



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"DESARROLLO DE DIFERENTES TECNICAS DE
RECUPERACION DE PLATA Y DETERMINACION
DE LA EFICIENCIA".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ALMA ROSA ROMERO AGUILAR

ASESOR: Q.F.B. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA.

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO.

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

260655



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA F.E.S.-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Jaime de Anda Montañez
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S.-C

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Desarrollo de diferentes técnicas de recuperación de plata y determinación de la eficiencia"

que presenta la pasante: Alma Rosa Romero Aguilar
con número de cuenta: 0352544-8 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química

Considerando que dicho tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, a 26 de Febrero de 199 8

PRESIDENTE	<u>Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra</u>	
VOCAL	<u>Q. Ma. Eugenia Carbajal Arenas</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Carlos Andrés Galán Vidal</u>	
RIMER SUPLENTE	<u>Q. Sonia Rincón Arce</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dra. Adriana Morales Pérez</u>	

DEDICATORIAS

A **Dios** por darme la fuerza necesaria para continuar en los momentos que más lo he necesitado. Gracias por hacerme saber que siempre estás conmigo.

A ti **mamá** por ser mi amiga por todo tu amor, por soportar mi mal humor, por escucharme y ayudarme siempre. A ti **papá** por estar conmigo apoyándome y exhortándome a seguir adelante. A los dos por confiar en mí, Recuerden que los amo y estoy muy orgullosa de ser su hija.

A mis **hermanos** Dani, Mónica, Adriana y Carlos por su cariño y comprensión. En verdad los quiero.

A mis **amigas** Abigail y Nancy principalmente por su comprensión, a ustedes Vero y Tania por tantos años de amistad en los que siempre me han apoyado, y a ti Omar por el tiempo que hemos compartido y por tu cariño. Sobra decir que los quiero mucho. a todos.

A mis **maestros** principalmente a Maru y a Chucho por sus enseñanzas y su tiempo.

Alma Rosa Romero Aguilar.

AGRADECIMIENTOS

A la Profesora María Eugenia Carbajal Arenas y al Profesor José de Jesús Pérez Saavedra principalmente por su tiempo y porque mas que mis maestros han sido verdaderos amigos. Gracias por todo.

A la sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por las facilidades otorgadas para la realización del trabajo experimental que se llevo a cabo en el laboratorio de investigación de esta sección.

Al señor Ismael Sagrero Huitareo por su apoyo logístico para la realización de la parte experimental de este trabajo.

A mis amigos y compañeros

INDICE

	Página
CAPÍTULO I. RESUMEN	1
CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO III. ANTECEDENTES.....	6
CAPÍTULO IV. OBJETIVOS.....	9
CAPÍTULO V. GENERALIDADES.....	10
5.1 EXTRACCIÓN Y BENEFICIO DE LA PLATA.....	10
Descripción.....	10
Extracción y refinado.....	11
Situación actual.....	12
5.2 REACTIVIDAD.....	13
5.3 NITRATO DE PLATA.....	14
5.4 COSTOS DE LOS MÉTODOS.....	16
5.5 ESCALAS DE PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX.....	17
5.6 TEORÍA DE LA ELECTRODEPOSICIÓN	21

CAPÍTULO VI. MATERIAL Y EQUIPO.....	22
CAPÍTULO VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
7.1 METODOS REDOX.....	23
7.1.1 Obtención de plata a partir de cloruro de plata con Zn^0	23
7.1.2 Obtención de plata a partir de cloruro de plata con.....	25
ácido ascórbico	
7.1.2 Obtención de plata a partir de cloruro de plata en.....	26
medio ácido H_2SO_4 con Fe^0	
7.1.3 Obtención de plata a partir de cloruro de plata con.....	27
básico con Cu^0	
7.2 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA.....	29
POR FUSIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO	
7.3 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA.....	30
POR ELECTRODEPÓSITO	
7.4 APLICACIONES DE LOS MÉTODOS.....	32
7.4.1. Recuperación de plata a partir de mezclas de plata y.....	32
cobre a potencial controlado	
7.4.2 Recuperación de plata de radiografías.....	34
cintas cinematográficas reveladas	
7.4.3 Recuperación de plata a partir residuos de laboratorio.....	34

CAPÍTULO VIII. RESULTADOS.....35

CAPÍTULO IX ANALISIS DE RESULTADOS.....40

CAPÍTULO X CONCLUSIONES.....49

CAPÍTULO XI BIBLIOGRAFÍA.....53

ANEXOS.....54

CAPÍTULO

I

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio de técnicas para la recuperación de plata con el fin de determinar las ventajas y desventajas de cada una de las técnicas y la generalización del uso de las escalas de oxido-reducción como una herramienta primordial en la predicción de reacciones para la recuperación de plata y de otros metales.

Los métodos aquí estudiados son los siguientes:

1. Reacciones redox en los siguientes medios:

- Zn^0 en medio ácido.
- Zn^0 en medio básico.
- Ácido ascórbico.
- Fe^0 en medio ácido.
- Cu^0 en medio básico.

2. Fusión con hidróxido de sodio.

3. Electrodepósito.

y como una aplicación de estos métodos :

4. Mezcla de plata y cobre a potencial controlado.

5. Recuperación de plata de radiografías y cintas cinematográficas reveladas.

6. Recuperación de plata a partir de los desechos de laboratorio.

Es importante señalar que dentro de las técnicas que involucran reacciones redox , tres de ellas (Zn^0 en medio básico, Fe^0 en medio ácido y Cu^0 en medio básico) no se encuentran reportadas en la bibliografía, ya que fueron propuestas a partir de las escalas de predicción de reacciones redox.

Al término del trabajo experimental se concluye que las escalas de predicción de reacciones sirven para poder determinar que reacciones son espontaneas para la obtención de nitrato de plata y finalmente se determina que la técnica que nos muestra una mejor recuperación es la de zinc en medio ácido y la de menor eficiencia (de las basadas en las escalas de predicción de reacciones redox) es la del ácido ascórbico aunque es la única de las técnicas estudiadas en que se obtiene la plata sin contaminación de otros metales debido a que para efectuar la reducción de la plata no se agregan metales adicionales, como en los otros casos, sino un compuesto orgánico.

CAPÍTULO

II

INTRODUCCIÓN

La plata es un metal de gran importancia en la economía de México, sus usos van desde la acuñación de monedas, joyería, fotografía hasta el uso a nivel laboratorio. Debido al gran valor comercial que tiene la plata y a la contaminación que provocan los residuos de este metal es necesario el desarrollo de técnicas óptimas para su recuperación.

Actualmente podemos encontrar, reportados en diversos artículos, técnicas de recuperación de plata (ya sea plata pura o como nitrato de plata, que es la forma más utilizada en el laboratorio), aunque estos artículos no presentan muchos detalles. En este trabajo se reproducen y detallan experimentalmente cuatro técnicas reportadas en dichos artículos, los cuales se desarrollaron con reactivos de grado analítico esto con la finalidad de determinar la eficiencia de cada una de ellas desarrollando las técnicas , además de determinar las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos.

Cabe señalar que, debido a que los artículos presentan su técnica en una forma muy general fue necesario realizar por lo menos diez pruebas para encontrar las condiciones óptimas de reacción (dichas condiciones se detallan en la parte experimental), conociendo estas condiciones fue necesario realizar otras cuatro pruebas para encontrar los resultados que se muestran en este trabajo.

Los métodos basados en artículos publicados son :

- **Zn^o en medio ácido.**
- **Ácido ascórbico.**
- **Fusión con hidróxido de sodio.**
- **Electrodeposición.**

Estudiando las tres primeras técnicas se determina que están basadas en las escalas de predicción de reacciones de óxido-reducción, por lo que estas fueron utilizadas como una herramienta en la predicción de otras reacciones para la recuperación de plata. En base a dichas escalas se propusieron y desarrollaron experimentalmente las siguientes tres técnicas :

- Zn^0 en medio básico.
- Fe^0 en medio ácido.
- Cu^0 en medio básico.

al igual que en los métodos anteriores se determina la eficiencia así como las ventajas y desventajas de cada uno de ellas.

