentro de un horno de resistencia, en crisoles de grafito con una mezcla de bórax y bicarbonato de sodio a razón de 50 g de cada uno por kg de Ag, después de alcanzar el estado líquido, se desescorifica; para asegurarse de que se funda toda la plata y al momento de colar no se solidifique rápidamente, la

temperatura de trabajo debe ser aproximadamente 50° mayor a la de fusión, por lo tanto, la temperatura usual de trabajo es alrededor de 1010 y 1030 °C (temp. de fusión de la plata es de 963 °C), finalmente se lleva a cabo el proceso de granallado.

3.3.2 LIXIVIACION CON CIANURO DE SODIO

Este proceso y el anterior tienen en común tres etapas, lixiviación, separación de material sólido-líquido y pirorrefinación. El agente lixivante en este proceso es una solución de cianuro de sodio; el proceso de separación de fases es idéntico, la recuperación del valor metálico se logra aplicando los principios de precipitación química y finalmente las condiciones de fundición son las del proceso de copelación.

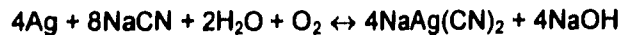
3.3.2.1 Lixiviación del lodo

Cuando se quiere utilizar este proceso, es necesario que el lodo reciba un tratamiento de acondicionamiento durante la etapa de conminución. Este tratamiento consiste en agregar solución de óxido de calcio (CaO) al lodo y formar una pulpa que tenga un pH entre 11 y 12 con el propósito de evitar que se lleve a cabo la reacción de hidrólisis y formación del ácido cianhídrico (HCN) de acuerdo a la siguiente reacción:



La concentración de cianuro de sodio en la solución lixivante debe ser aproximadamente 0.4% con un pH entre 11 y 12. Este debe ser puesto en contacto con la pulpa en una autoclave que es agitada mediante la inyección de oxígeno bajo presión por el fondo de la pulpa, formándose una sal soluble de

cianuro de plata y cobre de acuerdo a la siguiente reacción:



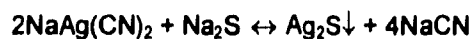
3.3.2.2 Purificación del licor lixivante

La pulpa es filtrada y lavada perfectamente para eliminar la solución atrapada en la superficie de los residuos sólidos y de este modo evitar posibles pérdidas de plata.

3.3.2.3 Recuperación de plata del licor

Durante la lixiviación, también se lleva a cabo la disolución del cobre contenido en el lodo, por lo que es necesario separarlo y eliminarlo para evitar la contaminación de la plata.

La eliminación de este cobre se lleva a cabo mediante la adición de sulfuro de sodio al licor para formar un compuesto insoluble de Ag_2S y un compuesto soluble de CuS de acuerdo a la siguiente reacción:

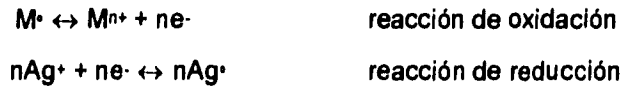


El precipitado de sulfuro de plata es filtrado y lavado perfectamente para proceder a su reducción a plata metálica.

3.3.2.4 Precipitación química de la plata

La recuperación de plata metálica puede realizarse por dos diferentes procesos, pero ambos tienen en común la reducción por cementación. Para poder realizar la reducción de plata por cementación, es necesario utilizar un metal menos noble que la plata; el cual al entrar en contacto con la solución,

éste comienza a disolverse y por tanto la plata inicia su etapa de reducción, de este modo, en la cementación se llevan a cabo dos tipos de reacciones: oxidación (del metal menos noble) y reducción (de la plata). Las reacciones que representan estos equilibrios son las siguientes:



Los metales más utilizados para cementar plata iónica son: zinc, aluminio y hierro, cuyos potenciales de oxidación son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3. Potenciales de oxidación de algunos metales.

ELEMENTO	REACCION	E ⁰ /ENH (V)
Al	$Al^0 \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1.662
Zn	$Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0.763
Fe	$Fe^0 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0.447
Ag	$Ag^0 \leftrightarrow Ag^{+1} + 1e^-$	+0.799

a) Cementación con aluminio

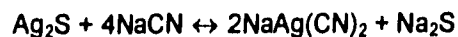
El sulfuro de plata es reducido con solución de hidróxido de sodio y lingotes o granalla de aluminio en cilindros giratorios de acuerdo a la siguiente reacción:



b) Cementación con zinc

Para reducir la plata por cementación con zinc, primero es necesario

llevar a cabo la reacción inversa de formación de sulfuro de plata



y teniendo nuevamente a la sal de cianuro de plata en solución, se adiciona zinc y la plata comienza a precipitar como plata metálica de acuerdo a la siguiente reacción:



finalmente, cualquiera que sea la forma para recuperar la plata, los precipitados deben filtrarse y lavarse correctamente para su posterior refinación pirometalúrgica.

3.3.2.5 Refinación pirometalúrgica

La plata obtenida por este proceso es refinada por copelación. Este proceso de refinación requiere de copelas fabricadas con una mezcla de ceniza de hueso y cemento. Se meten al horno y se hace pasar una corriente de aire sobre la superficie del metal, el plomo comienza a oxidarse a PbO y absorbe los metales que pueden actuar como impurezas (Cu, Zn y Al) y este es absorbido por la copela, finalmente el metal líquido que se tiene en la copela es plata pura y se somete al proceso para granallar.

Debido al gran riesgo que presenta este proceso por la posible formación de HCN (que es un gas severamente tóxico), falta de capital para comprar equipo sofisticado como autoclaves y tanques de oxígeno (para hacer más rápida y eficiente la extracción) y al uso de hornos especiales donde se puedan aplicar corrientes de aire que son necesarias en la copelación, este proceso casi

no es utilizado para la extracción de plata a partir de lodos por lo que su principal aplicabilidad está en la lixiviación de minerales.

3.3.3 LIXIVIACION DEL LODO CON ACIDO NITRICO

La lixiviación de lodos con ácido nítrico concentrado es más rápida y no requiere de equipo especial sofisticado como autoclaves, tanques de oxígeno, etc. El método es similar a los anteriores procesos, ya que requiere de una etapa lixivante, separación de fases y purificación del licor, pero la separación y concentración de plata será por precipitación química, para posteriormente ser reducida a plata metálica por cementación y una etapa de pirorrefinación.

3.3.3.1 Lixiviación del lodo

Ya que la plata se disuelve fácilmente con el ácido nítrico concentrado, el lodo puede ser lixiviado con este agente, pero no sólo se disuelve la plata sino también el cobre, por lo que este último debe ser separado para evitar la contaminación de la plata. La lixiviación se lleva a cabo en tanques de acero inoxidable, si se quiere acelerar la cinética de extracción entonces es necesario incrementar la temperatura a 40-50 °C, pero existe la posibilidad de que el ácido se evapore; sería más conveniente utilizar un sistema de agitación que un térmico para evitar este inconveniente; cabe mencionar que la cinética de la reacción de disolución de la plata con este agente es muy rápida. La reacción de disolución de plata en el ácido nítrico está representada por la siguiente reacción:



Por lo tanto, la plata y el cobre quedan en solución como nitrato de plata y cobre

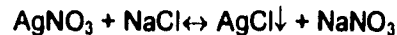
respectivamente.

3.3.3.2 Purificación del licor lixivante

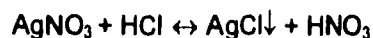
Al término de la lixiviación, la pulpa es sometida a un proceso de filtración y lavado para recuperar al licor lixivante sin residuos sólidos que pueden contaminar a la plata en la siguiente etapa (recuperación).

