



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE COBRE POR  
CEMENTACION

377

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A N

*Ruth Patricia Villamil Aguilar*  
*Carmen Yolanda Ortiz Avila*



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.

CLAS. Tesis 244  
ADQ. 1977  
FECHA  
PROC. MICRO 247



011 MICA

Jurado Asignado:

Presidente	I.Q. Manuel F. Guerrero Fernández
Vocal	Q.M. Manuel Gaviño Rivera
Secretario	Q. Jorge Mencarini Peniche
1er. Suplente	I.Q. Carlos Arango Solórzano
2º. Suplente	I.Q. Rodolfo Sámano Ibañez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química  
Laboratorio de Análisis Cuantitativo.

Sustentantes:

Carmen Yolanda Ortíz Avila

Ruth Patricia Villamil Aguilar

Asesor del Tema:

Q. M. Manuel Gaviño Rivera.

A todos nuestros maestros  
agradeciendo las enseñanzas  
recibidas.

Al Prof. Q.M. Manuel Gaviño Rivera  
Director de este Trabajo.

A la U.N.A.M. y en especial a la  
Facultad de Ciencias Químicas  
con todo nuestro cariño.

## C O N T E N I D O

INTRODUCCION

CAPITULO I.- Decapado Cementación.

CAPITULO II.- Métodos Analíticos.

CAPITULO III.- Método Propuesto.

CAPITULO IV.- Datos Experimentales

CAPITULO V.- Conclusiones

CAPITULO VI.- Bibliografía.

I N T R O D U C C I O N

Con el propósito de efectuar la recuperación del cobre en las soluciones usadas en el decapado de las aleaciones de cobre, se pensó y realizó - este trabajo buscando el mejor rendimiento y la menor erogación posible, usando para esto, el método - de cementación con una concentración previa para la obtención del cobre y una posible concentración y - cristalización posterior para recuperar fierro como sulfato ferroso cristalizado comercial.

El cobre y sus aleaciones se han hecho indispensables para la vida actual, y debido a la relativa baja concentración del cobre en sus minerales, su precio ha ido en aumento, por lo cual es preciso recuperarlo en las fuentes de posible pérdida como - son las escorias, cenizas, chatarra, baños de decapado, etc.

Esta es la razón de que en el presente trabajo se propone utilizar chatarra de fierro para recuperar el cobre de las soluciones de los baños de - decapado.

CAPITULO I  
DECAPADO  
CEMENTACION

## DECAPADO

### GENERALIDADES.

El término decapado se refiere al proceso de remover los óxidos de la superficie de la pieza metálica con sustancias químicas que reaccionan con ellos para formar productos solubles. El término decapado surgió en el siglo XVIII cuando se limpiaron unas láminas de acero sumergiéndolas en baños de vinagre.

La eliminación de la capa de laminación y de los óxidos en la superficie de las piezas metálicas, es absolutamente necesaria antes de aplicar un recubrimiento de cualquier clase, o bien para continuar el proceso y se efectúa por medio de la operación llamada decapado, que puede realizarse por medio de procedimientos químicos, mecánicos y electro-líticos.

### DECAPADO MECANICO

La limpieza de las superficies de las piezas puede realizarse con cepillos de alambre, que elimina la escarilla; pero que siempre dejan residuo. Otro procedimiento mecánico consiste en eliminar la cascarilla y cualquier traza de oxidación por medio de un chorro de arena que se proyecta utilizando aire comprimido a presión.

## DECAPADO ELECTROLITICO

Puede realizarse haciendo actuar las piezas de metal como ánodos en una solución de ácido sulfúrico.

## DECAPADO QUIMICO

Es el procedimiento más empleado y la limpieza se realiza por medio de soluciones ácidas o alcalinas.

DECAPADO QUIMICO ACIDO.- Se lleva a cabo sumergiendo las piezas en ácido sulfúrico diluido, con calentamiento o con ácido clorhídrico en frío, ayudando en algunas ocasiones el desplazamiento de la cascarilla raspando la superficie de la pieza. — El tipo de solución que se usó en el presente trabajo fué de ácido sulfúrico.

Para evitar que resulte excesivamente atacado el metal, se añaden inhibidores a la solución de ácido que retardan el ataque al metal sin interferir en la eliminación de la cascarilla de óxido. Se emplean como inhibidores sustancias coloidales como la gelatina, agar-agar, taninos, y en un gran número de casos, sulfato de cobre. Sin embargo, comunmente se suelen emplear inhibidores más complejos como el di-orto-tolil-tiourea o la dihidrodiorto-toloidina. La eficiencia de los inhibidores disminuye a medida que se eleva la temperatura y son mucho más caros.

El ácido sulfúrico ha sido el medio tradicional de decapado. Las razones son tanto económicas, como la facilidad de obtener los materiales necesarios.

DECAPADO CONTINUO DE ACIDO SULFURICO.- Comunmente se realiza en cubas de decapado largas y horizontales. La velocidad de decapado depende del espesor y composición de la lámina y de su porosidad. La velocidad de ataque del ácido sulfúrico depende de la temperatura, concentración del ácido, agitación, concentración del inhibidor, etc. Se logra un aumento marcado al aumentar la temperatura; se obtiene un incremento menor aumentando la concentración del ácido.

Las velocidades de operación más comunes en líneas de decapado continuo de ácido sulfúrico son del orden de 0.900 a 1.300 m/min. Las líneas continuas de decapado constan de varios tanques, cada uno de aproximadamente 4 metros de longitud, aunados al equipo asociado necesario. Después del decapado siguen los pasos de lavado y secado.

La solución de decapado fluye en contracorriente a la dirección en que viaja la lámina a través de la línea. Los tanques individuales para decapado están conectados de tal forma que la solución de decapado puede fluir de un tanque a otro. Se añade constantemente ácido fresco al último tanque para mantener la concentración del ácido en este tanque a un máximo de 14 % de ácido sulfúrico; ya que una concentración mayor dañaría las cubas. Generalmente

se añaden inhibidores al ácido para prevenir pérdidas excesivas del metal durante el tiempo que se para la línea. Si se pudiera mantener la línea en constante circulación no sería necesaria la ayuda de los inhibidores. La concentración del ácido en el primer tanque es generalmente menor del 7 % de ácido libre cuando éste se descarga y la concentración de cobre y hierro aumenta.

DECAPADO ALCALINO.- En metales ferrosos el óxido puede removerse con soluciones alcalinas fuertes, con solución de secuestrantes; algunos de ellos como el glutamato de sodio o el ácido etilendiamino tetraacético empleados con la formulación adecuada. Las soluciones se usan en concentraciones de 120 a 300 g/l entre 70 y 90°C en períodos de 15 minutos durante varias horas. La acción es considerablemente más lenta que en el decapado ácido; son aconsejables tanto la agitación como el paso de corriente eléctrica, pudiendo trabajar como ánodo o con reversibilidad periódica de la polaridad. Pueden usarse los mismos baños para limpieza o para remover pintura.

## C E M E N T A C I O N .

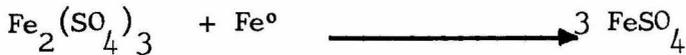
### CEMENTACION DEL COBRE .

La precipitación del cobre de varias soluciones por reemplazo con el fierro, es el método más comunmente usado para recuperar cobre. En este proceso es importante el tipo de fierro usado; el material más empleado en el presente es el fierro de desecho o chatarra, para cuya utilización se han diseñado muchos equipos para las operaciones de cementación.

A medida que aumenta el costo de la recolección y preparación de la chatarra, aumenta el costo del fierro usado como reactivo, como alternativa se considera usar otro tipo de material. La rápida precipitación del cobre que se obtiene con limadura o partículas de fierro permite suponer ventajas económicas y de proceso; si las partículas de fierro tienen un precio competitivo con la chatarra.

El cobre puede recuperarse de soluciones por cementación, como cobre metálico (precipitación). La precipitación con fierro metálico se representa en las siguientes ecuaciones:





Este método es muy usado para recuperar cobre en las aguas de mina, las cuales fluyen por gravedad a través de tanques largos llenos de chatarra de fierro. El flujo de la solución y la agitación periódica liberan el cobre precipitado y exponen la superficie del fierro.