Por último y como una aplicación de estas técnicas se recupero plata a partir de cintas cinematográficas reveladas y de radiografías así como de desechos de laboratorio los cuales fueron generados en los laboratorios de Análisis de la F.E.S. -C., además se recupero plata de una mezcla de plata y cobre por electrodeposición con la finalidad de reproducir las condiciones de los residuos de joyería y poder así recuperar la plata.

En resumen los métodos estudiados los podemos clasificar de la siguiente forma:

1 Estudio, desarrollo el implementación de técnicas de recuperación de plata en base a reacciones redox en los siguientes medios:

- Zn^0 en medio ácido.
- Zn^0 en medio básico.
- Ácido ascórbico.
- Fe^0 en medio ácido.

- Cu^0 en medio básico.

2. Fusión con hidróxido de sodio.

3. Electrodeposición.

4. Aplicación de los métodos :

- Mezcla de plata y cobre a potencial controlado.
- Recuperación de plata de radiografías y cintas cinematográficas reveladas.
- Recuperación de plata a partir de los desechos de laboratorio.

Con base en las ventajas y desventajas detectadas en cada uno de los métodos se puede tener una visión más amplia de qué método podría ser más útil en algún caso particular; es decir, en relación a lo que sea nuestro objetivo una mayor recuperación u obtener la plata sin contaminación (esto es porque en los casos en que se utiliza un metal como reductor al final se obtiene una mezcla de este metal con la plata recuperada).

Otro punto importante es la necesidad de contar con técnicas eficientes para el tratamiento de desechos de laboratorio, que además de tener un alto costo son contaminantes.

CAPÍTULO
III

ANTECEDENTES.

Desde hace tiempo ha existido el interés de buscar metodologías óptimas para la recuperación de plata a partir de residuos de laboratorio, entre ellos se encuentra el método empleado por Willbenks ⁽¹⁾ en el cual se tratan los residuos para convertirlos primero a cloruro de plata y posteriormente a óxido de plata por medio de hidróxido de sodio, el cual se descompone en plata metálica cuando se somete a un calentamiento (500°C). Posteriormente este método fue mejorado por Steed y Hayes ⁽²⁾ quien mezcló en un crisol carbonato de potasio en forma estequiométrica con el cloruro de plata la metió en un horno a 1000°C, que es la temperatura a la cual la plata funde.

Otro procedimiento estudiado es el realizado por Kathryn J ⁽³⁾, quien recuperó plata por medio de una electrodeposición, haciendo una complejación de la plata con cianuro de potasio (ajustando pH a 12.5 para lograr la óptima electrodeposición de la plata) sobre electrodos de acero inoxidable conectados a una fuente de poder aplicando una corriente de 0.2 A/dm².

También se ha recuperado plata como nitrato de plata utilizando reductores orgánicos como lo es el ácido ascórbico; los residuos de plata se convierten a cloruro de plata y se trata con ácido ascórbico 0.94 M. La plata se precipita como metal al adicionar el ácido ascórbico, posteriormente la plata metálica se oxida a nitrato de plata por adición de ácido nítrico concentrado. Este reductor orgánico también es utilizado por James W. y Lena B ⁽⁴⁾, quienes aplican este método para recuperar plata de artículos como vajillas, conductores electrónicos, joyería, soldadura y la pasan, oxidando con ácido nítrico, a nitrato de plata para utilizarla en el laboratorio. Estos materiales se disuelven en ácido nítrico concentrado precipitando posteriormente con ácido clorhídrico diluido. El cloruro de plata húmedo se disuelve con agitación en hidróxido de amonio concentrado y se

adiciona a la solución un exceso de ácido ascórbico para asegurar que la reacción sea completa.

Otro de los métodos basados en este principio fue realizado por Fonst ⁽⁵⁾ quien recupera el nitrato de plata reduciendo el cloruro de plata con polvo de zinc en una solución diluida de ácido sulfúrico para dar plata elemental. El ácido sulfúrico reduce el exceso de zinc. La plata metálica así obtenida se oxida a nitrato de plata por adición de ácido nítrico concentrado.

También Wolf ⁽⁶⁾ recuperó plata a partir de películas, colocó trozos pequeños de película en un crisol de porcelana. Calentó al rojo vivo durante 5 minutos y posteriormente agrega hidróxido de sodio hasta obtener un precipitado color café el cual disuelve con ácido nítrico, coloca un alambre de cobre en la solución y lo deja toda la noche. La reacción redox es espontánea pero requiere de tiempo para ser completa. Remueve el alambre y se colecta el precipitado de plata sobre un filtro obteniendo así la plata metálica.

Igualmente se reporta la utilización de intercambiadores iónicos que finalmente conducen a la obtención de nitrato de plata en solución ⁽⁷⁾.

Márquez⁽⁸⁾ recopila diversas técnicas de recuperación de plata pero no llega a hacer una comparación de los métodos en cuanto a eficiencia o ventajas de uno sobre el otro debido a que parte de desechos de laboratorio.

Como podemos darnos cuenta actualmente existe una gran diversidad de técnicas para la recuperación de plata pero en ninguno de los documentos reportados se menciona algo referente a las ventajas que podría tener un método sobre el otro sino que cada autor presenta a su método como el mejor. precisamente una de las finalidades de este trabajo es realizar una comparación

de la eficiencia y determinar las ventajas y desventajas que puede tener un método sobre otro para así tener un panorama general de las técnicas que se pueden aplicar para la recuperación de plata.

CAPÍTULO
IV

OBJETIVO

- Determinar la eficiencia de diversas metodologías descritas en la bibliografía y propuestas para la recuperación de plata.
- Generalizar el uso de las escalas de predicción de reacciones redox en medio amortiguado para establecer metodologías óptimas en la recuperación de plata.
- Realizar una recuperación de Ag^0 a partir de residuos de laboratorio, radiografías y cintas cinematográficas reveladas.

CAPÍTULO

V

GENERALIDADES.

5.1 EXTRACCIÓN Y BENEFICIO DE LA PLATA.

Descripción.

La producción de este metal equivale al 12.4% del valor total de la producción minera no petrolera sólo es superada por el cobre que acumula el 23.8%. La extracción y refinación de plata da empleo a más de 175 mil personas, 18% del total minero. La plata se produce en las siguientes presentaciones: afinada (37.5%), barras mixtas de oro y plata (43%), barras de cobre impuro (9%), precipitados (8.5%) y concentrados (1.9 %) ⁽⁹⁾.

El 78% de las minas producen plata como un subproducto de la extracción de plomo, cobre y zinc, y el 22% restante, se obtiene de minas explotadas por su contenido de metales preciosos⁽⁹⁾.

El proceso productivo más conocido para la obtención de plata es el de flotación y consiste en recuperar el mineral de la fusión de productos intermedios (cobre, plomo y zinc). Posteriormente la refinación se realiza por electrólisis con la utilización de grafito, nitrato de plata y ácido nítrico. Los concentrados de plata obtenidos de esta forma van a la fundición.

El precio de la plata mantuvo una tendencia decreciente entre 1988 y el primer semestre de 1993 (de 6.53 a 4.32 dólares/onza), durante 1994 y 1995 se observó un exceso de demanda de 200 millones de onzas, lo que elevó el precio al 5.2 dólares/onza.

Dado que la plata se extrae principalmente en minas polimetálicas, la tendencia de su producción depende en gran medida del precio de otros metales (cobre y oro principalmente).

México aporta el 15.0% de la oferta mundial originada en minas, Europa el 4.5%, África el 4.1%, Asia el 2.9% y Oceanía el 7.5%. De la oferta total en el mercado internacional, 70.2% proviene de minas, 26.9% del reciclado y alrededor del 2.9% de exportaciones de los países del exbloque socialistas y ventas de reservas de plata hechas por los gobiernos.