3.3.3.3 Recuperación de plata del licor

La plata es extraída del licor como un precipitado blanco de cloruro de plata, el cual es formado por la adición de una solución de cloruro de sodio o ácido clorhídrico al licor lixivante que al entrar en contacto con los iones plata en solución reaccionan rápidamente formando el precipitado de cloruro de plata permaneciendo el cobre en solución; el precipitado es filtrado y lavado perfectamente hasta que la solución filtrada no presente coloración azul (la cual indica la presencia de iones cobre II en solución). La reacción que gobierna la formación de cloruro de plata con cloruro de sodio es:



y para ácido clorhídrico:

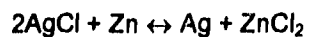


3.3.3.4 Reducción química de la plata

Cuando el cloruro de plata ha sido lavado, se procede a reducir esta sal de plata a plata metálica con un metal cuyo potencial de oxidación sea mayor: zinc. Se agrega granalla o polvo de zinc al cloruro de plata y la reacción de

reducción de plata comienza a llevarse a cabo espontáneamente.

La reacción que gobierna esta etapa es la siguiente:



El precipitado verde formado durante la reducción de la plata, debe ser lavado con agua caliente para disolver el exceso de zinc que pueda quedar remanente, posteriormente el polvo es refinado.

3.3.3.5 Refinación pirometalúrgica

La pirorrefinación de esta plata se lleva a cabo en crisol de grafito en un horno de resistencia a 1010-1030 °C con 50 g de bórax y bicarbonato de sodio por cada kg de plata. Se desescorifica y se hace granalla.

4. ETAPA EXPERIMENTAL

Para determinar el proceso óptimo de recuperación de plata contenida en el lodo, primero fue necesario estudiar el comportamiento de extracción, recuperación y refinación de este metal mediante la preparación de soluciones sintéticas que tuvieran concentraciones semejantes a las soluciones reales (esta parte fue llamada "pruebas de orientación") y, con base en los resultados obtenidos, aplicar las condiciones óptimas encontradas directamente al lodo ("aplicación del proceso al lodo"). NOTA: Le llamo pulpa a la mezcla sólido-líquido y lodo a la materia sólida seca.

4.1 PRUEBAS DE ORIENTACION

Se propuso el siguiente procedimiento experimental a seguir con base en los procesos de recuperación de plata vía hidrometalúrgica: caracterización de la pulpa, (porcentaje de sólidos, determinación cualitativa de plata en sólido y líquido), lixiviación de plata metálica con diferentes ácidos a diferentes concentraciones, extracción de plata del licor lixiviado con ayuda de resinas de intercambio iónico, electrodeposición de plata a partir del licor lixiviado.

Las pruebas de orientación que se realizaron tuvieron como objetivos:

Determinar el porcentaje de sólidos de la pulpa.

Determinar cualitativamente la existencia de plata en sólidos y líquidos.

Estudiar la extracción de plata metálica cuando ésta es lixiviada con diferentes ácidos a distintas concentraciones.

Seleccionar al agente lixiviante capaz de disolver fácil y rápidamente la plata.

Estudiar el comportamiento de extracción de plata y cobre disueltos en

soluciones sintéticas a diferentes concentraciones de ácido nítrico con resinas de intercambio iónico.

Determinar si es posible la electrodeposición de plata a partir de una solución de nitrato de plata bajo diferentes concentraciones de ácido nítrico (concentrado y diluido).

Si es posible la etapa anterior, entonces determinar las condiciones óptimas para la depositación de plata.

4.1.1 CARACTERIZACION DEL LODO

Se pesaron 5 muestras de pulpa (100 g cada una) y fueron puestas a secar durante 2 horas a 100 °C, la masa resultante de cada muestra fue pesada nuevamente (obteniendo directamente el porcentaje de sólidos) y por diferencia de pesos entre la masa inicial y la masa final se obtiene la cantidad de líquido (porcentaje de líquidos) contenido en la pulpa.

Para determinar cualitativamente la plata en los sólidos y líquidos, fueron tomadas 2 pequeñas muestras representativas (una de sólido y otra de líquido) y atacadas con ácido nítrico concentrado (10 mL) durante 10 minutos, al término del ataque, las soluciones obtenidas (solución lixiviante) fueron filtradas, a estas soluciones se les fue adicionando solución de cloruro de sodio para determinar cual de las dos muestras es la que contenía plata (la que presente turbidez o precipitados blancos es la muestra que contiene dicho metal).

4.1.2 SELECCION DEL AGENTE LIXIVIANTE

Se tomaron muestras de plata metálica con masa conocida, las cuales fueron lixiviadas por separado con diferentes soluciones de ácido concentrado y diluido (nítrico y sulfúrico) cuyo volumen fue el suficiente para llevar a cabo la

disolución total (ácido en exceso) a una temperatura de 40 °C. El criterio utilizado para seleccionar al "agente lixivante ideal" fue con base en aquel agente que presentó las mejores extracciones de plata en un tiempo determinado. Esta etapa se llevó a cabo para corroborar lo establecido en la bibliografía.

Modo operatorio

Se pesaron 0.5 g de plata y se colocaron en un vaso de precipitados adicionando 20 mL de ácido, al término del tiempo de reacción que fue de 30 min a 40 °C como se muestra en la figura 1, el residuo fue filtrado, lavado y el licor lixiviado fue analizado por absorción atómica. Las relaciones de ácido utilizadas son: [1:0], [3:1], [1:1], [1:9], donde el primer término indica la relación de ácido y el segundo la de agua para un volumen total de 20 mL.

Figura 1. Tanque de lixiviación de plata metálica.



4.1.3 EXTRACCION CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Debido al elevado costo de las resinas de intercambio iónico es necesario utilizarlas bajo condiciones experimentales perfectamente definidas para que la extracción y regeneración de éstas se lleven a cabo lo mejor posible. Primero es necesario conocer la capacidad de extracción de la resina e inmediatamente determinar si funciona de manera satisfactoria en la extracción de cationes que en nuestro caso son plata y cobre.

4.1.3.1 Determinación de la capacidad de la resina

El número total de cargas que suman los dos contraiones, el cual es igual al número de cargas fijas en la red, constituye la capacidad del intercambiador. La capacidad es una magnitud constante característica del intercambiador e independiente de la naturaleza del contraion. La capacidad se expresa en miliequivalente gramo⁻¹ de resina y se precisa si la resina es seca o húmeda. Para determinar experimentalmente la capacidad de la resina se ponen en contacto el intercambiador con el electrolito, en un recipiente hasta que se haya establecido el equilibrio entre los contraiones del intercambiador y los iones de carga igual al electrolito (ácido nítrico concentrado), ver figura 2. Después de alcanzar el equilibrio, la capacidad del intercambiador se determina mediante una titulación ácido base con solución de hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador, de acuerdo al siguiente equilibrio:

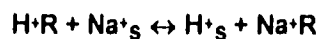
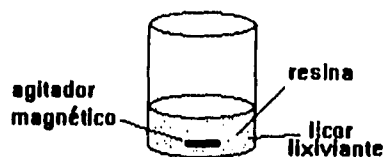


Figura 2. Tanque de extracción con resina.



Modo operatorio

a) *En húmedo*: Una masa conocida de resina se puso en contacto con ácido nítrico concentrado en un vaso de precipitados con agitación lenta durante 15 minutos, al término del tiempo de reacción, la resina fue transferida a otro vaso el cual contenía 50 mL de agua destilada (y fenolftaleína como indicador) y titulada con una solución de hidróxido de sodio 0.1N. El punto final se obtiene cuando la coloración rosa permanece después de 15 minutos.

b) *En seco*: Una masa conocida de resina se secó durante dos horas a 60 °C, al término del tiempo, se puso en contacto con ácido nítrico concentrado en un vaso de precipitados con agitación lenta durante 15 minutos, al cumplirse el tiempo de reacción, la resina fue separada y nuevamente se secó durante dos horas a la misma temperatura, inmediatamente fue transferida a otro vaso que contenía 50 mL de agua destilada (y fenolftaleína como indicador) y titulada de la misma manera que en la etapa anterior.