El cobre finamente dividido se lava en tanques, se decanta y se carga para enviarlo a fusión. El cobre precipitado y cementado tiene una pureza mayor del 90 %, el residuo son oxidos de otros metales e impurezas insolubles.

Teóricamente se necesitan solo 0.398 Kg. de fierro para precipitar 0.453 Kg. de cobre; pero en la práctica este consumo frecuentemente alcanza 0.907 Kg. de fierro.

La chatarra de fierro se usa comunmente en plantas de precipitación tipo "Lauder" porque es barato. El fierro esponja producido por la reducción de minerales de fierro de alto grado con el anhídrido carbónico puede usarse en lugar de la chatarra de fierro. Aunque es más caro, es más eficiente, dada su naturaleza porosa y por el hecho de que la solución puede agitarse durante la precipitación.

## CONSIDERACIONES TEÓRICAS

Dadas las formas de los metales obtenidos por electrodeposición, se concluye que la descarga catódica de iones metálicos y la formación de cristales constituyen un solo y único proceso. Cada ión determinado se descarga en un punto que requiere el mínimo potencial de descarga; este potencial de descarga es función de la presión de disolución del metal y de la concentración efectiva de iones metálicos, por lo cual tenemos que: el potencial y la presión de disolución de un metal dado, son la resultante de:

A.- DEL POTENCIAL PRIMARIO RESPECTIVO que se define en función de la presión de disolución en un átomo no orientado.

B.- DEL POTENCIAL DE ORIENTACION que mide la disminución de la presión de disolución y el correspondiente incremento algebraico del potencial primario causado por la orientación de los átomos metálicos adyacentes. Para descargar un ión en situación del todo independiente de los otros átomos descargados antes (o sea, para formar un núcleo), se necesita un potencial más elevado que para hacerlo sobre un cristal ya existente, y de un modo análogo, es menester un potencial mayor para descargar un ión sobre un cristal pequeño que sobre uno grande.

La presión de disolución y el potencial particular de un metal varía según sea su estado de división. El crecimiento del cristal se efectúa en primer lugar con la formación de núcleos o diminutos cristales nuevos (nucleación), y un segundo, con el crecimiento de los núcleos ya existentes. Todas aquellas condiciones que aumentan la velocidad de formación de núcleos tenderá a aumentar el número de cristales, y las condiciones contrarias lo impedirán. -- El número de núcleos aumenta en proporción directa a la densidad de corriente, así como en razón inversa de la concentración de iones y sales metálicas y de la disminución de la temperatura. El número de núcleos aumenta si se añade a la solución cualquier substancia que aumente la polarización catódica. -- Las densidades de corriente aumentan y disminuyen el ión metálico efectivo (en la solución contigua al cátodo), disminuyendo la temperatura (con lo cual se reduce la convección y la difusión), añadiendo una sal con un ión común, introduciendo un agente coloidal, aumentando la viscosidad de la solución y por formación de iones complejos.

Todas estas circunstancias aumentan la diferencia de potencial catódico y el número de núcleos cristalinos. Estos factores tienden todos ellos a producir depósitos de grano fino.

La disociación, la migración iónica, la difusión y la convección, influyen completando la concentración de iones metálicos, particularmente en la superficie del cátodo.

El crecimiento de los cristales existentes puede aumentarse por la aceleración de estos factores y obstaculizarse por su retraso. La tendencia de metales, como la plata y plomo (precipitan de soluciones de nitratos), a formar cristales aislados, es, en parte, debido al cambio relativamente grande de densidad de la solución, producida por el desplazamiento del metal. La disminución de la concentración de iones del metal hace disminuir también el tamaño de los cristales.

CONCENTRACION DE IONES DEL METAL.- La concentración de iones del metal, en un electrolito, queda afectada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización (que a su vez dependerá de dicha concentración molar), por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes, o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos (los cuales, por su parte, originan iones de metal por procesos no primarios, sino secundarios). La adición de iones comunes produce solo un cambio relativamente ligero de las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones complejos estables reduce notablemente la concentración de iones de metal. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos pulverulentos, incluso con pequeños valores de densidad de corriente.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA .- Los aumentos de temperatura hacen crecer ordinariamente la conductividad del electrolito así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El aumento de temperatura

ra estimula el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos. El descenso de la resistividad del electrolito al subir la temperatura, da por resultado, un descenso de la concentración de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. Cuando la polarización varía con razón directa de la densidad de corriente, como en el aumento de la temperatura reduce esta polarización, puede resultar favorecida la formación de nódulos por el empleo de temperaturas más altas. Toda vez que pueda adoptarse una densidad de corriente más elevada para el mismo valor de la polarización. La evolución del hidrógeno y la precipitación de óxidos disminuyen al reducirse la polarización, y disminuye también su influencia en el carácter del depósito. Los metales básicos con elevada sobretensión de hidrógeno, como el zinc, actúan de un modo opuesto. El aumento de temperatura es causa del desprendimiento de hidrógeno y precipitación de sales contaminadoras. Ambos factores afectan en forma nociva la naturaleza del depósito.

**CONDUCTIVIDAD.**- A muchos baños se les agregan sales, ácidos o bases para que disminuya la resistencia del electrolito, con ello disminuye la caída de la tensión en el propio electrolito, para la misma densidad de corriente; pero es imposible variar la conductividad de una solución, sin alterar alguna de sus otras propiedades, como la concentración de iones del metal.

La adición de ácido sulfúrico a una solución de sulfato de cobre aumenta la conductividad; pero el efecto del ión común reduce la concentración

de iones cúpricos. Como el aumento de la conductividad producido por el ácido sulfúrico es mucho mayor que el descenso de concentración de iones del metal, se ve que el mejor resultado es a la menor resistencia.

**PODER DISTRIBUIDOR.**— Puede definirse como la propiedad de disolución en virtud de la cual se obtiene una distribución relativamente uniforme del metal en un cátodo de forma irregular. Puede definirse también, como el cambio en la distribución momentánea del metal con respecto a la que corresponde a la corriente primaria; dicho poder depende de la velocidad de variación de potencial anódico y del rendimiento catódico a diversas densidades del corriente.

**CONCENTRACION DE IONES DEL METAL.**— La concentración de iones del metal, en un electrolito, se efectúa por la concentración molar de las sales, en su grado de ionización, por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes o de elementos constitutivos del baño que puedan originar complejos.

La adición de iones comunes solo produce un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales añadidas.

**DISOLUCION DEL METAL ANODICO.**— La disolución anódica de un metal en un electrolito de sus propios iones ocurre con carácter casi irreversible

al desarrollarse cierta polarización de concentración de las películas adyacentes al ánodo.

FORMACION DE LA PELICULA ANODICA.- Si los iones del metal pasan al electrolito que contenga aniones que se precipiten para formar sustancias insolubles o ligeramente solubles, puede formarse en el ánodo una película o un recubrimiento.

Sin embargo, si el electrolito contiene elementos que disuelvan los materiales que ordinariamente son insolubles, continuará la disolución del ánodo.

La disolución anódica del metal se modifica por la formación de películas, como consecuencia de la resistencia eléctrica, de la porosidad y de las condiciones físicas de la película.

El recubrimiento disminuye el área de la superficie eficaz del electrodo y aumenta el valor de la densidad de corriente en la superficie restante.

CONDICIONES DE CEMENTACION.- Si la acidez es suficientemente alta, decrece el consumo de hierro; si la acidez es muy baja, la precipitación del cobre baja apreciablemente y su grado también. La velocidad del flujo es muy importante; si es muy lenta, la recuperación es pobre y el grado es bajo.

- a) La precipitación del cobre con hierro aumenta con la velocidad de agitación -

de la solución y alcanza un valor estable a velocidades altas de agitación.

- b) El cobre precipitado se adhiere al fierro como una capa de partículas a bajas velocidades; forma cintas brillantes a velocidades medias y como un polvo fino a altas velocidades.
  
- c) El cobre precipitado se adhiere más — fuertemente al fierro según aumenta la cantidad de impurezas en éste. Las — partículas grandes de fierro fundido, — de alto contenido de impurezas, producen cobre adherido fuertemente, por lo que es necesario emplear aditamentos — mecánicos para separarlos .