La producción mundial de plata se destina a la fabricación de película fotográfica (50.0%), electricidad y electrónica (26.2%), joyería (11%) y otros usos, como acuñación de monedas y la acumulación para inversión, que absorbe el 8.8% restante.

Extracción y refinado

Los procedimientos empleados en la extracción de la plata de sus menas y concentrados son: fusión directa, amalgamado, cianuración y lixiviación con salmuera o tiosulfato de sodio.

Fusión directa. Tiene la ventaja de la sencillez y elevado rendimiento. Todas las menas de plomo-plata y cobre-plata son tratadas por este método. Los concentrados de plata son algunas veces añadidos a las menas de plomo o cobre. La plata es absorbida por el metal común hasta un grado muy alto y se extrae como subproducto.

Amalgamación. Este método se basa en que la plata en contacto con el mercurio a la temperatura ordinaria forma un amalgama y el cloruro de plata es reducido por el mercurio a la plata, la cual se amalgama. Incluso una delgada

película de grasa, óxido de hierro o un sulfuro impiden la amalgamación por lo que las únicas menas que sirven directamente para este procedimiento son las que contienen plata nativa o haluros de plata.

Cianuración. Este método difiere muy poco del procedimiento con cianuro empleado en la extracción del oro. La plata es soluble en los cianuros alcalinos aunque más lentamente que el oro. Los haluros de plata se disuelven con facilidad. Debido a que existen muchas reacciones secundarias el consumo de cianuro es grande.

Lixiviación. El cloruro de plata es soluble en la salmuera concentrada y en tiosulfato de sodio, lo anterior se introduce en un horno reverbero para obtener la plata. Los sulfuros de plata son oxidados y convertidos en sulfatos, los cuales reaccionan con el cloruro de sodio y forman cloro y ácido clorhídrico. Estas bases convierten la plata y los compuestos de plata en cloruro.

Situación actual.

El volumen de plata extraído de las minas mexicanas en 1996 alcanzó 2,632 ton, 5.4% superior a la del año pasado ⁽⁹⁾ dada la maduración de nuevas inversiones y rehabilitación de las existentes. El valor estimado de la producción de plata en México en 1996 fue de 1,072.2 mdd, 1.3% superior a 1995. Algunos de los estados del país que contribuyeron a esta producción son:

Zacatecas con el 39.0% principalmente en el municipio de Fresnillo; Durango con el 16.4 % proveniente de los municipios de Otáez, San Dimas, Guanaceví, Cuencamé y Pánuco entre otros; Chihuahua con el 15.8% producción proveniente principalmente del municipio de Santa Bárbara; Guanajuato con el 7.3%; Sonora con el 4.6 % e Hidalgo con el 4.2%; otros estados produjeron el 12.7% restante.

PRODUCCIÓN MINERA NACIONAL DE PLATA.

	1992	1993	VARIACIÓN
1. Volumen total de la producción nacional (Kg.)	2,317,382	2,415,805	+4.2
2. Precio anual promedio en USD/OZ	3.94	4.30	+9.2

5.2 Reactividad.

La plata se presenta en estado nativo más raramente que el oro y además profundamente escondida, como compuesto o como componente en menas complejas.

La plata es el más blanco de los metales y tiene la más alta reflectividad óptica. Tiene una alta conductividad térmica y eléctrica. Es el segundo después del oro en maleabilidad y ductibilidad. Presenta resistencia eléctrica a una amplia variedad de agentes corrosivos, pero se combina fácilmente con el azufre formando sulfuro de plata de color negro. Forma sales y compuestos con notable fotosensibilidad y acción bactericida. Sus usos principales en orden de importancia son: acuñación de monedas, servicio de mesa de plata fina, fotografía, galvanoplastia, aleaciones industriales y productos medicinales.

Su punto de fusión es de 960° C.

La plata se encuentra en la serie electroquímica arriba del cobre y debajo del platino y del oro. Su actividad química, por lo tanto, está entre la del cobre y oro. Su potencial normal es de 0.8 V.

Este metal es resistente a la oxidación atmosférica, cualquiera que sea su contenido de humedad, y a la corrosión por ácidos diluidos (excepto el ácido nítrico) y por la mayor parte de los compuestos orgánicos, incluso los encontrados comúnmente en alimentos y bebidas. Se disuelve con facilidad en el ácido nítrico y con ayuda del calor, en el ácido sulfúrico concentrado. La plata es disuelta por los cianuros alcalinos en presencia de aire; se le da uso a esta propiedad en el procedimiento de extracción de la plata por cianuración.

Se sabe que la tolerancia (como metal y en compuestos solubles) es de 0.01 mg/m³ de aire. Es moderadamente tóxico cuando se absorbe en el sistema circulatorio, posiblemente porque la Ag⁺ entra en competencia con el Fe²⁺ del grupo hemo de la hemoglobina. El metal puro es inofensivo. El nitrato de plata se precipita en las capas epiteliales de la piel y en los tejidos elásticos y luego se reduce por la acción de la luz a sulfuro de hidrógeno originando argirismo (manchas azuladas). El argirismo localizado se presenta cuando el individuo trabaja con pequeñas partículas de nitrato de plata que penetran en la piel, produciendo un tatuaje. Las sales de plata por ingestión producen una grave gastritis y shock. Si existe un contacto de las sales de plata con los tejidos oculares, el tratamiento es un lavado de ojos con agua. Debido a su acción contaminante es preciso que se realicen trabajos como este para el tratamiento de residuos que contengan plata.

5.3 Nitrato de plata.

Es la sal más importante de la plata, y es la materia de partida para la separación de casi todos los demás compuestos de la plata. Se obtiene

disolviendo la plata en ácido nítrico y evaporando la solución. La solubilidad aumenta con la temperatura.

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

Punto de fusión: 212 °C

Las especificaciones requeridas para este reactivo son las siguientes⁽⁸⁾:

PRUEBA	ESPECIFICACIONES
ENSAYO	99.8 - 100.5%
MATERIA INSOLUBLE	No hay
CLORUROS	No más de 5 ppm
ÁCIDOS LIBRES	No hay
SUSTANCIAS NO PRECIPITADAS POR ÁCIDO CLORHÍDRICO	No más de 0.01%
SULFATOS	No más de 0.002%
COBRE	No más de 2 ppm
FIERRO	No más de 2 ppm

PRUEBA	ESPECIFICACIONES
PLOMO	No más de 0.01%

5.4 Costo de los métodos.

Para determinar la rentabilidad de los métodos es necesario tomar en cuenta el aspecto económico, ya que aunque se tenga la mejor eficiencia de recuperación puede ser que el proceso sea más caro que el reactivo. Este estudio económico está basado únicamente en el costo de los reactivos analíticos utilizados para recuperar 0.2 gramos de plata.

A continuación se da la cantidad de reactivos utilizados en cada técnica:

SOLUCIÓN PREPARADA.	gr. DE REACTIVO ANALÍTICO NECESARIOS.	COSTO EN DOLARES (x 10 ⁻³).
25 ml. de AgNO ₃ 0.05 M ¹ . 2, 3, 4, 5, 6, 7	212.25 mg. de AgNO ₃	114.7
15 ml. de NaCl 0.1 M ^{1, 2, 3} . 4, 5, 6, 7	87.75 mg. de NaCl	.74
6 ml de NH ₄ OH 1:1 ^{1, 3, 5}	5 ml. de NH ₄ OH	72.12
0.3 gr. de Zn ⁰ ^{1, 2}	0.3 gr. de Zn ⁰	8.9

¹ Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata con Zn⁰ en medio básico.

² Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata con Zn⁰ en medio ácido.

³ Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata con ácido ascórbico.

⁴ Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata con Fe⁰ en medio ácido.