4.1.3.2 Extracción de cationes con resinas de intercambio iónico

Para establecer la conveniencia del uso de resinas en la extracción de valores metálicos, es necesario determinar el coeficiente de partición (K_D) de dicha resina con respecto al valor metálico a extraer. El coeficiente de partición es la relación entre las concentraciones del valor metálico en la resina y en la solución.

$$K_D (i^+) = [i^+]_r / [i^+]_s$$

Entre mayor sea el valor para K_D , la extracción de cationes con la resina es mayor.

Se estudió por separado el comportamiento que presentan los cationes de plata y cobre durante la extracción con resina con la ayuda de soluciones sintéticas de nitrato de plata y nitrato de cobre a concentraciones iónicas conocidas y diferentes relaciones ácido/agua.

Modo operatorio

Primero se estudió el comportamiento de la plata. Para poder cumplir esta etapa, fue necesario preparar las siguientes soluciones sintéticas de plata.

Se preparó una solución de nitrato de plata 0.5N (50 mL), de esta solución se tomaron 4 mL y se aforaron a 100 mL con soluciones de ácido nítrico a diferentes concentraciones. Las relaciones de concentración utilizadas fueron las siguientes: [1:0], [3:1], [1:1], [1:9] y agua, donde el primer término es la proporción de ácido y el segundo la de agua.

Con la capacidad de extracción de la resina conocida y bajo condiciones de trabajo establecidas (en húmedo), se tomaron 50 mL de cada solución sintética de plata y fueron puestos a reaccionar con 0.5 g de resina. El objetivo de este proceso fue el de determinar experimentalmente el coeficiente de partición (cantidad de plata extraída por la resina) en función de la concentración de ácido nítrico. Para calcular este coeficiente, se analizaron las concentraciones iniciales y finales de cada prueba de extracción por titulación potenciométrica; la cantidad de plata extraída por la resina (r) es la diferencia de concentraciones entre la solución inicial (T) y la final (s).

$$[Ag^+]_r = [Ag^+]_T - [Ag^+]_s$$

La K_D se determina mediante la siguiente ecuación:

$$K_D = [Ag^+]_r / [Ag^+]_s$$

De acuerdo con los resultados obtenidos y el análisis de éstos, se prosiguió a trabajar de la misma manera para el cobre, con el objetivo de determinar si el estado de oxidación de uno y otro metal influía directamente sobre la extracción de cationes, por lo que fue preparada también una solución de nitrato de cobre de concentración conocida (también 2 meq Cu/100 mL) y se puso a reaccionar con la resina bajo las mismas condiciones de trabajo que la plata, determinándose también la K_D para el cobre.

4.1.4 ELECTRODEPOSITACION

Para llevar a cabo la separación de plata y cobre del electrolito por electrodeposición, fue necesario preparar soluciones de estos metales por separado con concentraciones conocidas, después se realizaron curvas de polarización con el fin de encontrar el potencial necesario para depositar cada uno de los metales (con base en los potenciales estándar de reducción de ambos metales, primero se depositaría plata y el cobre quedaría disuelto en el electrolito); las curvas de polarización fueron realizadas mediante la técnica de volt-amperometría usando los electrodos de platino, acero inoxidable 316 (electrodo de trabajo) y electrodo saturado de calomel (ECS) como electrodo de referencia, variando la concentración de ácido nítrico para determinar si es posible que se lleve a cabo la depositación y/o en qué medio se obtienen los mejores resultados de dicha depositación.

4.1.4.1 Determinación del potencial de deposición de plata

Se prepararon soluciones de nitrato de plata y de nitrato de cobre, se realizaron curvas de polarización por separado para ambos metales por voltamperometría en los electrodos: platino, ECS y acero inoxidable 316 con el fin de encontrar el potencial de deposición de cada uno de ellos. Con los potenciales de deposición conocidos se procedió a determinar las condiciones óptimas de trabajo en una celda de electrodeposición de plata. Las concentraciones de plata utilizadas en las soluciones sintéticas para la experimentación fueron escogidas procurando que dichas concentraciones fueran semejantes a las concentraciones de plata obtenidas en los licores de lixiviación de lodo.

Modo operatorio

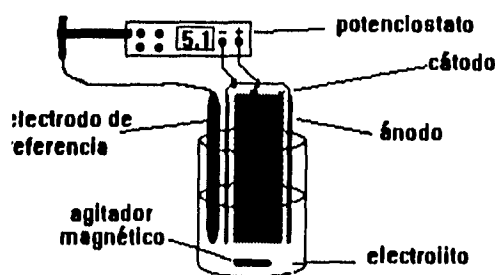
Se trabajó con una solución cuya concentración de plata fue de 1g Ag/L. Las condiciones óptimas de trabajo fueron determinadas tomando en cuenta los siguientes parámetros experimentales: potencial, agitación y tiempo de electrólisis.

En todas y cada una de las pruebas experimentales que se mencionan enseguida, se tomaron 100 mL de la solución anterior con el fin de tener en la celda electrolítica 0.1 g de plata, se montó un sistema como el mostrado en la figura 3, donde el cátodo es una placa de acero inoxidable tipo 316, los ánodos son de grafito, (el electrodo de referencia es un Electrodo Saturado de Calomel); la agitación fue aplicada con ayuda de una plancha magnética.

Con el fin de conocer el tiempo necesario para depositar los 0.1g de plata contenidos en la celda, se montó la celda electrolítica y le fue aplicado un potencial de 0.3 V (ECS), registrando la cantidad de corriente que estaba

pasando a través de la solución. La temperatura de trabajo fue de 20 °C, la celda electrolítica trabajó sin sistema de agitación y aplicando las leyes de Faraday se calculó el tiempo necesario para depositar dicha cantidad de plata. Este dato nos permitió seleccionar el tiempo de electrólisis (de trabajo) y se mantuvo constante en todas y cada una de las celdas, este tiempo de trabajo seleccionado fue menor al tiempo calculado con el fin de garantizar que al término de cada electrólisis (en función del tiempo de trabajo) seguía habiendo plata disuelta en el electrolito y determinando su concentración residual, saber como influyen los parámetros experimentales.

Figura 3. Celda electrolítica.



a) Efecto del potencial

Para determinar la influencia del potencial sobre la cantidad de plata depositada, se realizaron 10 electrólisis y a cada una de ellas le fue aplicado un potencial diferente. Las otras variables se mantuvieron constantes, es decir, la temperatura fue de 20 °C, sin agitación y un tiempo de trabajo de 30 minutos.

Los potenciales a los cuales fueron sometidas las celdas electrolíticas fueron los siguientes: 320, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800, 900 y 1000 mV (ECS).

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta etapa, se realizó otro estudio de volt-amperometría con el fin de determinar el potencial de deposición de plata pero ahora con respecto al electrodo de grafito, es decir, se cambió el electrodo ECS por uno de grafito y el potencial obtenido ahora es con respecto a este electrodo.

A partir del potencial obtenido, se procedió nuevamente a estudiar el efecto de los parámetros experimentales anteriormente mencionados. Por lo tanto, los potenciales de trabajo aplicados a la celda electrolítica fueron: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 y 6.5 V.

b) Efecto de la agitación

Como se mencionó anteriormente, en cada celda electrolítica la cantidad de plata y el tiempo de electrólisis se mantuvieron constantes. Durante la determinación del potencial óptimo de trabajo también se estudió el efecto de la agitación, es decir, manteniendo el potencial constante se analizó el efecto de la agitación. Las variaciones experimentales para estudiar la influencia de este parámetro fueron las siguientes: con y sin agitación.

c) Efecto del tiempo

Ya encontradas las mejores condiciones experimentales de extracción, se procedió a variar el tiempo de trabajo de la celda, es decir, se determinó el tiempo óptimo de trabajo de la celda para tener las mejores extracciones de plata. Los tiempos de trabajo aplicados a las celdas fueron los siguientes: 10, 20, 30 y 40 minutos.