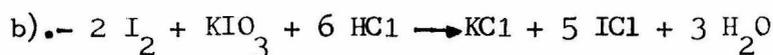
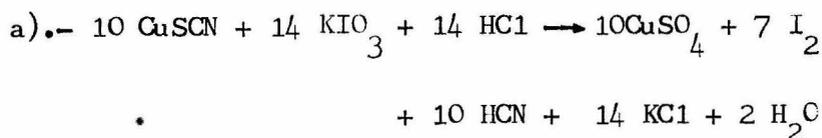
## CAPITULO II

## METODOS ANALITICOS

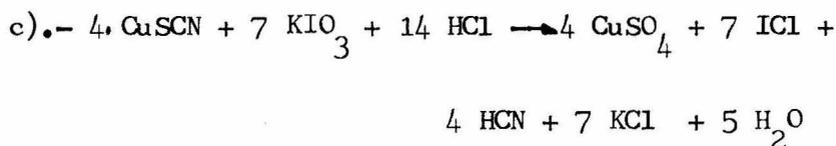
A continuación se describen algunos métodos analíticos usuales para determinar cobre, hierro y sulfatos, tanto en solución como en producto obtenido o recuperado; se han seleccionado éstos entre los muchos que se usan en laboratorios e industrias, dado que son los de más fácil realización tanto por el tipo de reactivos usados, como por la operatoria seguida para efectuarlos, además de cumplir con los requerimientos necesarios de precisión y exactitud al nivel laboratorio, donde se desarrolló el presente trabajo.

DETERMINACION DE COBRE CON YODATO DE POTASIO: Andrew ha demostrado que algunas substancias capaces de reducir yodatos tales como los yoduros, arsenitos y antimonitos, pueden ser titulados en forma bastante exacta, con yodato de potasio, con la ventaja de que cuando el agente reductor se encuentra en exceso, se forma yodo libre el cual se oxida cuantitativamente con más yodato. Las soluciones de cobre se precipitan cuantitativamente con tiocianato de potasio y ácido sulfúrico como tiocianato cuproso y el cobre puede titularse con yodato de potasio. La reacción parte del estado en que el yodo se encuentra libre, pero el yodo se oxida completa-

mente a cloruro de yodo con las adiciones de más yo dato:



y la reacción completa es:



La solución de yodato de potasio es muy estable y puede ser preservada por años si se protege de la evaporación. La solución estandar usada puede prepararse pesando una cantidad conocida de la sal pura y llevándola a un volumen conocido. Una concentración conveniente es de 0.2 ó 0.1 M.

TECNICA.- Se colocan 5 g de la muestra en un matraz de 200 ml, se añaden de 6 a 10 ml de ácido nítrico concentrado y se hierve ligeramente, de preferencia directo a la flama, manteniendo el matraz en constante movimiento y con una inclinación de 45° aproximadamente mientras se remueve la mayor parte del ácido. Si esto no descompone totalmente la muestra, añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y-

continuar la ebullición hasta que el volumen del líquido sea de aproximadamente 2 ml. Añadir lenta y cuidadosamente, después de haber enfriado un poco, 12 ml de ácido sulfúrico concentrado, y continuar la ebullición mientras los humos del  $\text{SO}_3$  sigan saliendo abundantemente. Dejar enfriar y añadir 25 ml de agua fría, calentar a ebullición y mantenerlo caliente hasta que los sulfatos solubles se hayan disuelto. Filtrar y lavar el matraz y el filtro con agua fría. Neutralizar el filtrado con hidróxido de amonio y añadir de 10 a 15 ml de solución saturada de dióxido de azufre. Calentar a ebullición y añadir de 5 a 10 ml de solución de tiocianato de amonio al 10 % de acuerdo a la cantidad de cobre presente. Agitar fuertemente, dejar asentar el precipitado de 5 a 10 min, filtrar y lavar con agua caliente hasta que el exceso de tiocianato de amonio se haya removido completamente.

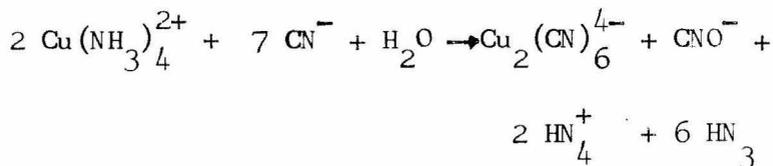
Poner el papel filtro con su contenido en un matraz con tapón de 250 ml. Añadir 5 ml de cloroformo, 20 ml de agua y 30 ml de ácido clorhídrico concentrado (los dos últimos líquidos pueden ser mezclados previamente). Agregar la solución estándar de yodato de potasio colocando el tapón y agitando vigorosamente entre adiciones. En la fase orgánica aparece un color violeta que primero se intensifica y después disminuye hasta desaparecer. La rapidez con que el yodato de potasio deben ser añadido depende de los cambios de color de la fase orgánica.

Para hacer otra titulación no es necesario lavar el matraz o desechar el cloroformo. Se tiran las  $\frac{2}{3}$  o las  $\frac{3}{4}$  partes del líquido, para remover la mayor parte del papel, el cual interfiere en el -

asentamiento del cloroformo después de agitar, se — añade suficiente ácido diluído para completar 50 ml— aproximadamente y se procede como antes. En este — caso, estando presente monocluro de yodo desde el— principio, el cloroformo se colorea fuertemente con el yodo tan pronto como el tiocianato cuproso se aña de, pero esto no produce diferencias en los resulta— dos de la titulación.

#### DETERMINACION DE COBRE CON CIANURO DE POTA

SIO PRINCIPIO: Si una solución amoniacal — de una sal cúprica se trata con cianuro de potasio,— el intenso color azul va desapareciendo gradualmente. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

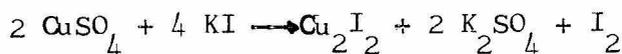


La temperatura de la solución, la concen— tración del hidróxido de amonio y la cantidad de sa— les de amonio presentes, afectan la reacción, de tal forma que, una cantidad dada de cobre no siempre — reacciona con la misma cantidad de cianuro de pota— sio. Por lo tanto, la solución de cianuro de pota— sio debe ser estandarizada bajo las mismas condicio— nes a que se lleva a cabo el análisis.

ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION DE CIANURO-DE POTASIO.- Disolver 20g de cianuro de potasio puro en un litro de agua. Pesar 0.2g de cobre puro, colocarlos en un enlenmeyer de 200 ml y disolverlos en 6 ml de ácido nítrico concentrado. Ya que el cobre está disuelto, añadir 25 ml de agua y 5 ml de agua de bromo. Hervir para expulsar el exceso de bromo.- Añadir 50 ml de agua y 10 ml de hidróxico de amonio concentrado, enfriar a temperatura ambiente colocando el matraz en agua fría y añadir la solución de cianuro de potasio por medio de una bureta. Cuando la solución haya adquirido una coloración azul pálido, diluir a 150 ml aproximadamente y continuar añadiendo el cianuro de potasio hasta que la solución se decolore. La cantidad de cobre pesada dividida entre los mililitros de cianuro de potasio utilizados nos da el título de la solución.

DETERMINACION DE COBRE CON YODURO DE POTASIO: El método se basa en que al tratar las sales cúpricas con yoduro de potasio se libera yodo y el yoduro cuproso formado es insoluble en ácido acético diluído.

Reacciones:



6



El yodo liberado se titula con tiosulfato de sodio valorado.

Este método es bastante preciso. Pocos metales interfieren: bismuto, selenio, arsénico trivalente, antimonio ó fierro; plomo, mercurio y plata aumentan el consumo de yodo.

VALORACION DE LA SOLUCION DE TIOSULFATO DE SODIO.- Una solución 0.1 N contiene 24.82 g/litro de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . De acuerdo a la reacción, 1 ml de esta solución equivale a 0.006357 g de cobre.

Si se desea que en la solución un ml equivalga a 0.001g. de cobre, se necesitan disolver 3.92 g/litro ( $248.2 \div 63.57$ ).

Si se van a tomar 0.5g de muestra, es conveniente preparar la solución de tal forma que 1 ml equivalga a 1% de cobre, es decir, que 1 ml equivalga a 0.005g de cobre; para esta solución se necesita 19.6 g/litro ( $3.95 \times 5$ ).

La adición de 2 a 4g de sosa por litro, ayudan a preservar la solución.