⁵ Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata con Cu⁰ en medio básico.

⁶ Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata por fusión con hidróxido de sodio.

⁷ Reactivo utilizado en la obtención de plata a partir de cloruro de plata por electrodeposición.

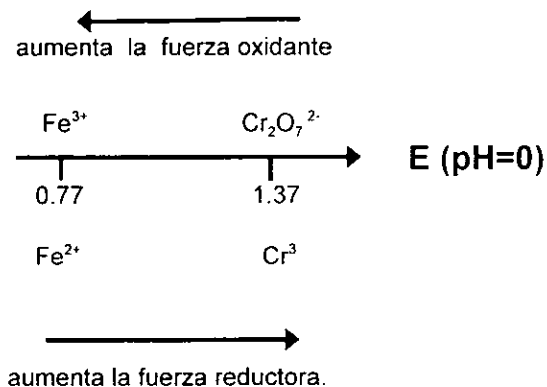
SOLUCIÓN PREPARADA.	gr. DE REACTIVO ANALÍTICO NECESARIOS.	COSTO EN DOLARES ($\times 10^{-3}$).
5 ml de H_2SO_4 1:4 ^{2,4}	3.75 ml. de H_2SO_4	42
6 ml de $C_2H_6O_3$ (ácido ascórbico) 1 M ³	1.056 gr. de $C_2H_6O_3$ (ácido ascórbico)	37.8
0.15 gr. de $Fe^{0,4}$	0.15 gr. de Fe^0	6.8
0.2 gr. de $Cu^{0,5}$	0.2 gr. de Cu^0	8.3
1.5 ml de NaOH 1 M ⁷	60 mg. de NaOH	.5
5 ml. de NaOH 1 M ⁽⁷⁾	200 mg. de NaOH	1.68
5 ml KCN 2 M ⁽⁷⁾	KCN	39.4

5. 5 Escalas de predicción de reacciones redox.

Una manera sencilla de predecir los equilibrios que involucran reacciones de oxido-reducción es utilizando el método planteado por el profesor G.Charlot *en 1969 . Dicho método, consiste en escribir los valores de los potenciales normales ,de un par óxido- reductor, en una línea horizontal. Por encima de esta línea, se escriben las especies oxidantes y por debajo de la línea las especies reductoras.

Par	E (V)
Fe/Fe^{2+}	0.72
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1.33

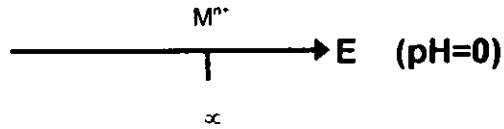
La predicción de la ocurrencia de la reacción es considerando, que en la escala trazada los pares que están más a la derecha son los más oxidantes y los que se encuentran más a la izquierda los mas reductores.



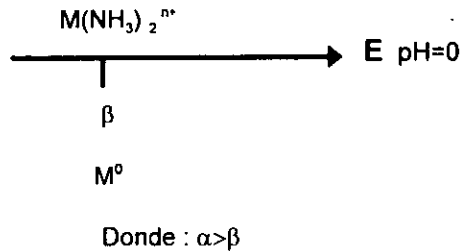
de tal manera que el oxidante situado más a la derecha reacciona con el reductor situado más a la izquierda.

Cuando se tiene un medio amortiguado se requiere una escala de zonas de predominio que funcione a esas condiciones. Por ejemplo, considere la siguiente escala de predicción de reacción donde se representa el par redox a $\text{pH} = 0$

Par Redox M^{n+}/M^0 de $E = \infty$



Al tener un amortiguamiento de $\text{NH}_3 = 1\text{M}$ la escala se modifica disminuyendo el potencial normal de un valor de $\text{pH} = 0$ (queda claro que puede existir un doble amortiguamiento que podría incluir al de pH , aquí solo se considera el amortiguamiento de NH_3) a un valor de potencial dado por las ecuaciones deducidas en párrafos posteriores teniendo la siguiente escala:



OBTENCIÓN DEL POTENCIAL NORMAL β EN MEDIO AMORTIGUADO :

Medio Básico :

Considere la reacción : $M^{n+} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons M(\text{NH}_3)_2^{n+}$

Expresión de la K_{eq} :
$$K_c = \frac{[M^{n+}] [\text{NH}_3]^2}{[M(\text{NH}_3)_2]} \quad (1)$$

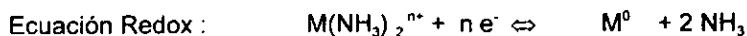
despejando la concentración del metal:

$$M^{n+} = \frac{Kc [M(NH_3)_2]}{[NH_3]^2} \quad (2)$$

Considerando la ecuación: $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M^0$

$$E = E^0 + (0.06/n) \log [M^{n+}] \quad (3)$$

Obtención del nuevo potencial para el siguiente equilibrio electroquímico:



Sustituyendo la ecuación 2 en 3 se obtiene:

$$E = E^0 + (0.06/n) \log Kc \frac{[M(NH_3)_2^{n+}]}{[NH_3]^2} \quad (4)$$

Desarrollando la ecuación y suponiendo $NH_3 = 1M$

$$E = E^0 + (0.06/n) \log Kc + (0.06/n) \log \frac{[M(NH_3)_2^{n+}]}{[NH_3]^2}$$

Si la $[NH_3]$ permanece constante :

$$E = E^0 + (0.06/n) \log Kc + (0.06/n) \log (1/[NH_3]^2) + (0.06/n) \log [M(NH_3)_2^{n+}]$$

Por lo que el valor del potencial normal para el par $M(NH_3)_2^{n+}/M^0$ es calculado por la siguiente expresión:

$$E = E^0 + (0.06/n) \log Kc + (0.06/n) \log (1/[NH_3]^2)$$

donde E^0 es el valor de potencial normal del par: M^{n+}/M^0

5.6 Teoría de la electrodeposición.

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

Para llevar a cabo una electrodeposición es necesario el uso de dos electrodos uno funcionando como ánodo (electrodo positivo) y otro como cátodo (electrodo negativo) además de una fuente de poder que proporciona energía eléctrica al ánodo provocando una atracción de los iones con carga negativa (aniones) y repele a los cargados positivamente (cationes) que son atraídos por el cátodo.

Los iones con carga positiva se reducen debido a que hay ganancia de electrones mientras que los aniones se oxidan ya que pierden electrones. Estas reacciones de oxido-reducción no tienen lugar directamente en la solución del electrolito, sino en los electrodos, así que en el cátodo se efectúa la reducción y en el ánodo la oxidación.

Se puede conseguir la electroseparación de dos elementos con potenciales de electrodo bastante cercanos (unas cuantas décimas de voltio) mediante control del potencial del cátodo manteniéndolo constantemente en un valor comprendido entre los potenciales de deposición de dos sustancias. En este proceso se mide el potencial catódico a lo largo de la electrólisis y se va modificando para mantener el potencial del cátodo en un valor que evite la iniciación de otra reacción diferente de la que interesa producir.

CAPÍTULO

VI

MATERIAL Y EQUIPO

Material.

Potenciometro.

-
- Electrodo de plata y Calomel.
- Fuente de poder.
- Placas de acero inoxidable.
- Vasos de precipitados.
- Bureta.
- Mufla.
- Agitador magnético.
- Moldes de barro.

Reactivos.

- Nitrato de Plata (AgNO_3).
- Cloruro de Sodio en ampollita 0.1 M (NaCl).
- Hidróxido Amonio (NH_4OH).
- Cloruro de Sodio (NaCl).
- Zinc en granalla (Zn^0).
- Fierro en granalla (Fe^0).
- Cobre granalla (Cu^0).
- Ácido ascórbico.
- Ácido Nítrico (HNO_3).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- Hidróxido de Sodio (NaOH).
- Cianuro de Potasio (KCN).