4.2 APLICACION DEL PROCESO AL LODO

Con los parámetros experimentales óptimos encontrados en los estudios anteriores, se procedió al ataque del lodo pero considerando que en este ataque, también se estudiarían además otras variables experimentales.

4.2.1 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE PLATA EN EL LODO

El primer ensayo en este proceso fue el determinar la concentración de plata en el lodo. Se tomó una muestra representativa de lodo y se lixivió con ácido nítrico concentrado, bajo un sistema de agitación durante un tiempo suficiente para permitir que toda la plata se disolviera en él. El licor lixiviado fue separado de los sólidos y la concentración de plata fue determinada por titulación potenciométrica.

Modo operatorio

Se tomó una muestra de 1g de lodo y fue atacado en un vaso de precipitados con 10 mL de ácido nítrico concentrado a temperatura ambiente bajo un sistema de agitación lenta, durante un tiempo de 15 minutos. El licor fue separado de los sólidos por filtración y estos últimos lavados perfectamente, ambas soluciones (la lixiviante y la de lavado) fueron mezcladas y llevadas a un volumen total de 100 mL.

Para determinar la concentración de plata en el licor lixiviado mediante la técnica "Titulación potenciométrica", fue necesario tomar 3 alícuotas de 20 mL cada una, medir el potencial inicial y hacer adiciones de 1 mL de la solución titulante (cloruro de sodio 0.1M) registrando el potencial obtenido en cada adición.

4.2.2 LIXIVIACION DEL LODO CON ACIDO NITRICO

La técnica de lixiviación utilizada fue: Lixiviación de pulpas con agitación, ya que nuestro sólido es un lodo y se requiere modificar parámetros experimentales como la temperatura; los tiempos de reacción deben ser relativamente cortos, contar con un sistema de agitación y además el tanque tiene que ser inerte al agente lixivante. A nivel laboratorio, el reactor que presenta estas características y que puede ser acondicionado fácilmente con un sistema de agitación es un vaso de precipitados.

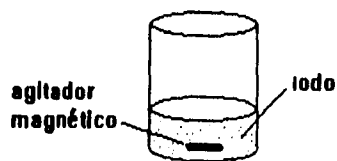
Al concluir la etapa lixivante, la pulpa formada en el reactor es filtrada y lavada. El licor de lixiviación debe alcanzar un volumen suficiente para poder determinar la concentración de plata en los licores de lixiviación y por lo tanto conocer el porcentaje de extracción.

También se hicieron análisis de cobre por absorción atómica para determinar si los parámetros experimentales influyen en la extracción de éste.

Modo operatorio

El sistema utilizado para la lixiviación es mostrado en la figura 4. Se pesaron 0.5 g de lodo y fueron colocados en el reactor. El volumen, la temperatura, la agitación y el tiempo de reacción óptimos fueron determinados en función de los parámetros experimentales que se fueron variando uno a uno.

Figura 4. Tanque de lixiviación de lodo



Todos los licores después de haber cumplido la etapa de lixiviación fueron filtrados en embudos de cuello largo con papel filtro humedecido cuyo número de poro fue dos, los residuos sólidos fueron lavados y las soluciones (de lixiviación y de lavado) mezcladas y llevadas a un volumen final de 100 mL.

La concentración de plata en el licor se determinó por titulación potenciométrica. Se tomó una alícuota de 20 mL y se tituló con solución de NaCl 0.1M. La concentración de plata de cada proceso de lixiviación está en función del punto de equivalencia encontrado en su respectiva titulación.

4.2.2.1 Determinación de parámetros experimentales óptimos

Con la selección del agente lixivante, se procedió a determinar las condiciones óptimas de trabajo a las cuales sería sometido el lodo para alcanzar las mejores extracciones. Los parámetros experimentales más importantes fueron los siguientes: agitación, temperatura y volumen de ácido.

El criterio utilizado para determinar estas condiciones y seleccionar la óptima fue:

- a) Seleccionar un parámetro experimental.
- b) Variar las condiciones de trabajo de éste manteniendo constantes los otros parámetros.
- c) Determinar la extracción de plata para cada una de las condiciones de trabajo.
- d) Seleccionar la que presentó los mejores resultados.
- e) Con la selección anterior, este parámetro se mantuvo constante y fue considerado otro parámetro experimental, el cual fue sometido a diferentes condiciones de trabajo, manteniendo constantes los demás.

f) Se continuó de la misma forma hasta considerar sólo 3 condiciones óptimas de trabajo (una para cada parámetro experimental).

a) Efecto de la agitación

Para determinar el efecto de este parámetro experimental, sólo se consideraron dos ensayos, uno con efecto de agitación y otro sin él. Los demás parámetros experimentales se mantuvieron constantes, es decir, la temperatura de trabajo para ambos ensayos fue de 20 °C, el volumen de ácido fue igual a 10 mL y el tiempo de reacción de 10 minutos, la masa de lodo siempre fue la misma e igual a 0.5 g. Tomando en cuenta el resultado del efecto de la agitación entonces se toma la decisión de que todos los ensayos serán expuestos a un sistema de agitación.

b) Efecto de la temperatura

La temperatura también es considerada como uno de los parámetros experimentales de mayor importancia en cualquier proceso químico, en este proceso la lixiviación fue sometida a las siguientes temperaturas: 20 (temperatura ambiente), 40, 70 y 80 °C. Los otros parámetros se mantuvieron constantes.

c) Efecto del volumen de ácido nítrico

De igual manera que los ensayos anteriores, este proceso fue realizado considerando los resultados obtenidos anteriormente. Los volúmenes de ácido utilizados fueron los siguientes: 15, 10, 7.5, 5, 4, 3, 2, y 1 mL. El tiempo de agitación fue de 10 minutos y a temperatura ambiente.

4.2.2.2 Recuperación de plata del licor por electrodeposición

En el licor de lixiviación se encuentran disueltos la plata y el cobre en forma de nitratos, para extraer la plata del licor por electrodeposición le fueron aplicadas al electrolito las condiciones óptimas de trabajo encontradas en la etapa de pruebas de experimentación mostradas en la tabla 4.

Las áreas catódica y anódica fueron $9.6E-4$ y $1.13E-3$ m² respectivamente.

Se realizó un análisis químico a la plata electrolítica para determinar la pureza con la que ésta salía de la celda. El análisis constó en disolver los cristales de plata con 3 mL de ácido nítrico concentrado, aforar a 100 mL, tomar una alícuota de 20 mL y titular con solución de NaCl 0.1 M.

Tabla 4. Condiciones de trabajo de la celda electrolítica.

Volumen de electrolito (mL)	100
Concentración de plata (g/L)	0.323
Relación de concentración de HNO ₃	1:9
Temperatura (°C)	20-25
Potencial (V)	5.0-5.3 ± 0.1
Densidad de corriente (A/m ²)	13.54
Agitación magnética	SI
Tiempo (min)	30

4.2.2.3 Refinación

La refinación de la plata electrolítica se llevó a cabo en un crisol de grafito con una mezcla de bórax y bicarbonato de sodio (5% en peso de cada uno) a una temperatura de 1020 °C en un horno de crisol.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 PRUEBAS DE ORIENTACION

Con respecto a las pruebas de orientación, los resultados son presentados en el mismo orden en que se llevó a cabo la etapa experimental.