VALORACION: METODO DE COBRE.- Pesar de 0.2 a 0.25 g. de cobre puro (electrolítico). Disolver en 5 ml de ácido nítrico, hervir hasta expulsión de humos cafes, diluir a 50 ml aproximadamente, añadir --

hidróxido de amonio en exceso (de 10 a 12 ml son generalmente suficientes), hervir hasta que el olor del hidróxido de amonio desaparezca y añadir 5 ml de ácido acético glacial, o el necesario para hacerla solución ácida (al tornasol) y volver a hervir aproximadamente 1 min; enfriar y añadir a la solución fría 6 ml de yoduro de potasio al 50 % ó aproximadamente de 3 a 4 g de yoduro de potasio sólido y titular con la solución de tiosulfato de sodio. El yodo que se libera colorea la solución de café; con el tiosulfato el color pierde intensidad y cuando el color ha cambiado a amarillo, añadir solución de almidón y continuar la titulación con el tiosulfato hasta que desaparezca el color azul con la adición de una gota.

#### PROCEDIMIENTO:

1 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1N = 0.00636g de Cu

Se pesa muestra suficiente (de 0.5 a 0.25g de cobre), se pasa a un matraz de 250 ml conteniendo 7 ml de ácido clorhídrico y se calienta; se añaden 10 ml de ácido nítrico, se calienta suavemente hasta disolución completa del metal. Después se agregan 7 ml de ácido sulfúrico y se calienta hasta que aparecen los vapores blancos de  $\text{SO}_3$ , se enfría y se añaden 30 ml de agua. Se calienta hasta que se disuelvan las sales solubles, se enfría y se le agregan 4g de granalla de zinc. Se agita de 5 a 10 min y se calienta hasta que se termina el zinc, se añaden 25 ml de agua saturada de ácido sulfhídrico, se filtra y se lava el residuo con solución diluída de ácido sulfuroso, hasta que se elimina todo el fierro. Todo el cobre se pasa a un matraz con la mayor canti

dad de agua posible.

A este cobre se le añade 7 ml de ácido nítrico, se calienta hasta disolver el cobre y se sigue calentando hasta expeler los óxidos de nitrógeno. Vaciar la solución caliente a un filtro, lavar el papel con algunos mililitros de agua de bromo y finalmente lavar tanto el matraz como el papel con agua caliente. Se hierve el filtrado hasta eliminar todo el bromo, se enfría y se añade hidróxido de amonio hasta que la solución se torna azul, evitando un exceso. Se acidifica con ácido acético, agregando de 3 a 4 ml de ácido al 80 % y se enfría a temperatura ambiente.

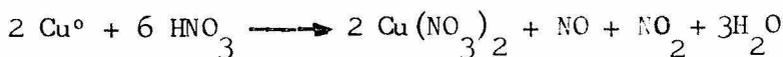
Se agrega de 3 a 5g de yoduro de potasio disueltos en un poco de agua, se agita bien y se titula inmediatamente con solución standard de tiosulfato de sodio. Cuando el tinte café está a punto de desaparecer, se añaden 5 ml de solución de almidón, y se continúa la titulación hasta que una sola gota cambie el color de azul a blanco.

La modificación de Low a este método, consiste en agregar aproximadamente un gramo de nitrato de plata cuando se tienen cantidades considerables de yoduro cuproso para que el punto final de la titulación se vuelva más claro, ya que el color amarillento del yoduro de plata neutraliza el tinte púrpura del yoduro cuproso.

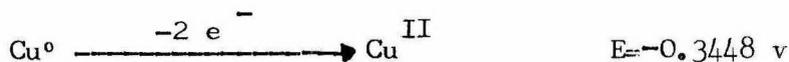
**DETERMINACION ELECTROLITICA DE COBRE.** Se pesan 1.00g de muestra lavada y seca (este lavado debe hacerse en un solvente adecuado como acetona, tricloro-etileno, etc, para eliminar todas las materias orgánicas que puedan contaminar la muestra).

Se pasa la muestra a un vaso de precipitados y, cubriéndolo parcialmente con un vidrio de reloj se le adionan 20 ml de ácido nítrico 1:1. Se ---cubre completamente y se deja en reposo hasta que la reacción deje de ser violenta; se pasa a la parrilla y se mantiene en ebullición hasta la eliminación completa de los óxidos de nitrógeno (vapores café-rojizo). Se enfría a temperatura ambiente, se lavan el vidrío de reloj y las paredes del vaso con agua destilada y se diluye a un volumen aproximado de 200 ml. Se agrega 1 ml de ácido clhídrico 0.1N, y se coloca en la celda electrolítica (cuyos electrodos han sido previamente tarados), por 60 min y con una intensidad de corriente de 2 amp., cubriendo el vaso. Después de este tiempo se lava el vidrio de reloj y se ---aumenta el nivel del electrolito para comprobar la ---deposición completa. Cuando el depósito es completo, se sacan los electrodos de la solución sin cortar la corriente y se lavan con agua sobre el vaso. Se quitan del aparato y se lavan nuevamente con agua y acetona, para eliminar los residuos de ácido. Se secan en la estufa a 100-110, durante 3 a 5 min., se enfrían y se pesan.

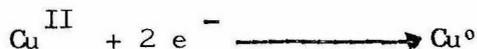
Reacción de disolución:



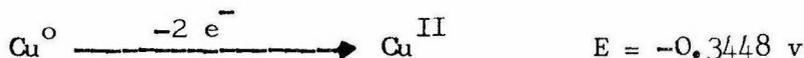
Semireacción:



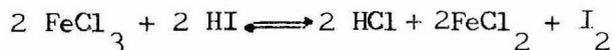
Reacción Catódica:



Semireacción:



DETERMINACION YODOMETRICA DE FIERRO.- Este método que fué propuesto por Mohr se basa en la siguiente reacción:



Como la reacción es reversible, es necesario tener un exceso de ácido yodhídrico presente para que ésta se lleve a cabo cuantitativamente de izquierda a derecha.

Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de aire, una pequeña cantidad del ácido yodhídrico se oxida por efecto del aire, pero con este —

procedimiento el error es minimizado por el hecho de que la reducción del hierro no es completa. Si existe ácido sulfúrico presente, se requieren altas concentraciones de ácido y de yodo, siendo el punto final menos estable.

PROCEDIMIENTO.- En un erlenmeyer que contiene de 0.1 a 0.15g de hierro y de 0.25 a 25 miliequivalentes de ácido yodhídrico, se añaden 30 ml de solución de cloruro férrico; se agregan 3g de yoduro de potasio sólido, se tapa el matraz y se deja reposar por 5 min. Se diluye aproximadamente a 100 ml y se titula con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio. Cerca del punto final se agrega solución de almidón para apreciar mejor el vire.

$$11. \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad 0.1\text{N} = \frac{\text{Fe}}{10} = 5.584\text{g de Fe}$$

DETERMINACION DE FIERRO POR CERIMETRIA. -  
 Disolver de 0.25 a 0.30g de nuestra calentándola cu  
idadosamente con 20 ml de ácido clorhídrico concentrado. Hacer la reducción con cloruro estanoso y despu  
és tratarlo con cloruro mercúrico. Añadir 10 ml de ácido fosfórico y 0.3 ml de solución indicadora - de difenilamina-sulfonato de sodio 0.01 M. Titular - con solución de sulfato cérico.

El sulfato cérico puede usarse para muchas otras determinaciones. Oxida el peróxido de hidrógeno, ácido nitroso, hidrazina, hidroxilamina, ácido -

hidrazoico, ácido tartárico, ácido oxálico, antraceno, tiosulfato de sodio, ácido sulfhídrico y ácido hipofosforso, así como a otras sustancias. Algunas de estas reacciones pueden ser utilizadas para varias titulaciones. Por ejemplo, la oxidación del ión oxalato puede utilizarse no solo para la estandarización de la solución cérica sino también para ladeterminación de cationes tales como calcio, estroncio y plomo, los cuales forman oxalatos insolubles. Todos los precipitados filtrados dan ácido oxálico cuando se ponen a digestión con ácido diluido y el ácido oxálico puede ser titulado con sulfato cérico.