CAPÍTULO
VII

DESARROLLO EXPERIMENTAL

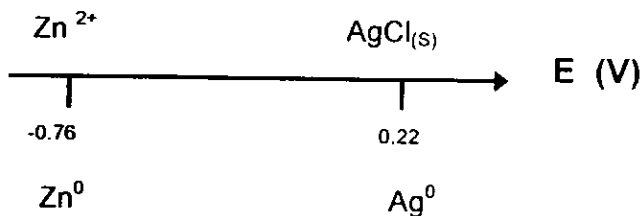
7.1 METODOS REDOX.

OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA CON Zn^0

a) Zn EN MEDIO ÁCIDO (H_2SO_4) $\Delta E = 0.9$, $pH = 0.66$ (Técnica reportada por Fonst A.J. 1982)

En la siguiente escala se muestra al $AgCl_{(s)}$ como oxidante fuerte el cual reacciona con el Zn^0 , que actúa como reducto fuerte. Por la posición en la escala se justifica la reacción entre el sólido y el metal.

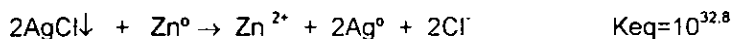
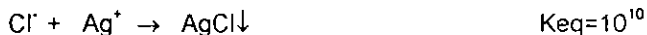
La reacción redox involucrada es:



25 ml de $AgNO_3$ 0.0482 M se mezclan con 15 ml de $NaCl$ 0.1 M para formar $AgCl\downarrow$ el precipitado se decanta y se le agrega 5 ml de H_2SO_4 1:4 y 0.3 gramos de Zn^0 esta mezcla se deja reaccionar 5 minutos, en este paso es importante que la adición del H_2SO_4 1:4 y del Zn^0 se realice antes de que el $AgCl\downarrow$ cambie de color o se realice en ausencia de luz, para así evitar oxidación de la plata lo que evitaría la disolución del sólido.

La pureza de la plata obtenida se determina con $NaCl$ con la metodología descrita anteriormente.

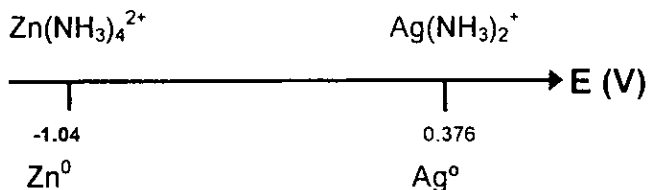
LAS REACCIONES INVOLUCRADAS SON:



b) EN MEDIO BASICO (NH_4OH) $\Delta E = 1.416$, $\text{pH} = 14$ (Técnica propuesta)

Con la escala óxido-reducción se puede notar que ocurre una reacción entre $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ como oxidante fuerte y Zn^0 como reductor fuerte.

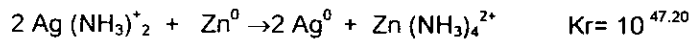
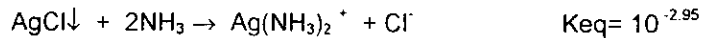
La reacción redox que se lleva a cabo es la siguiente:



25 ml de AgNO_3 0.0482 M se mezclan con 15 ml de NaCl 0.1 M para formar el $\text{AgCl} \downarrow$, la solución se decanta y al precipitado se le agregan 6 ml NH_4OH 1:1 manteniendo cerrado el sistema hasta la disolución total del sólido, posteriormente se adicionan 0.3 g de Zn^0 en granalla y se deja reaccionar por 5 minutos. La solución se decanta y se lava el precipitado de plata hasta que el agua decantada no presente cloruros (para comprobar esto se hace una prueba con AgNO_3 hasta que no se forme precipitado) esto se logra realizando como mínimo cuatro lavados.

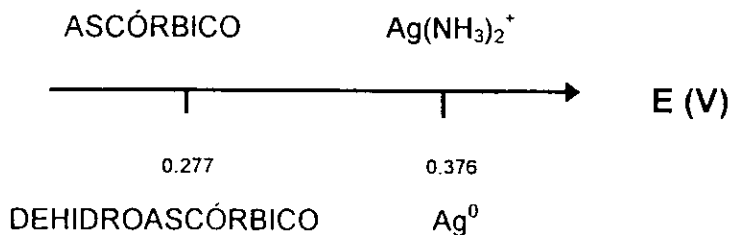
Para determinar el porcentaje de recuperación al precipitado se le agregan 4 ml de HNO_3 1:4 manteniendo la solución a una temperatura de 80° , hasta la disolución total del sólido. esta solución se diluye con 10 ml. de agua y por medio de NaOH se fija el pH a 5.5 esto es porque a pH básicos la plata forma hidroxicomplejos que provocan que el electrodo de plata, utilizado en la valoración, precipite; finalmente se valora potenciometricamente con NaCl 0.1M.

LAS REACCIONES INVOLUCRADAS SON:



7.1.2 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA CON ÁCIDO ASCÓRBICO $\Delta E = 0.096$, $\text{pH} = 0.94$

Según el artículo de James W. And Lena 1972 se lleva a cabo la siguiente reacción redox la cual justifica la obtención de la plata.



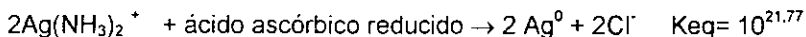
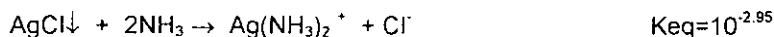
25 ml de AgNO_3 0.0482 se mezclan con 15 ml de NaCl 0.1 M para formar el $\text{AgCl}\downarrow$ posteriormente se le agregan 6 ml de NH_4OH 1:1 manteniendo cerrado el sistema hasta la disolución del precipitado (esto es porque se desprenden

gases del hidróxido provocando una pérdida del reactivo que disuelve al sólido) En el momento que el sólido se disuelva completamente se agregan 6 ml de ácido ascórbico 1M y se deja reaccionar 5 minutos, el metal que se obtiene es la plata

La plata así obtenida se decanta en un embudo buchner lavándose con agua cuidadosamente esto es debido a que se obtiene una polvo muy fino.

La pureza de la plata obtenida se determina con NaCl con la metodología descrita anteriormente.

LAS REACCIONES INVOLUCRADAS SON :



7.1.3 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA EN MEDIO ÁCIDO H_2SO_4 CON Fe^0 $\Delta E= 0.66$, $\text{pH}= 0.66$ (Técnica propuesta)

Esta técnica esta basada en la siguiente escala oxido-reducción en la que se muestra una reacción espontanea entre el $\text{AgCl}_{(s)}$ y el Fe^0 para dar la Ag^0 y el hierro oxidado.

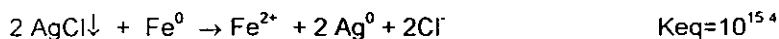


25 ml de AgNO_3 0.04932 M se mezclan con 15 ml de NaCl 0.1 M con el fin de formar el $\text{AgCl}\downarrow$ la solución se decanta y al precipitado se agregan 5 ml de H_2SO_4 1:4 y 0.15 g de Fe^0 en granalla dejando reaccionar por cinco minutos.

Pasado este tiempo la solución se decanta obteniéndose una mezcla de metales formada por el Fe^0 y la Ag^0 .

La pureza de la plata obtenida se determina con NaCl con la metodología descrita anteriormente.

LAS REACCIONES INVOLUCRADAS SON:



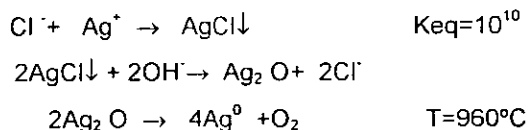
7.1.4 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA EN MEDIO BÁSICO CON Cu^0 $\Delta E = 0.496$, $\text{pH} = 14$ (Técnica propuesta)

Con la siguiente escala de óxido-reducción se puede observar que ocurre una reacción espontánea entre el $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y Cu^0 para obtener la Ag^0 .