5.1.1 CARACTERIZACION DEL LODO

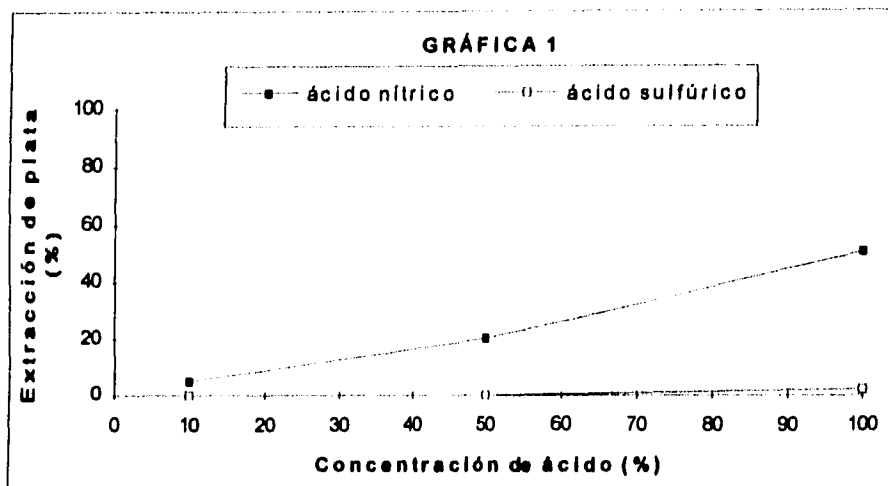
Los resultados obtenidos durante la caracterización del lodo arrojaron la siguiente información:

por ciento en peso de sólidos: $10\% \pm 2$
materia prima que contiene plata: sólida (lodo)

La inexistencia de plata en la muestra líquida nos permite establecer que dicho metal se encuentra en la pulpa como un compuesto metálico insoluble (AgCl) o como plata metálica (Ag⁰) y una manera de extraerla en forma iónica de la pulpa es atacar a ésta con ácido nítrico concentrado, ya que esta sal (AgCl) es soluble en este medio al igual que la plata metálica (Ag⁰).

5.1.2 SELECCION DEL AGENTE LIXIVIANTE

En la gráfica 1 se muestran los resultados obtenidos en el ataque de plata metálica con ácido sulfúrico y nítrico a diferentes concentraciones, bajo las mismas condiciones experimentales.



Como se observa en la gráfica 1, la mejor extracción de plata (disolución) se lleva a cabo cuando ésta es atacada con ácido nítrico concentrado, ya que debido a sus características físico-químicas (nobleza, baja actividad, potencial de oxidación, etc.) es más difícil disolverla con ácido sulfúrico (a cualquier concentración) y con ácido nítrico diluido (también a cualquier concentración), que con ácido nítrico concentrado, por lo tanto, el agente lixivante seleccionado es el ácido nítrico concentrado y éste se utilizará a lo largo del presente estudio.

5.1.3 EXTRACCION CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Los resultados obtenidos en las pruebas con resinas de intercambio iónico son presentados a continuación e inmediatamente se hace el análisis de resultados.

5.1.3.1 Determinación de la capacidad de la resina

En la tabla 5, se muestran los resultados obtenidos para determinar la capacidad de extracción de la resina.

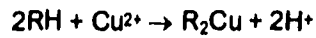
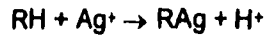
Tabla 5. Efecto de las condiciones de trabajo respecto a la capacidad de la resina.

Condiciones de trabajo	Capacidad de la resina (meq/g)
seco/húmedo	
seco	4.8 ± 0.1
seco	4.9 ± 0.1
húmedo	4.6 ± 0.1
húmedo	4.6 ± 0.1

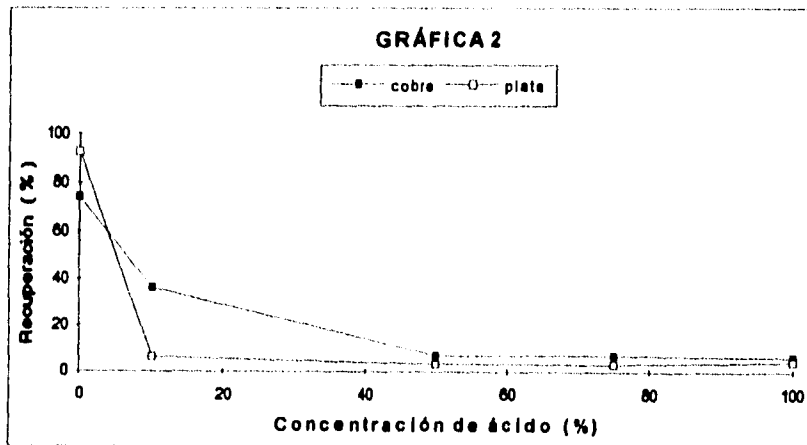
Como se puede observar, la capacidad de extracción de la resina prácticamente no cambia cuando las condiciones de trabajo son variadas, pero de acuerdo con observaciones hechas durante la experimentación, más del 50% de la resina que se sometió a condiciones de trabajo en seco se pulverizó debido probablemente a la pérdida de agua de cristalización durante el secado mientras que la resina que se trabajó en húmedo no presentó este inconveniente, por lo tanto, se decidió realizar la siguiente etapa trabajando con la resina bajo condiciones de trabajo en húmedo, además de tener este inconveniente, se evita un consumo de energía innecesario por el secado de la resina.

5.1.3.2 Extracción de cationes con resina de intercambio iónico

Observando la gráfica 2, las extracciones de plata y cobre (respectivamente) no muestran resultados favorables de extracción cuando la concentración de ácido nítrico es mayor al 10%. Dado que la función de una resina de intercambio iónico es sustituir sus contraiones (H⁺) con los iones metálicos de la solución (Ag⁺ o Cu²⁺) de acuerdo a las siguientes reacciones:



Este proceso no se lleva a cabo ya que la concentración de iones H^+ es muy elevada y no permite que el intercambio contraion metálico tome lugar, en cambio, sí el intercambio H^+ de la resina con H^+ de la solución. La explicación de este fenómeno es que la concentración de H^+ libre en la solución es más grande que la concentración de iones Ag^+ y Cu^{2+} y por ley de acción de masas la resina extrae primero los iones de H^+ que los metálicos.



Cuando la concentración de ácido es menor al 10%, el intercambio iónico comienza a tener un efecto favorable de extracción para ambos metales. Este efecto es más marcado en el caso del cobre, ya que la extracción alcanza hasta un 36 y 92 % cuando la concentración de ácido es 10 y 0% respectivamente, en cambio para la plata, las extracciones son sólo del 6 y 74% a las mismas concentraciones de ácido.

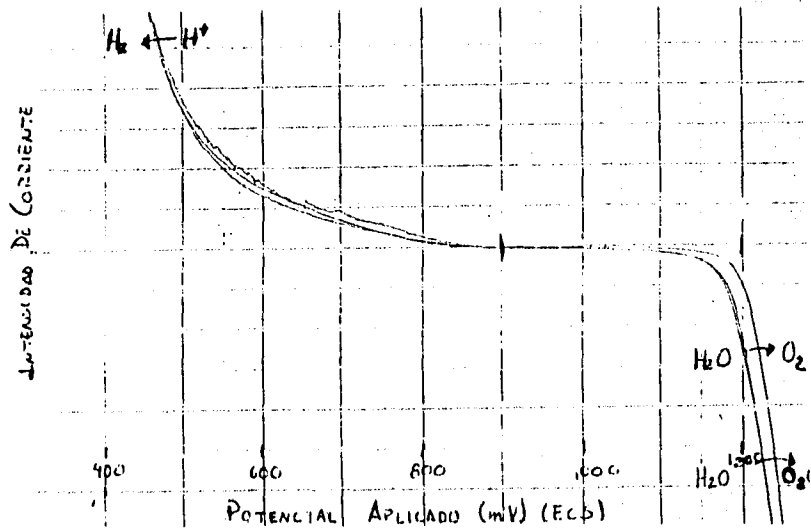
Por lo tanto, no es recomendable utilizar esta resina para extraer plata o cobre disueltos en el licor lixivante cuando la concentración de ácido es mayor al 10%.