**DETERMINACION DE FIERRO FERRICO POR REDUCION CON CLORURO ESTANOSO.**— Todos los métodos yodométricos en los cuales la reacción se lleva a cabo con yoduro de potasio y ácido, son métodos de reducción.

En todos estos métodos de reducción, excepto en yodometría, es necesario reducir el hierro a la forma ferrosa antes de ser determinado volumétricamente. En este método el hierro en la forma férrica puede ser determinado con exactitud y rapidez.

La solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro férrico se titula en caliente con cloruro estanoso hasta que la solución es incolora.

La reacción muestra como la sal férrica se reduce a sal ferrosa:



Como el punto final no es fácil de determinar debido a que la última parte de fierro se reduce muy lentamente, la titulación se hace por retroceso utilizando solución de yodo para titular el exceso de cloruro estanoso.

#### Soluciones requeridas:

- a.- Solución de cloruro férrico que contenga una cantidad conocida de fierro; Disolver exactamente 10.03g de fierro puro en 150 ml de ácido clorhídrico concentrado en un matraz de cuello largo colocado con cierta inclinación; oxidar el fierro con clorato de potasio y poner a ebullición hasta expulsión del exceso de cloro. Pasar la solución de cloruro férrico a un matraz de un litro y aforar con agua. 50 ml de esta solución contienen 0.5g de fierro puro.
- b.- Solución de cloruro estanoso; Calentar 25g de estaño en un disco de porcelana cubierto durante 2 hrs en baño de agua con 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y algunas gotas de ácido cloroplático para formar un par Pt-Sn que ayuda a disolver el estaño. Añadir 150 ml más de ácido clorhídrico y un volumen igual de agua, filtrar y llevar a un litro.

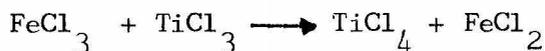
c.- Solución de yodo; Debe ser aproximadamente 0.1 - normal.

ESTANDARIZACION DE LAS SOLUCIONES.- Primero titular las soluciones de cloruro estanoso y yodo una con otra. Medir 2 ml de esta solución con una pipeta, diluir a 60 ml aproximadamente, añadir solución de almidón y titular la mezcla con yodo hasta - obtener coloración azul.

Después, titular 50 ml de la solución de cloruro férrico con solución de cloruro estanoso.

DETERMINACION DE FIERRO FERRICO CON TRICLORURO DE TITANIO.-

PRINCIPIO: Si una solución ácida de una - sal férrica se trata con tricloruro de titanio, el - fierro se reduce inmediatamente a la forma ferrosa:



PREPARACION DE LA SOLUCION DE TRICLORURO DE TITANIO.- La solución concentrada de tricloruro de titanio se prepara por electrólisis del tetracloruro de titanio, pero ahora puede ser obtenida fácilmente en el mercado.

ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION DE TRICLORURO DE TITANIO.- Preparar una solución de cloruro férrico de concentración conocida y tomar 50 ml. Colocarlos en un vaso, añadir lentamente el tricloruro de titanio con agitación constante y con atmósfera protectora de  $\text{CO}_2$ . Cuando la solución está casi decolorada, añadir una gota de solución de tiocianato de potasio y continuar la adición del tricloruro de titanio hasta que desaparezca el color rojo.

DETERMINACION DE FIERRO CON DICROMATO DE POTASIO.-

PREPARACION DEL DICROMATO DE POTASIO: Se pesan 4.903g de dicromato de potasio seco y puro, se disuelven en agua y se diluye exactamente a un litro.

TITULACION DEL FIERRO FERROSO: Si se titula el hierro ferroso en presencia de los ácidos sulfúrico ó clorhídrico, se usa como indicador alguno de los tres compuestos de la difenilamina; el viraje no es neto y se produce demasiado pronto, por que el indicador se oxida parcialmente antes de que se alcance el punto final. Sin embargo, si se agrega ácido fosfórico a la solución se produce un viraje neto en el punto de equivalencia. El ácido fosfórico disminuye el potencial de oxidación del sistema hierro férrico-ferroso formando un complejo con las iones férricos, lo cual explica su efecto beneficioso cuando se usan estos indicadores. También se puede obtener el punto final neto con 5, 6 dimetil-

1,10 fenantrolina en medio ácido con ácido sulfúrico 2 M.

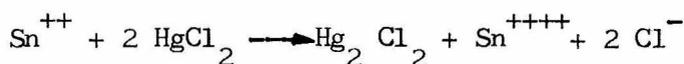
#### REDUCCION DEL FIERRO FERRICO A FERROSO.- -

El Hierro se encuentra muy frecuentemente en forma de hierro férrico ó como una mezcla de hierro férrico y hierro ferroso. Si todo el hierro se debe determinar oxidimétricamente, el hierro férrico debe reducirse primero cuantitativamente a la forma ferrosa. Luego se debe eliminar el exceso de agente reductor, ó se inactiva antes de la titulación. Para la reducción del hierro férrico existen un cierto número de substancias convenientes:

- 1.- Acido sulfhídrico y ácido sulfuroso, cuyo exceso se puede eliminar por ebullición, con protección de la solución de hierro ferroso contra la oxidación del aire.
- 2.- Hidrógeno con negro de platino o tela de platino como catalizador. Este método difícilmente se aplica.
- 3.- Los metales como zinc, cadmio, aluminio, y otros, reducen cuantitativamente el hierro férrico al estado ferroso:



4.- La solución de cloruro estanoso, que reduce rápidamente al hierro férrico y cuyo exceso se puede destruir por oxidación a la forma estánica con el cloruro mercuríco.



DETERMINACION DE FIERRO CON PERMANGANATO DE POTASIO.- La titulación del hierro ferroso con permanganato de potasio es muy sencilla. La solución se acidifica con ácido sulfúrico y se titula directamente hasta el punto final. Aquí, el viraje es algo más neto si se agrega ácido fosfórico al 85%. Este último forma un complejo incoloro con el hierro férrico y por lo tanto el viraje se produce del incoloro al rosado, mientras que el cambio es del amarillo al rosado en ausencia del ácido fosfórico. El ácido fluorhídrico produce el mismo efecto que el ácido fosfórico; sin embargo, ataca la pared del matraz y por lo tanto no se usa a menos de que se requiera su presencia. En este caso se debe hacer la titulación en ausencia de aire, puesto que el ácido fluorhídrico acelera la oxidación del hierro ferroso por el oxígeno. Los cloruros interfieren en la titulación del hierro. La reacción entre el hierro ferroso y el permanganato induce la oxidación del ácido clorhídrico a ácido hipocloroso o a cloro. Por lo tanto se encuentran resultados altos en presencia de cloruros y el punto final no es permanente. La -

presencia de una sal manganosa hace prácticamente inocuo al cloruro, se agrega en forma de la llamada solución de Zimmermann-Reinhardt y con una titulación lenta.

Procedimiento:

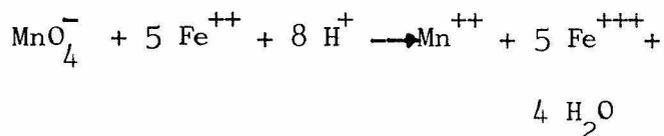
1 ml de  $\text{KMnO}_4$  0.1 N correspondè a:

0.005585g de Fe

0.007185g de FeO

0.007985g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

En esta determinación el fierro se oxida de la forma ferrosa a la férrica:



A cada 100 ml de solución de sal ferrosa se le añaden 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y un volumen de aproximadamente 400 ml se titula en frío con permanganato de potasio, hasta que se obtiene un tinte rosa permanente.

La determinación de resultados muy exactos y es sin lugar a dudas uno de los mejores métodos para determinar hierro. Como cualquier otro procedimiento de titular hierro con una solución oxidante, depende de la reducción preliminar de todos los iones férricos al estado ferroso.

DETERMINACION FOTOMETRICA DE FIERRO.- El tiocianato es muy usado para determinar hierro aunque hay otros reactivos que pueden dar mejores resultados; ya que sus limitaciones no son muy serias, se aplica en análisis porque el reactivo es barato y puede usarse en medio fuertemente ácido, además de que el procedimiento es simple y rápido.