7.2 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA POR FUSIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO

25 ml de AgNO_3 1 M¹ se mezclan con 15 ml. NaCl 2 M para formar el $\text{AgCl}\downarrow$. El $\text{AgCl}\downarrow$ se mezcla con 30 ml de NaOH 1 M. esta mezcla se decanta y el sólido se seca, posteriormente se somete a calentamiento por una hora a 960° , que es la temperatura de fusión de la plata, en una mufla dentro de un molde de barro (esto es importante ya que un crisol de porcelana no resiste temperaturas tan elevadas), el líquido formado (Ag^0), se vacía en un molde que puede ser un recipiente con agua que contenga en el fondo toallas de papel absorbente: si usa este método es necesario tener extremo cuidado al vaciar el líquido para evitar quemaduras. La pureza de la plata obtenida se determina con NaCl con la metodología descrita anteriormente.

LAS REACCIONES INVOLUCRADAS SON:



Las constantes de estas reacciones no pueden obtener debido a que no se tienen datos de los óxidos de plata ya que las temperaturas de trabajo son muy elevadas.

¹ Este método no es útil para recuperar cantidades pequeñas de plata, debido a que la plata se pegaría en las paredes del crisol, es por esto que se trabaja con concentraciones mayores que la de los métodos anteriores.

7.3 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE CLORURO DE PLATA POR ELECTRODEPÓSITO.

25 ml de AgNO_3 0.0482 M se mezclan con 5 ml de NaCl 2 M para formar el AgCl ↓ posteriormente se agrega 10 ml de NaOH 2 M (para ajustar el pH a 11) y finalmente 10 ml de KCN 2 M hasta la disolución total del sólido (debido a que los vapores desprendidos durante la reacción son venenosos, se recomienda efectuar las reacciones en una campana de extracción).

A esta solución se le introducen dos electrodos de acero inoxidable (de aproximadamente 16 cm^2) (ver figura 1), uno funcionando como cátodo y otro como ánodo, se conectan a una fuente de poder y se aplica una intensidad de corriente de $0.05 \text{ amperes/ dm}^2$ (ver análisis de resultados) , esta reacción se continua hasta que no se forme más deposito de plata (aproximadamente 6 hrs.). Sacar las placas de la solución y secarlas .

Es importante que los electrodos se pesen antes de introducirlos en la solución y al final del tratamiento para poder así determinar la eficiencia de este método. La pureza de la plata obtenida se determina con NaCl con la metodología descrita anteriormente.

La reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los electrodos son:



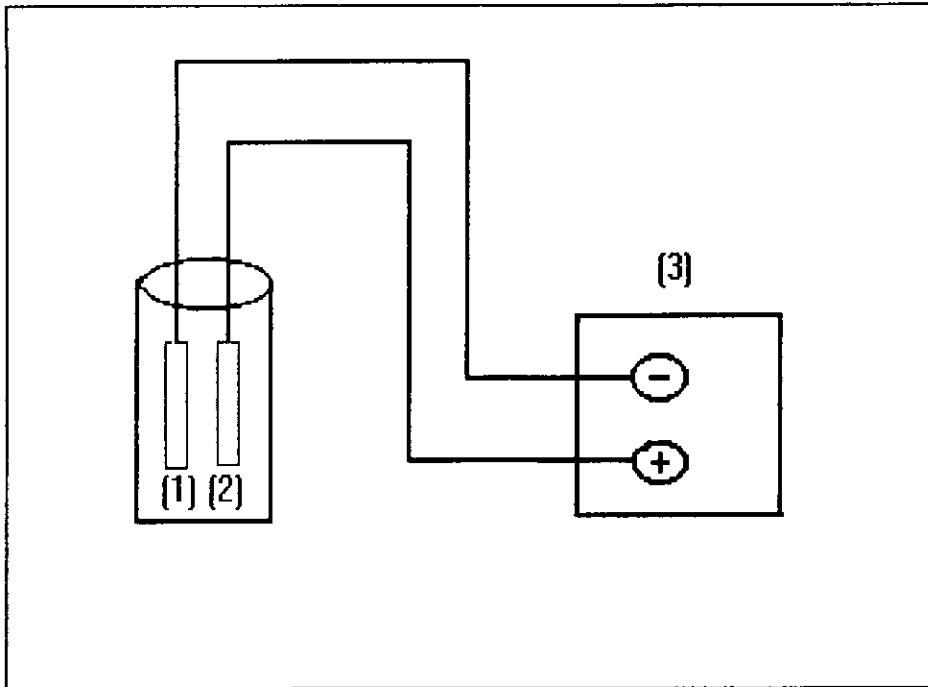


Fig. 1 Montaje experimental para electrodeposición

1. Placa de Acero Inoxidable (Cátodo).
2. Placa de Acero Inoxidable (Ánodo).
3. Fuente de Poder.

7.4 APLICACIONES DE LOS METODOS.

A continuación se dan tres técnicas de recuperación de plata de desechos comunes como lo son residuos de joyería, radiografías y cintas cinematográficas reveladas además de desechos de laboratorio. Para cada uno se da la metodología para obtener el $\text{AgCl}\downarrow$, teniendo este precipitado es posible aplicar cualquiera de las técnicas presentadas en este trabajo para la recuperación de la plata.

7.4.1 OBTENCIÓN DE PLATA A PARTIR DE MEZCLAS DE PLATA Y COBRE A POTENCIAL CONTROLADO (PROPUESTA DE UNA TÉCNICA DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE JOYERÍA).

La plata es altamente usada en joyería y uno de los principales metales de aleación en esta industria es el cobre, es factible recuperar la plata de los residuos de joyería. En esta técnica es necesario simular las condiciones de reacción en la recuperación de plata a partir de residuos de joyería, por lo que se mezclan 20 ml de AgNO_3 0.09080 M con 20 ml de CuNO_3 0.1 M, (la razón de no trabajar directamente con residuos de joyería es la necesidad de determinar la una eficiencia de recuperación, cosa que no sería posible si se trabaja con los residuos). En la solución se sumergen dos electrodos de acero inoxidable conectados a una fuente de poder. Para controlar el potencial del cátodo se conecta éste a un potenciómetro, utilizando como referencia, un electrodo de calomel saturado, separado de la solución problema por medio de un puente de agar, aplicando un potencial de 0.2 V ^(para el potencial ver anexo) respecto al electrodo de calomel (ver figura 2). El depósito formado, manteniendo fijo el potencial, es de Ag^0 . La pureza de la plata obtenida se determina con NaCl con la metodología descrita anteriormente.

Las reacciones involucradas son:



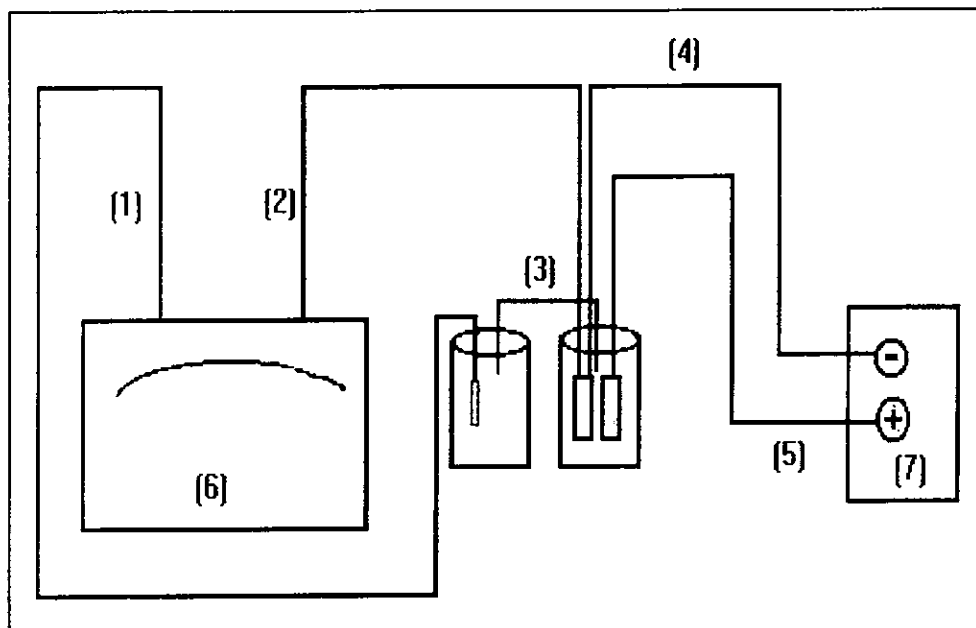


Fig. 2 Montaje experimental para el electrodeposito a potencial controlado.