5.1.4 ELECTRODEPOSITACION

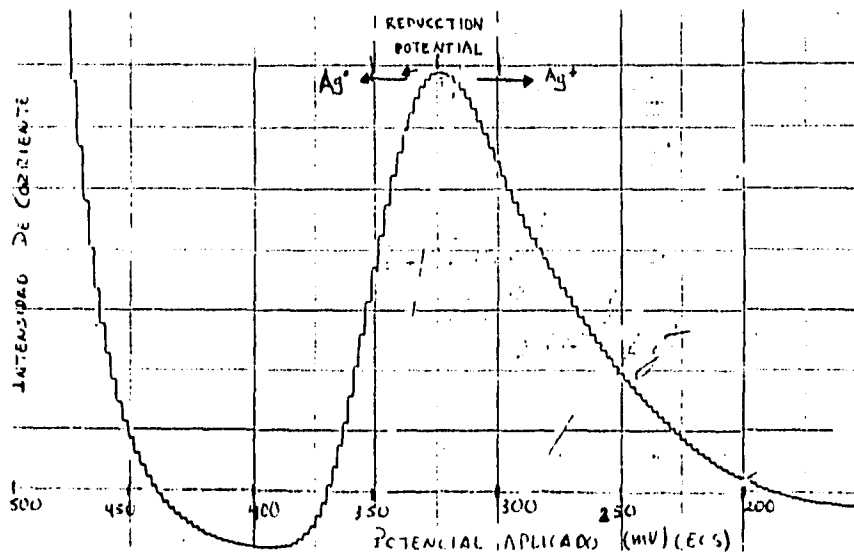
Los resultados obtenidos durante esta etapa se presentan a continuación.

5.1.4.1 Determinación del potencial de electrodeposición de plata

Los estudios de volt-amperometría usando acero inoxidable 316 como electrodo de trabajo muestran que en ácido nítrico concentrado no es posible llevar a cabo la reducción de plata ni de cobre ya que los iones hidrógeno del medio se reducen primero que los iones metálicos mencionados. Ver gráfica 3. Sin embargo, cuando se utiliza ácido nítrico diluido (10%), es posible reducir Ag^+ a Ag^0 a partir de un potencial de 320 mV (ECS) (respecto al electrodo de calomel saturado), mientras que los iones H^+ del medio lo hacen desde 430 hasta 900 mV (ECS), es decir, la Ag^0 es reducida antes que el H^+ , no ocurriendo así para el caso del Cu^{2+} , el cual permanece en la solución. Ver gráfica 4.



GRAFICA 3. Voltamperometría de plata y cobre en ácido nítrico concentrado. Electrodo de trabajo acero inoxidable 316.



GRAFICA 4. Voltamperometría de plata y cobre en ácido nítrico diluido al 10%. Electrodo de trabajo acero inoxidable 316.

Al instalar el sistema mostrado en la figura 3 y al aplicarle un potencial de 0.3 V (ECS), la intensidad de corriente fue de 17.8 mA, por lo que el tiempo teórico máximo necesario para depositar 0.1 g Ag es 1hr con 23 min. Por lo tanto, el tiempo de electrólisis seleccionado fue de 30 minutos.

Efecto del potencial.

La tabla 6 muestra los resultados de la electrólisis para la recuperación de plata estudiando el efecto del potencial aplicado con respecto al ECS.

Tabla 6. Efecto de potencial aplicado en la electrólisis

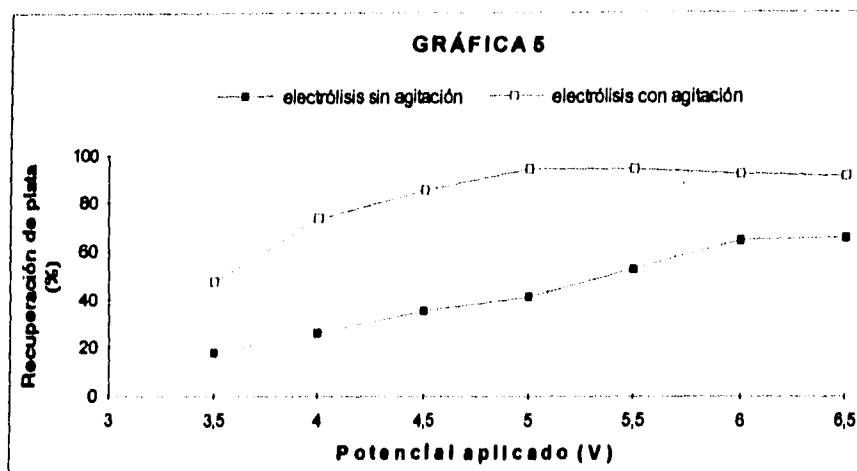
Potencial aplicado (mV)	320	400	450	500	600	700	800	900	1000
Recuperación de plata (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Estos resultados muestran que no es posible depositar plata a estos valores de potencial aplicado con respecto al ECS, por lo tanto, se procedió a realizar otro estudio de volt-amperometría cambiando el electrodo de referencia de ECS por uno de grafito.

Para la volt-amperometría usando electrodos de acero inoxidable 316, platino y grafito como electrodo de referencia, el potencial al cual comienza a reducirse la plata es 600 mV (grafito), es decir, 280 mV mayor que con respecto al ECS.

a) Efecto del potencial y de la agitación

La gráfica 5 muestra los resultados obtenidos durante el análisis de estos parámetros.



En la electrólisis sin agitación la mejor recuperación de plata (65.67%) se alcanza cuando el potencial es de 6.5 ± 0.1 V. Es obvio que esta recuperación es baja y el potencial aplicado es alto comparado con los resultados que reporta la literatura. La baja eficiencia del proceso se puede deber a la generación excesiva de burbujas en la superficie de los electrodos y polarización de los mismos, provocando que la resistencia del electrolito aumente y la conductividad del electrodo disminuya.

Cuando la electrólisis se lleva a cabo con agitación, la recuperación de plata se ve favorecida notablemente ya que se alcanza hasta un 94.11% de extracción a un potencial de 5.0 a 5.5 ± 0.1 V, es decir, cuando existe agitación en la celda, se necesita un potencial de trabajo menor que cuando no hay agitación y las recuperaciones de plata son excesivamente mayores. Cuando el potencial aplicado es mayor a 5.5 ± 0.1 V, la eficiencia o recuperación del proceso comienza a disminuir debido a las razones anteriormente explicadas.

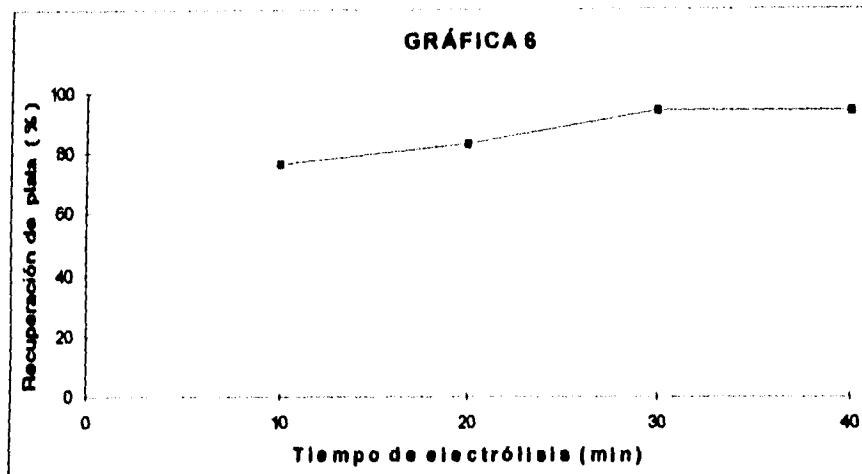
La recuperación de plata se ve favorecida cuando la electrólisis se lleva a cabo con agitación porque la velocidad de llegada de los iones Ag^+ al electrodo de trabajo (cátodo) es favorecida y la convección llega a ser más importante que la difusión.