Puede formarse más de un producto cuando reacciona el tiocianato con el hierro; dependiendo de la concentración de tiocianato pueden obtenerse una serie de complejos representados por  $(\text{Fe}(\text{CNS})_n)^{3-n+}$  donde  $n = 1 \dots 6$

A concentraciones bajas de tiocianato la especie colorida predominante es  $(\text{Fe}(\text{CNS}))^{2+}$ ; a 0.1 M el producto principal es  $(\text{Fe}(\text{CNS})_2)^+$ ; a alrededor de 0.2 M predomina el complejo con carga negativa. El color de todos estos complejos es rojo y no hay mucha diferencia en el matiz, aunque hay un cambio en la absorción máxima a más alta a medida que aumenta la concentración de tiocianato:



La intensidad del color de la solución de fierro-tiocianato depende de un número de factores - tales como el exceso de tiocianato, la clase de ácido presente y el tiempo de permanencia. Es aconsejable un exceso relativamente grande de tiocianato no solo por el aumento de sensibilidad al aumentar la concentración de tiocianato, sino porque la intensidad del color se mantiene más constante aunque varíe la acidez. Además, la alta concentración de tiocianato reduce errores causados por los complejos cloro, fosfato y otros iones con fierro que se forman en solución ácida. La concentración final de tiocianato más aconsejable es de 0.3 M generalmente. Debe cuidarse de tener la misma concentración de tiocianato - en la muestra desconocida y en los estándares porque una diferencia relativamente pequeña conduce un cambio mediano en la intensidad del color.

Algunos metales como el cadmio y mercurio que forman complejos con el tiocianato, decoloran al complejo de fierro, y el efecto solo puede superarse parcialmente añadiendo más tiocianato cuando estos metales se encuentran presentes en cantidades apreciables.

La acidez puede tener poca importancia en la determinación del color cuando el ácido está en cantidad suficiente para prevenir alguna hidrólisis del fierro, ya que el ácido no forma complejo con el ión férrico; de tal manera, que cuando se usa ácido nítrico para acidificar, la intensidad del color es virtualmente constante en el rango de 0.05 a 0.8 N. - Con ácido clorhídrico la intensidad es un poco más baja a 1 N que a 0.1 N cuando la solución es 0.3 M de tiocianato.

En ácido clorhídrico 0.1 N el color es igual que con ácido nítrico. El ácido sulfúrico reduce la intensidad del color de acuerdo con lo esperado. Para prevenir errores debe tenerse la misma cantidad de ácido sulfúrico en la muestra que en los estándares.

#### REACTIVOS:

- 1.- Tiocianato de potasio 1.5 M (u otra concentración más conveniente).
- 2.- Acido clorhídrico ó nítrico.

SOLUCION ESTANDARD DE FIERRO: 0.100 mg de fierro/ml.- Disolver 0.1000 g de fierro electrolítico ó alambre de fierro para estandarizar en 50 ml de ácido nítrico 1:3, hervir hasta eliminación de los óxidos de nitrógeno, diluir a un litro con agua libre de fierro. Si se desean soluciones más diluidas, puede partirse de esta solución diluyendo con ácido nítrico 0.2 N.

PROCEDIMIENTO: La solución de la muestra debe contener más de 10 ppm de fierro (III) después de la dilución final al volumen para la celda de 1 cm, si se usa fotocolorímetro fotoeléctrico, y más de 20 ppm de fierro si se usa colorímetro Duboscq. La acidez puede variar de 0.05 a 1 N para ácido nítrico ó clorhídrico.

Añadir suficiente tiocianato medido para tener la concentración final de cerca de 0.3 M, diluir con agua y determinar la transmitancia de la mezcla. Usar un filtro que tenga su máxima transmitancia cerca de  $480 \text{ m}\mu$

La solución estándar de fierro usada en la construcción de la curva de referencia debe de contener aproximadamente la misma cantidad y especie de ácido que la muestra, especialmente si se usó ácido clorhídrico para acidificar. La concentración de tiocianato debe ser la misma en el estándar que en la muestra y la temperatura mantenerse lo más constante posible.

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE SULFATOS (COMO  $\text{SO}_4^{=}$ ) EN SOLUCION.- Pasar la muestra a un vaso de 400 ml y añadir 5 ml de ácido clorhídrico diluido; calentar a ebullición y agregar gota a gota solución de cloruro de bario al 10 % hasta precipitación completa; dejar en reposo por 3 horas. Filtrar y lavar con agua caliente, secar y pesar el sulfato de bario. Calcular el  $\text{SO}_4^{=}$ .

$$g\text{BaSO}_4 \times 0.3430 = g\text{SO}_4^{=}$$

$$g/1 \text{SO}_4^{=} = \frac{\text{Peso Precipitado } (\text{BaSO}_4) \times \text{FG } \left( \frac{\text{SO}_4^{=}}{\text{BaSO}_4} \right) \times 1000}{\text{Vol. Muestra}}$$

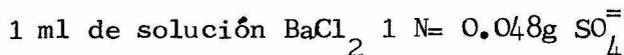
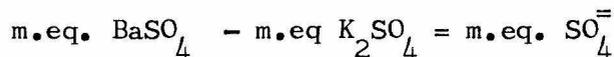
#### DETERMINACION COMPLEJOMETRICA DE SULFATOS.

A 15 ml de la muestra se le añaden 25 ml de alcohol etílico, hervir a ebullición, agregar solución de acetato de plomo (10 ml) y dejar en digestión por 3 horas. Filtrar en papel y lavar el precipitado con 15 ml de alcohol etílico al 25 %. Pasar el precipitado de sulfato de plomo a un matraz y añadir 20 ml de EDTA 0.1 M., 10 ml de hidróxido de amonio concentrado, 2 ml de solución Buffer de hidróxido de amonio-cloruro de amonio y mezclar. Cuando la disolución del precipitado es completa, agregar eriocromo negro T y titular con solución de cloruro de zinc 0.1 M, al vire del indicador.

$$(\text{ml de EDTA} - \text{ml ZnCl}_2) \times 0.0096 = \text{SO}_4^{=} \text{ en 15 ml de solución.}$$

#### DETERMINACION VOLUMETRICA DE SULFATOS.-

La solución de sulfatos se pone en un matraz erlenmeyer de tapón esmerilado; se adiciona 1g de cloruro de bario, 10 gotas de indicador (0.015g de rodizonato de sodio en 5 ml de agua, preparado antes de la titulación), 2 ml de alcohol y un volumen conocido y en exceso de solución de cloruro de bario 0.2 N (cerrando el matraz con el tapón, se agita la mezcla con fuerza); así habrá precipitado todo el sulfato como sulfato de bario, quedando un exceso de cloruro de bario, el cual se titula con solución de sulfato de potasio 0.2 N, agitando fuertemente, hasta decoloración de la solución.



Una vez estudiados los métodos descritos se seleccionaron cinco para las determinaciones requeridas para el presente trabajo.

El cobre en solución de las tinas de decapado original y a lo largo de todo el proceso se determinó por el método yodométrico (LOW) por la rapidez de la determinación y aprovechando que el cobre se encuentra disuelto en forma de sulfato de cobre.

El cobre recuperado se analizó por el método electrolítico, dado que se considera que es el más exacto.

El fierro, en la solución de las tinas, se cuantó permanganimétricamente por la rapidez y facilidad del método.

El fierro residual incluido en el cobre cementado se determinó fotocolorimétricamente, inmediatamente después de efectuar la electrólisis del cobre, sobre el electrolito resultante.

Los sulfatos se determinaron gravimétricamente con cloruro de bario por ser el método más con fiable.

C A P I T U L O   I I I

M E T O D O   P R O P U E S T O

## METODO PROPUESTO

El presente trabajo es la proposición de un método para recuperar cobre de la solución de decapado de las aleaciones de cobre, por medio de cementación con chatarra de hierro. A continuación se presenta un diagrama ilustrativo del proceso.

El tratamiento se inicia con la homogenización, muestreo y análisis, de la solución proveniente de las tinajas de decapado. El análisis consiste en determinar la concentración en g/l de sulfato cúprico, sulfato ferroso y ácido sulfúrico, utilizando el método yodométrico para el ión cúprico, el método permanganométrico para el ión ferroso y el método gravimétrico para el ión sulfato. Una vez terminado el análisis, la solución se somete a concentración por evaporación (que puede ser solar), hasta obtener aproximadamente el 50 % del volumen inicial, con el fin de enriquecer la solución en ión cúprico. Esta solución concentrada debe someterse a control analítico, efectuándose las mismas determinaciones que en el caso anterior.