1. Electrodo de referencia
2. Electrodo indicador
3. Puente de agar
4. Placa de Acero Inoxidable (Cátodo).
5. Placa de Acero Inoxidable (Ánodo).
6. Potenciometro
7. Fuente de poder

7.4.2. RECUPERACIÓN DE PLATA DE RADIOGRAFÍAS Y CINTAS CINEMATOGRAFÍAS REVELADAS.

Las radiografías o cintas cinematográficas reveladas se colocan en una bandeja a la cual se le agrega HNO_3 (1:1), se agita hasta la disolución de la película (es decir, cuando el acetato quede transparente) que se encuentra sobre el acetato y se decanta, a la solución resultante se le agrega NaCl , el sólido formado ($\text{AgCl}\downarrow$), se obtiene decantando la solución.

El $\text{AgCl}\downarrow$ formado puede ser tratado con cualquiera de los métodos antes mencionados para recuperar la plata. Debido a que el método de fusión con hidróxido de sodio reporto buenos resultados, además de ser económico se eligió sobre los otros para la recuperación de la plata siguiendo el procedimiento descrito anteriormente

7.4.3. RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO.

A los residuos de plata generados en el laboratorio se les agrega sal de mesa (NaCl) para precipitar la plata (en este caso no se puede realizar un cálculo estequiométrico, debido a que no se conoce la cantidad de plata contenida), esta solución se deja reposar y se decanta el sólido formado. Al líquido resultante se le agrega nuevamente NaCl para verificar que ya no exista plata en el, esto es hasta que al agregar el NaCl no se observe la formación de ningún precipitado.

Al igual que con las cintas cinematográficas reveladas y las radiografías el $\text{AgCl}\downarrow$ así formado se trata con el método de fusión con hidróxido de sodio obteniendo finalmente plata metálica.

CAPÍTULO
VIII

RESULTADOS

RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA PUREZA DEL AgNO₃.

A continuación se presentan en forma tabulada los resultados obtenidos en cada técnica, iniciando con la determinación de la pureza del nitrato de plata utilizado en el desarrollo experimental. Posteriormente se presentan los resultados de las últimas determinaciones experimentales de los métodos, tanto de los que implican las escalas de óxido reducción como los electrodepósitos y la fusión, estas determinaciones se realizaron con las condiciones de reacción bien establecidas.

TABLA 8.1 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA INICIAL DEL NITRATO DE
PLATA

MUESTRA	gr. AgNO ₃ / 500 ml H ₂ O	gr. AgNO ₃ /25 ml H ₂ O.	[Ag ⁺]	PUREZA
1(V.P.E.=12.2ml)	4.1450	0.2073	0.04880	97.62%
2(V.P.E.=12.2 ml)	4.1450	0.2073	0.04880	97.62%
3(V.P.E.=12.4 ml)	4.2132	0.2106	0.04960	99.20%
PROMEDIO	4.1644	0.2084	0.04907	98.15%

TABLA 8.2. EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA EN MEDIO ÁCIDO CON Zn^0 .

MUESTRA.	gr. Ag^+ / 25ml agua	gr Ag^+ recuperados	% Ag^+ recuperada.
1 (V.P.E.=12.2 ml)	0.2084	0.2073	99.47%
2 (V.P.E.=11.8 ml)	0.2084	0.2005	96.20%
3 (V.P.E.=11.8 ml)	0.2084	0.2005	96.20%
4 (V.P.E. 11.4 ml)	0.2084	0.1940	93.09%
PROMEDIO	0.2084	0.2005	96.92%

TABLA 8.3. EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA EN MEDIO BÁSICO CON Zn^0 .

MUESTRA	gr Ag^+ / 25 ml agua	gr Ag^+ recuperados	% Ag^+ recuperados
1 (V.P.E. = 11.6 ml)	0.2084	0.19707	94.560%
2 (V.P.E. = 11.2 ml)	0.2084	0.19027	91.300%
3 (V.P.E. = 11.4 ml)	0.2084	0.19367	92.932%
4 (V.P.E. = 11.4 ml)	0.2084	0.19367	92.932%
PROMEDIO	0.2084	0.19367	92.932%

TABLA 8.4 EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA CON ÁCIDO ASCÓRBICO.

MUESTRA	gr Ag^+ / 25 ml agua	gr Ag^+ recuperados	% Ag^+ recuperados
1 (V.P.E. = 10.65 ml)	0.2084	0.18093	86.82%
2 (V.P.E = 10.35 ml)	0.2084	0.17583	84.37%
3 (V.P.E = 10.40 ml)	0.2084	0.18518	88.86%
4 (V.P.E.= 10.40 ml)	0.2084	0.18518	88.86%
PROMEDIO	0.2084	0.18178	87.23%

TABLA 8.5 EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA EN MEDIO ÁCIDO CON Fe^0

MUESTRA	gr Ag^+ / 25 ml agua	gr Ag^+ recuperados	% Ag^+ recuperada
1 (V.P.E. = 12.0 ml)	0.20947	0.20386	97.320%
2 (V.P.E. = 11.4 ml)	0.20947	0.19367	92.500%
3 (V.P.E. = 11.8 ml)	0.20947	0.20047	95.700%
4 (V.P.E. = 12.3 ml)	0.20947	0.20896	99.750%
PROMEDIO	0.20947	0.20174	96.3175%

TABLA 8.6. EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA EN MEDIO BÁSICO CON Cu^0

MUESTRA	gr Ag^+ / 25 ml agua	gr Ag^+ recuperados	% Ag^+ recuperada
1 (V.P.E. = 11.5 ml)	0.20947	0.1954	93.26
2 (V.P.E. = 11.3 ml)	0.20947	0.1919	91.53
3 (V.P.E. = 10.2 ml)	0.20947	0.1733	82.73
4 (V.P.E. = 10.5 ml)	0.20947	0.1784	85.17
PROMEDIO	0.20947	0.18475	88.17

TABLA 8.7 EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA POR ELECTRODÉPOSITO.

MUESTRA	gr. esperados de Ag^+	gr. obtenidos de Ag^+	% Ag recuperada.
1(V.P.E.=21.6ml)	0.3836	0.3280	85.48%
2(V.P.E.=19.4 ml)	0.3836	0.3760	97.99%
3(V.P.E.=20.4 ml)	0.3836	0.3448	89.87%
PROMEDIO	0.3836	0.3496	91.11%

TABLA 8.8 EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA A POTENCIAL CONTROLADO.

MUESTRA	gr. esperados de Ag ⁺	gr. obtenidos de Ag ⁺	% Ag recuperada.
1 (V.P.E.=18ml)	0.1958	0.1942	99.140%
2 (V.P.E.=17.8 ml)	0.1958	0.1920	98.015%
3 (V.P.E.=17.6 ml)	0.1958	0.1898	96.890%
PROMEDIO	0.1958 ¹	0.1920	98.015%

TABLA 8.9 EFICIENCIA DE LA RECUPERACIÓN DE PLATA POR FUSIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO.