b) Efecto de la temperatura

Al llevar a cabo la etapa anterior, el electrolito tuvo un incremento de temperatura, la cual no fue posible controlar, por lo tanto, la temperatura de trabajo de todas las electrólisis fue la que alcanzó el electrolito. Este incremento de temperatura puede deberse a: la resistencia eléctrica que presenta el electrolito es muy alta cuando se le hace pasar un potencial directo; la superficie cátodica y ánodica sean muy pequeñas o a que el potencial aplicado es muy elevado, pero con respecto a esta observación, si se disminuye el potencial de trabajo, las recuperaciones de plata también disminuirían.

c) Efecto del tiempo

La gráfica 6 muestra los resultados obtenidos en las electrólisis cuando se estudió el efecto del tiempo en la recuperación de plata. En la gráfica se observa claramente que para alcanzar una recuperación de plata del 94.11% (la máxima), es necesario que el tiempo de electrólisis sea de 30 a 40 minutos, ya que cuando los tiempos de electrólisis son inferiores las recuperaciones también son menores y con base en las Leyes de Faraday, cuando la corriente se mantiene constante, la cantidad de plata depositada en el cátodo es directamente proporcional al tiempo de electrólisis.



5.2 APLICACION DEL PROCESO AL LODO

5.2.1 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE PLATA Y COBRE EN EL LODO

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos para la concentración de plata y cobre que se tiene en el lodo. Estas concentraciones fueron determinadas mediante las técnicas de titulación potenciométrica y polarografía, respectivamente.

Tabla 7 . Concentración de plata y cobre en el lodo.

Concentración de plata (%)	8.95 ± 0.2
Concentración de cobre (%)	13.40 ± 0.1

La concentración de plata de este lodo es muy elevada en comparación con las concentraciones que se llegan a tener en un mineral, por lo tanto, vale la

pena estudiar y obtener un proceso de extracción de este metal a partir de este tipo de desecho industrial.

La técnica de titulación potenciométrica no presentó ningún tipo de problemas durante la realización experimental, ni en la evaluación de los puntos de equivalencia para cada solución, donde cada punto es el resultado principal para conocer la concentración real de plata en cada solución y por ende en el lodo, por lo tanto, esta técnica se siguió utilizando de manera satisfactoria durante todo el proceso para conocer la concentración de plata en las diferentes soluciones obtenidas en cada uno de los experimentos realizados.

5.2.2 LIXIVIACION DEL LODO CON ACIDO NITRICO

A continuación se dan los resultados experimentales obtenidos durante esta etapa de acuerdo a los parámetros experimentales estudiados.

5.2.2.1 Determinación de parámetros experimentales óptimos

a) Efecto de la agitación

Los resultados que muestran el efecto de la agitación sobre la extracción de plata son presentados en la tabla 8, donde la temperatura, el volumen de ácido y el tiempo de reacción fueron de 20 °C, 10 mL y 10 minutos, respectivamente.

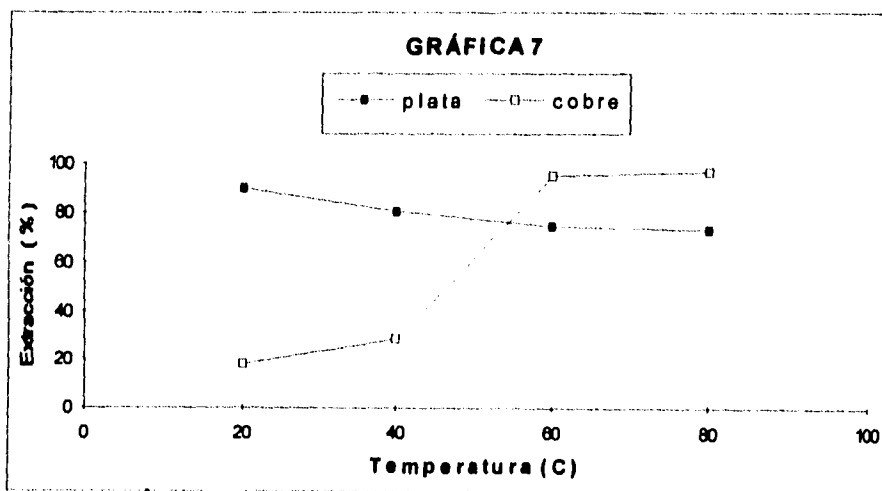
Tabla 8. Efecto de la agitación en la extracción de plata.

Sistema de agitación	Extracción de plata (%)
sin	77.33
con	89.88

Es obvio que la agitación incrementa el porcentaje de extracción de plata y de acuerdo con este resultado, se determinó que las siguientes pruebas se realizarían con agitación.

b) Efecto de la temperatura

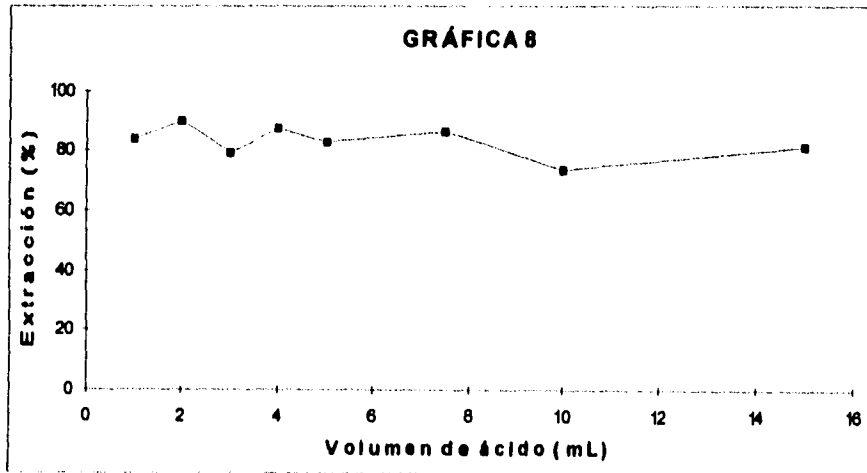
La gráfica 7 muestra los resultados obtenidos para la extracción de plata y cobre respecto a la temperatura, el volumen de ácido fue de 10 mL, con agitación y el tiempo de reacción de 10 minutos. La temperatura siempre es importante para cualquier proceso de extracción, ya que permite que el tiempo de reacción disminuya y la recuperación sea mayor, pero en nuestro caso el aumento de la temperatura no ejerce ningún efecto favorable respecto a la recuperación de plata, ya que en todos los casos en que se incrementó la temperatura, la recuperación fue menor, en cambio sí se observan efectos favorables para la recuperación de cobre, ya que aquí las recuperaciones son mayores conforme la temperatura aumenta.



La disminución en la recuperación de plata puede ser debida a que el cobre es un metal menos noble y por lo tanto, se ataca más fácil y rápidamente, además la evaporación de ácido causada por el aumento de la temperatura provoca que éste no alcance a reaccionar completamente. En cambio, a temperatura ambiente, el ácido que está en exceso es el que sirve para que la plata se siga disolviendo. Por lo tanto, la temperatura de trabajo en los siguientes experimentos es la temperatura ambiente (generalmente 20 -25 °C).

c) Efecto del volumen de ácido

Para determinar el efecto de esta variable, fue necesario seleccionar diferentes volúmenes de ácido con el fin de encontrar el volumen ideal de acuerdo a los resultados que se obtuvieron. En la gráfica 8 se presentan los resultados, donde la temperatura y el tiempo de reacción fueron de 20 °C y 10 minutos, respectivamente y con agitación.