A la solución concentrada se le añade la chatarra de fierro limpia, para producir la cementación. Es necesario hacer previamente el cálculo de la chatarra que se necesita para cementar el cobre presente en la solución añadiendo un exceso. (Este cálculo se efectúa con relación al análisis de la solución concentrada). Cuando todo el cobre se ha cementado, se vuelve a analizar la solución, homogenizándola previamente. Se separa la chatarra que no reaccionó eliminando la solución por decantación. Esta solución pobre en cobre se somete a análisis para determinar la cantidad presente de éste por el método yodométrico, y la cantidad presente de fierro por el método permanganométrico.

La chatarra ya separada de la solución, se lava con agua y cepillo de alambre para separar el cobre que se haya adherido. (Esta operación se efectúa manualmente). La solución que contiene gran cantidad de fierro podrá ser utilizada para obtener sulfato ferroso cristalizado.

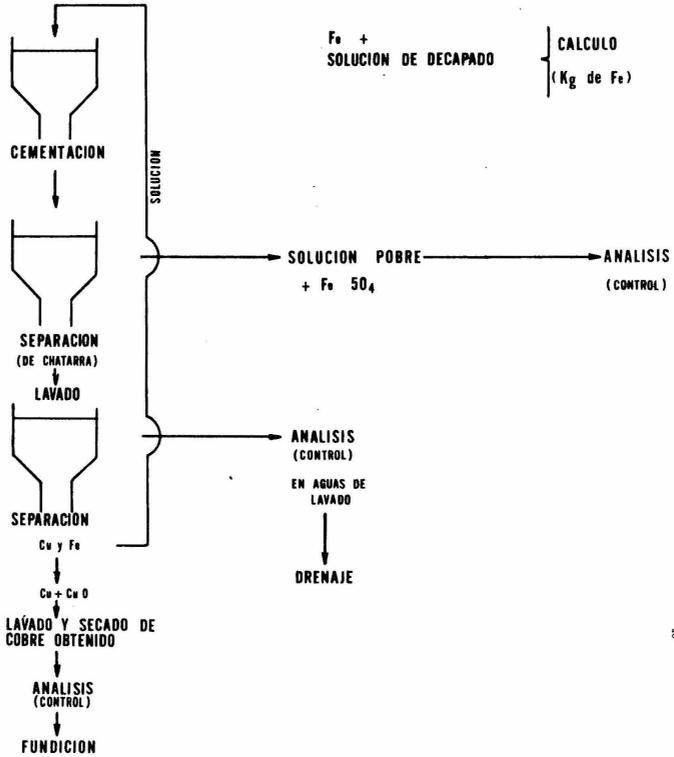
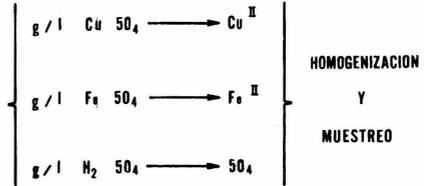
El cobre separado se lava, y las aguas de lavado se analizan para llevar control del cobre que se encuentre disuelto en ellas, y poder efectuar un balance de material. En esta determinación se utiliza el método yodométrico.

El cobre lavado se seca en estufa y se procede a su cuantificación electrolítica o yodométrica.

PROCESO DE RECUPERACION DE COBRE



CONTROL



Determinación volumétrica de Cobre  
de la solución de decapado.

Reactivos:

Hidróxido de amonio 1:1

Acido Acético glacial

Ioduro de potasio cristalizado

Solución normalizada de tiosulfato de sodio

Solución de almidón

Solución de nitrato de plata

Material:

Pipeta volumétrica de 50 ml

Matraz erlenmeyer de 250 ml

Bureta graduada de 50 ml.

Técnica:

Se toma una alícuota de 50 ml de la solución de decapado original y se pasa a un matraz erlenmeyer de 250 ml, se añade hidróxido de amonio hasta que la solución se torne azul, evitando un exceso. Se acidifica con ácido acético, agregando de 3 a 4 ml de ácido al 80 % en exceso, se enfría a temperatura ambiente.

Se agregan de 3 a 4 g de ioduro de potasio y 1 g de nitrato de plata disueltos en un poco de agua, se agita bien y se titula inmediatamente con solución estandard de tiosulfato, cuando el tinte café esta a punto de desaparecer, se añaden 5 ml de solución de almidón y se continúa la titulación hasta que una sola gota cambia el color azul a blanco.

#### Cálculos.

$$\text{g/1 Cu} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \text{meq Cu} \times 1000}{\text{Alícuota}}$$

#### Determinación electrólítica del cobre recuperado.

#### Reactivos.

Acido nítrico 1:1

Acido clorhídrico 0.1 N

Acetona

#### Material.

Vidrio de reloj.

Vaso de precipitados de 400 ml

Celda electrólítica con electrodos de platino.

## Técnica.

Se pesa un gramo de muestra lavada y seca, se pasa a un vaso de precipitados y, cubriéndolo parcialmente con un vidrio de reloj, se le adicionan 20 ml de ácido nítrico 1:1. Se cubre completamente y se deja en reposo hasta que la reacción deja de ser violenta; se pasa a una parrilla y se mantiene la ebullición hasta la eliminación completa de óxidos de nitrógeno (vapores café rojizo). Se enfría a temperatura ambiente, se lavan el vidrio de reloj y las paredes del vaso con agua destilada y se diluye a un volumen aproximado de 200 ml. Se agrega 1 ml de ácido clorhídrico 0.1 N y se coloca en la celda electrolítica, (cuyos electrodos han sido previamente tarados) por 60 minutos, y con una intensidad de corriente de 2 amperes, cubriendo el vaso con el vidrio de reloj. Después de este tiempo se lava el vidrio de reloj y se aumenta el nivel del electrolito para comprobar la deposición completa. Cuando el depósito es completo, se sacan los electrodos de la solución sin cortar la corriente, y se lavan con agua sobre el vaso. Se quitan del aparato y se lavan nuevamente con acetona, para eliminar los residuos del agua; se secan a la estufa, a 100-110°C de 3 a 5 min., se enfrían y se pesan.

## Cálculos.

$$\% \text{ Cu} = \frac{\text{Peso del depósito} \times 100}{\text{Peso muestra.}}$$

## Determinación volumétrica de Hierro (II) de la solución de decapado.

### Reactivos.

Solución de permanganato de potasio 0.1 N.

Acido sulfúrico 6 N

### Material.

Pipeta volumétrica de 50 ml

Matraz erlenmeyer de 300 ml

Bureta graduada de 50 ml.

### Técnica.

Se toma una alícuota de 50 ml de la solución original y se pasa al matraz erlenmeyer, se agregan 5 ml de ácido sulfúrico 6 N, a un volumen de aproximadamente 100 ml, se titula en frío con solución de permanganato 0.1 N hasta obtener un tinte rosa permanente.

### Cálculos.

$$\text{g/l Fe}^{\text{II}} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4} \times \text{meq. Fe} \times 1000}{\text{alícuota.}}$$

## Determinación fotométrica de Fierro total.

### Reactivos.

Solución de urea 20 g/l

Peróxido de hidrógeno 3 %

Solución de tiocianato de amonio para la curva es —  
tandard y para la muestra.

### Material

Probeta graduada

Matraz erlenmeyer de 100 ml

Colorímetro o espectrofotómetro

### Técnica.

Al electrolito resultante de la determinación electrolítica del cobre cementado se le agregan 10 ml de solución de urea, para eliminar el ácido nitroso que se pudiera haber formado, y 1 ml de solu—ción de peróxido de hidrógeno, con el fin de oxidar el Fe II a Fe III. Finalmente se añaden 20 ml de so—lución de tiocianato de amonio, se agita, se coloca—en una celda de fotocolorímetro y se hace la lectura de fierro fotométrica a 480  $m\mu$  comparándola con la curva tipo.

## Cálculos

Se hace el cálculo comparando la lectura— de la muestra contra las lecturas graficadas de la— curva tipo.