De acuerdo con los resultados presentados en la gráfica 8, la extracción de plata se mantiene casi constante para cualquier volumen de ácido nítrico, obteniéndose la mejor de éstas cuando el 0.5 g de lodo son lixiviados con 2 mL de ácido. Esto quiere decir, que la máxima cantidad de plata recuperable del lodo por lixiviación con ácido nítrico concentrado es alrededor del 80 a 85 %. Además, debido al tipo de lixiviación utilizada (lixiviación de pulpas con agitación), es conveniente utilizar una relación de masa lodo (0.5 g) - volumen de ácido (2 mL) 1:4, ya que el gasto de lixivante no es excesivo.

5.2.2.2 Recuperación de plata por electrodeposición

Los resultados experimentales para intensidad de corriente, área catódica, densidad de corriente y tiempo teórico de trabajo fueron: 13 mA, $9.6E-4 \text{ m}^2$, 13.54 A/m^2 y 35.37 minutos, respectivamente.

La cantidad de plata depositada sobre el cátodo bajo las condiciones experimentales mencionadas en la sección 4.2.2.2, es igual a 0.0238 g Ag de un total de 0.0310 g Ag iniciales; para un tiempo de trabajo igual a 30 minutos, la cantidad teórica de plata que se debería depositar sería de 0.0261 g Ag (100% de eficiencia), por lo tanto, la eficiencia de la celda electrolítica en estas condiciones es del 91.05%.

El análisis químico de la plata electrolítica mostró que la pureza de ésta es igual al 96.5 ± 0.5 . Este valor quiere decir que la plata recuperada por este método y bajo las condiciones experimentales descritas, funciona bastante bien ya que la pureza de la plata es elevada.

5.2.2.3 Refinación

No fue posible llevar a cabo la refinación de plata ya que la cantidad que se tenía de ésta en el crisol fue muy pequeña (un botón), además, no fue posible descorificarla y por lo mismo no tenía buena fluidez para poder ser colada, y por lo tanto no se pudo granallar.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Capítulo 6. Conclusiones

6. CONCLUSIONES

Los mejores resultados de disolución de plata metálica se obtienen cuando ésta es atacada con ácido nítrico concentrado.

No es conveniente utilizar la resina de intercambio ionic R-231 ácido fuerte para extraer iones Ag^+ o Cu^{2+} disueltos en una solución cuya concentración de ácido nítrico en el licor de lixiviación es mayor al 10% en volumen.

La electrodeposición de iones Ag^+ o Cu^{2+} no se puede llevar a cabo cuando la concentración de ácido nítrico libre en el electrolito es mayor al 10% en volumen, ya que los iones H^+ se reducen antes a que los iones Ag^+ o Cu^{2+} .

Cuando la concentración de ácido nítrico libre en el electrolito es menor al 10%, es posible llevar a cabo primero la electrodeposición de plata desde un potencial de 0.6 V con respecto al electrodo de grafito.

Durante el estudio de soluciones sintéticas, la mejor recuperación de plata por electrólisis alcanza hasta un 94% de eficiencia cuando a la celda electrolítica le es aplicado: un potencial de 5.0 a 5.3 mV, con agitación magnética, tiempo de electrólisis de 30 minutos y la concentración máxima de ácido nítrico libre en el electrolito es menor al 10% en volumen.

La lixiviación del lodo con ácido nítrico concentrado presenta las mejores extracciones de plata cuando éste es lixiviado a temperatura ambiente, con 2 ml. de ácido, con agitación y un tiempo de reacción de 15 minutos.

La recuperación de plata por electrólisis del licor de lixiviación alcanza un 91% de eficiencia cuando la celda electrolítica trabaja a un potencial de 5.1 ± 0.1 V, con agitación magnética, tiempo de electrólisis de 30 minutos y la concentración máxima de ácido nítrico libre en el electrolito es de 10% en volumen.

La pureza de la plata electrolítica oscila entre $96.5\% \pm 0.5$, lo que quiere decir que la eficiencia de la celda es bastante aceptable.

La eficiencia general del proceso de recuperación de plata es del 79%, por lo que se puede considerar como un buen método de extracción.

BIBLIOGRAFIA

- [1].GILL C. B. NONFERROUS EXTRACTIVE METALLURGY. WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION. NEW YORK. 1980. 141-203.
- [2].PHELKE, ROBERT D. UNIT PROCESSES OF EXTRACTIVE METALLURGY. AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING Co. Inc. NEW YORK. 1982. 175- 190.
- [3].PARTINGTON, JAMES RIDDICK. GENERAL INORGANIC CHEMISTRY FOR UNIVERSITY STUDENTS. Mc MILLIAM AND Co. LTD. LONDON. 1958. 341-352.
- [4].F.R. MORRAL. METALURGIA GENERAL. EDITORIAL REVERTE, S.A. BARCELONA. 1982. TOMO 1. 197-201.
- [5].COTTON A. F. AND WILKINSON G, F. R. S. QUIMICA INORGANICA AVANZADA. Ed. LIMUSA. MEXICO. 1980. 1074-1082.
- [6].HOLLEMAN, A.F. TRATADO DE QUIMICA INORGANICA. Ed. PROVENZA. BARCELONA 1924. 349-356.
- [7].RANGLES, J. E. B. *J. Chem. Soc.* 802.1941.
- [8].HELMOHOLZ, L. AND LEVINE, R. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 354. 1942
- [9].DONOHUE, J. AND HELMOHOLZ, L. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 295. 1944.
- [10].BODLÄNDER,G AND STORBECK, O. *Z Anor Chem.* **31**, 458. 1902.
- [11].BAILAR, J. C. Jr. *J. CHEM. EDUCATION.* **21**, 253. 1944
- [12,13].F. STOHMANN, KERL BRUNO. GRAN ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL. FRANCISCO SEIX-EDITOR. BARCELONA. TOMO 7. PARTE 2. 419-420.
- [14].SIR EDWARD THORPE, C.B. ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL. EDITORIAL LABOR. SOCIEDAD ANONIMA. BARCELONA. VOLUMEN 6.

PARTE 2. 692-693.

[15].FRITZ ULLMANN. ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL. GUSTAVO GILI EDITOR. BARCELONA. TOMO 11. PARTE 2. 477.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

[16].HABASHI, F. PRINCIPLES OF EXTRACTIVE METALLURGY. GORDON AND BREACH. NEW YORK. 1970. VOL II.

[17].RAY H. S. AND GHOSH A. PRINCIPLES OF EXTRACTIVE METALLURGY. JOHN WILEY & SONS. NEW DEHLI.1991.

[18].LICHEUSKI, B. V. METALURGIA DE METALES NO FERROSOS. MIR MOSCU. 1983.

[19].VAN ARSDALE, G. D. HIDROMETALLURGY OF BASE METALS. Mc GRAW-HILL. BOOK Co. NEW YORK. 1953.

[20].PROGRES REPORT ON ADVANCES IN EXTRACTIVE METALLURGY REVIEWS. METAL AND MATERIALES. 1971. 151.

[21].GOLD AND SILVER CYANADATION PLANT PRACTICE MONOGRAPH. Mc QUISTON.

[22].MOODY BERNARD. COMPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY. EDWARD ARNOLD PUBLISHES LTD. LONDON. 1991. 410-417.

[23].HOLMES HARRY N. GENERAL CHEMISTRY. THE Mc MILLIAM Co. NEW YORK. 1953. 534-535.

[24].HUGHES. D.E.P. AND MALONEY, M. J. ADVANCED THEORETIICAL CHEMISTRY, CHATTO AND WINDUS. LONDON. 1964.

[25].PLETCHER DEREK AND WALSH FRANK C. INDUSTRIAL ELECTROCHEMISTRY. CHAMPMAN AND HALL. NEW YORK. 1990. 220-224.

[26].ZBIGNIEW SZCZYGIEL JORDENS AND ALEJANDRO TORRES REYEZ. METALURGIA NO FERROSA. EDITORIAL LIMUSA. MEXICO. 1984.