## Determinación gravimétrica de sulfatos.

### Recativos.

Acido clorhídrico

Solución de cloruro de bario al 10 %

### Material

Pipeta volumétrica de 10 ml

Vidrio de reloj

Vaso de precipitados de 400 ml.

Gooch

Kitasato

### Técnica.

Tomar una alícuota de 10 ml de la solución de decapado y pasarla a un vaso de precipitados de 400 ml, añadir 5 ml de ácido clorhídrico.

Diluir el filtrado de 250 ml y hervir, a la solución hirviendo añadir de 15 a 20 ml a solución de cloruro de bario al 10 %, lentamente, gota a gota con una pipeta, continuar hirviendo hasta que se forme bien el precipitado, digerir en baño de arena por algunas horas, probar la precipitación completa y filtrar a través de un gooch tarado, lavar, secar y calcinar. Enfriar y pesar el sulfato de bario.

### Cálculos.

$$g/l \text{SO}_4^{=} = \frac{\text{Factor gravimétrico} \times \text{Peso precipitado} \times 1000}{\text{alícuota}}$$

De esta forma se obtiene la cantidad de sulfatos totales presentes en la solución. Para conocer la cantidad de ácido sulfúrico presente, se hace la siguiente consideración:

$$g/l \text{SO}_4^{=} \text{ totales} - g/l \text{SO}_4^{=} \text{ corresp a Fe y Cu} = g/l \text{SO}_4^{=} \text{H}_2\text{SO}_4$$

CAPITULO IV

DATOS EXPERIMENTALES.

## DATOS EXPERIMENTALES

A continuación se exponen los resultados - obtenidos, tanto al analizar inicialmente la solución de decapado, como al llevar a la práctica el método propuesto.

Estas pruebas fueron desarrolladas sobre - muestras de 1 litro de la solución de decapado y a - temperatura ambiente; usando los métodos de análisis siguientes:

Cobre.- Volumétrico ( Iodometría ).  
Electrolítico.

Fierro.- Fotométrico  
Volumétrico ( Permanganométrico ).

Sulfatos.- Gravimétrico ( como  $\text{BaSO}_4$  ).

ANALISIS INICIAL DE LA SOLUCION DE  
DECAPADO.

Cobre	6.5 g/1
Fierro	2.5 "
$\text{SO}_4^=$ ( combinados )	5.498 "
$\text{SO}_4^=$ ( totales )	33.478 "
$\text{H}_2\text{SO}_4$	28.57 "

## MUESTRA 1.

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/l
Cobre recuperado ( bruto )	5.99	g
Porcentaje bruto	92.15	%
Cobre recuperado (neto)	5.91	g
Porcentaje neto	91.0	%
Porcentaje de cobre (por electrólisis)	98.63	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.47	g/l
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 2.

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	6.02	g
Porcentaje bruto	92.61	%
Cobre recuperado ( neto )	5.94	g
Porcentaje neto	91.5	%
Porcentaje de cobre ( por electrólisis )	98.52	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.43	g/1
Chatarra de fierro empleada.	17.55	g

## MUESTRA 3.

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	5.97	g
Porcentaje bruto	91.84	%
Cobre recuperado ( neto )	5.83	g
Porcentaje neto	89.72	%
Porcentaje de cobre ( por electrólisis )	97.5	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.50	g/1
Chatarra de fierro empleada.	17.55	g

## MUESTRA 4

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado (bruto)	6.26	g
Porcentaje bruto	96.30	%
Cobre recuperado (neto)	6.18	g
Porcentaje neto	95.2	%
Porcentaje de cobre (por electrólisis)	98.72	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.21	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 5

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	6.02	g
Porcentaje bruto	92.61	%
Cobre recuperado (neto)	5.88	g
Porcentaje neto	90.49	%
Porcentaje de cobre (por electrólisis)	97.56	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.49	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 6.

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	6.17	g
Porcentaje bruto	94.92	%
Cobre recuperado ( neto )	5.99	g
Porcentaje neto	92.3	%
Porcentaje de cobre (por electrólisis)	96.98	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.38	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 7.

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	6.13	g
Porcentaje bruto	94.30	%
Cobre recuperado ( neto )	5.954	g
Porcentaje neto	91.6	%
Porcentaje de cobre ( por electrólisis )	97.03	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.51	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 8

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	5.6	g
Porcentaje bruto	86.30	%
Cobre recuperado ( neto )	5.52	g
Porcentaje neto	84.93	%
Porcentaje de cobre ( por electrólisis )	98.35	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.72	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 9.

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	6.10	g
Porcentaje bruto	93.84	%
Cobre recuperado ( neto )	5.96	g
Porcentaje neto	91.71	%
Porcentaje de cobre ( por electrólisis )	97.63	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.41	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

## MUESTRA 10

Cobre inicial sol. de decapado	6.5	g/1
Cobre recuperado ( bruto )	6.04	g
Porcentaje bruto	92.92	%
Cobre recuperado ( neto )	5.98	g
Porcentaje neto	92.06	%
Porcentaje de cobre (por electrólisis)	98.91	%
Porcentaje de fierro	< 0.01	%
Cobre en solución resultante	0.49	g/1
Chatarra de fierro empleada	17.55	g

CAPITULO V.

CONCLUSIONES.

## CONCLUSIONES

Del desarrollo del método y de los resultados anteriores se puede concluir:

- a).- Que es un método costeable, ya que el gasto de reactivos para efectuar los análisis necesarios, es compensado por el alto porcentaje de cobre recuperado.
- b).- Los análisis necesarios son los mismos que se efectúan rutinariamente para el control en una planta electrolítica, por lo tanto no hay necesidad de introducir técnicas nuevas, ni de destinar a una persona especialmente para efectuar estas determinaciones.
- c).- Es un método sencillo puesto que no requiere un equipo especial para su realización y no se necesita más que un solo operador para realizar tanto el muestreo en los distintos puntos del proceso que requieren control, pesar e introdu-

- c).- cir la chatarra para llevar a cabo la cementación y separar mecánicamente el cobre obtenido.
- d).- Se ve también la posibilidad de un trabajo posterior sobre la recuperación de sulfato ferroso obtenido por cristalización a partir de la solución pobre de cobre; que daría un subproducto recristalizado de grado comercial, lo cual haría aún más costeable el proceso.

C A P I T U L O   V I

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

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

- a).- Hillebrand, W. and Lundell, E.E.  
Applied Inorganic Analysis  
Second Edition  
John Wiley and Sons  
New York, 1953
- b).- Sandell, E.B.  
Chemical Analysis  
Vol. III.- Colorimetric determination of traces of metals  
Third Edition  
Interscience  
New York, 1959
- c).- Fernandez del Riego, A.  
Determinación indirecta complejométrica de sulfatos en agua de mar  
Bol. Inc. Span. Oceanog. 120, 13, (1965)
- d).- Kirk-Othmer  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Vol. XIII and Supplement

- e).- Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology  
Vol. V
- f).- American Society for Metals  
Metal Handbook  
Eighth Edition  
1961
- g).- Calvet, E.  
Química General  
Tomo III.- Química Mineral. Combinaciones de los  
cuerpos simples.  
Tercera Edición  
Edición Salvat  
Barcelona, 1956
- h).- Griffin, R.C.  
Technical Methods of Analysis  
Second Edition  
Mc Graw-Hill Book Co.  
New York 1927
- i).- Pegart, W.  
The electrolytic and chemical polishing of me-  
tals and research industry  
Pergamon Press  
London, 1956
- j).- Treadwell, F.P. and Hall, W.T.  
Analytical Chemistry  
Vol. II.- Quantitative  
Nineth Edition  
John Wiley and Sons  
New York, 1942

- k).- Kolthoff:  
Química Analítica Cuantitativa  
Quinta Edición  
Migar S.R.L.  
Buenos Aires, 1965
- l).- Mantell, C.L.  
Electroquímica Industrial  
Reverté  
Barcelona, 1953
- m).- Mantell, C.L.  
Electrochemical Ingeneering  
Fourth Edition  
Mc Graw-Hill  
New York, 1960
- n).- Glasstone, S.  
Termodinámica para Químicos  
Segunda Edición  
Aguilar  
Madrid, 1958
- o).- Kellogg, O.D.  
Fundations of Potencial Theory  
F. Ungar  
New York, 1929.