MUESTRA	gr. esperados de Ag ⁺	gr. obtenidos de Ag ⁺	% Ag recuperada.
1	2.1500	1.9873	92.432%
2	2.1500	1.9540	90.884%
3	2.1500	1.9830	92.235%
PROMEDIO	2.1500	1.9734	91.786%

RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE RADIOGRAFÍAS Y PLACAS FOTOGRÁFICAS REVELADAS.

Con este método se logró obtener el nitrato de plata en un gel, debido a que no es utilizable el reactivo en esta forma lo que se hizo fue precipitarlo en forma de Cloruro de plata para finalmente obtener el nitrato de plata fundiendo el cloruro de plata con hidróxido de sodio debido a que es un método sencillo que nos reporta buenos resultados. En este caso no es posible obtener una eficiencia

¹ Como se puede observar los gramos de Ag⁺ esperados en cada técnica difieren, esto es porque no se partió de la misma solución para el desarrollo de todas las técnicas.

del método debido a que no se conoce la cantidad de plata en la radiografía o en la placa fotográficas.

RECUPERACIÓN DE PLATA A PARTIR DE RESIDUOS DE LABORATORIO.

Al igual que con las cintas cinematográficas reveladas y radiografías en este caso no es posible obtener la eficiencia de la recuperación debido a que no conoce la cantidad de plata existente en los residuos.

**TABLA 8.10 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA
RECUPERACIÓN DE PLATA.**

MEDIO	% de Ag ⁰ recuperados ²	Costo de los reactivos en dolares x 10 ⁻³ . ³	Tiempo del preceso
ÁCIDO CON Zn ⁰	96.9200	51.64	30 min.
ÁCIDO CON Fe ⁰	96.3175	49.54	40 min.
BÁSICO CON Zn ⁰	92.9320	81.76	40 min.
BÁSICO CON Cu ⁰	88.1725	84.16	13 hrs.
ÁCIDO ASCÓRBICO	87.2300	110.66	45 min.
ELECTRODÉPOSITO.	91.1100	41.82	7.5 hrs.
FUSIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO	91.7860	1.24	2.5 hrs.

² El porcentaje de Ag⁰ recuperada se calcula tomando en cuenta la cantidad de Ag⁰ esperada dada en las tablas 8.2 a 8.9.

³ El costo de los métodos se da en dolares por la devaluación tan constante del peso.

CAPÍTULO
IX

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los reactivos con los cuales se llevo a cabo la parte experimental son de grado analítico, pero para determinar la pureza en la preparación de soluciones fue necesario valorar el nitrato de plata con el cual se llevo a cabo la parte experimental, que es el reactivo con el que se determina el porcentaje de recuperación, por medio de una valoración potenciométrica, para tener una mayor seguridad de los resultados de eficiencia en las técnicas desarrolladas, la tabla 8.1 nos muestra estos resultados que nos indican una diferencia en la pureza reportada entre el frasco reactivo (99.7%) y la obtenida por valoración (98.15%) del 1.55%. Con la pureza determinada se realizaron los cálculos de las concentraciones del nitrato de plata.

De acuerdo a los datos reportados en la tabla 8.2, se puede observar que cuando se trabaja en medio ácido usando como reductor al zinc presenta el máximo porcentaje de recuperación (96.82%) pero cabe mencionar que la plata final se obtiene mezclado con el reductor; por lo que si se quiere obtener la plata pura, al final del proceso es necesario aplicar un método de separación lo que incrementa el tiempo de trabajo, el cual sin tomar en cuenta este último paso es de aproximadamente 30 minutos. En este caso no se hizo la separación porque para determinar la eficiencia del método por medio de la valoración potenciométrica no influía la presencia del zinc. Referente a la valoración es muy importante que, después de disolver la plata con ácido nítrico, se ajuste el pH a 5.5 por medio de hidróxido de sodio debido a que a un pH mayor se forma hidróxido de plata que precipita; lo cual no permite la cuantificación de la plata. Por otro lado si se tiene un pH ácido (debido al ácido nítrico) la plata del electrodo se disuelve dando como consecuencia un desgaste del electrodo, esto sucede en todos los casos en los que se valora la plata para determinar la eficiencia del método.

La recuperación de plata en medio básico con Zinc, que es una de las técnicas que se propone en base a las escalas redox, muestra porcentajes altos de recuperación de plata según la tabla 8.3, aunque presenta más problemas que la técnica anterior. Al disolver el $\text{AgCl}\downarrow$ en el hidróxido de amonio es necesario mantener cerrado el sistema reaccionante para evitar la evaporación del amoniaco y lograr así la disolución, si se hace de esta forma la disolución del sólido no presenta problemas, de lo contrario son necesarios entre 15 y 20 minutos para la disolución completa. También es importante mencionar que la disolución del $\text{AgCl}\downarrow$ se debe hacer inmediatamente después de que se forme el precipitado ya que de lo contrario tiende a oscurecerse lo que impide su disolución (por la formación de óxidos de plata), o de lo contrario hacerlo en ausencia de luz lo cual evita la oxidación. En esta técnica al igual que la anterior se obtiene la mezcla de plata y zinc. El tiempo aproximado que se requiere invertir en esta técnica son 40 minutos. La cuantificación de la plata recuperada se realiza de igual forma que la anterior por lo que se presentan los mismos inconvenientes.

Otro de los métodos estudiados es el que utiliza como agente reductor el ácido ascórbico, en la tabla 8.4 se pueden observar los resultados los cuales nos muestran una eficiencia menor comparada con los otros métodos. Esta técnica al contrario que las anteriores presenta como gran ventaja el hecho de obtener la plata sin la contaminación de otros metales debido a que el agente reductor es un compuesto orgánico y no un metal. En este caso no se requiere la disolución del $\text{AgCl}\downarrow$ por lo tanto el tiempo del proceso disminuye en comparación con los métodos realizados en medio básico, siendo este de aproximadamente 35 minutos. La valoración se hace a un pH de 5,5 para así evitar la formación de hidróxido de plata que precipita y el desgaste del electrodo.

La tabla 8.5 muestra los resultados de la recuperación de Hierro en medio ácido. que es uno de los métodos propuestos a partir de las escalas de predicción

de reacciones redox, en este caso fue necesario repetir 10 veces el experimento hasta que se encontraron las condiciones de reacción óptimas para la recuperación. Este método requiere un tiempo de aproximadamente 40 minutos y al igual que en los métodos anteriores en los cuales se utiliza algún metal la plata se obtiene mezclado con el hierro.

La recuperación de plata en medio básico con cobre es otra técnica propuesta la cual también se encuentra en las escalas de predicción de reacciones redox. En esta técnica se presentó el problema del tiempo de reacción. Con la experiencia del desarrollo de los métodos anteriores se esperaba que la reacción, entre el agente oxidante y el reductor se completara en un tiempo máximo de 15 minutos por lo que transcurrido ese tiempo se detuvo la reacción y se procedió a valorar con la finalidad de obtener la eficiencia, obteniéndose porcentajes de recuperación de entre el 20 y el 30%, los cuales son muy bajos. En la tercera prueba se observó que el sistema presentaba un pequeño burbujeo lo cual indicaba que la reacción no se había completado por lo que se dejó reaccionar hasta que el burbujeo desapareció, lo cual se llevó un tiempo de 12 horas, al término de este tiempo se procedió a valorar para determinar la eficiencia obteniéndose los resultados que se observan en la tabla 8.6, lo anterior nos indica que por medio de las escalas de predicción de reacciones redox se puede determinar las reacciones que son espontáneas pero no el tiempo de reacción necesario. Debido a que se usa un metal como agente reductor también se obtiene una mezcla de metales al final del proceso.

En cuanto a la aplicación de los métodos la tabla 8.7 muestra los resultados del electrodepósito, este método presenta una buena eficiencia de recuperación pero presenta la gran desventaja de trabajar con cianuros que son muy venenosos, tanto por ingestión como por inhalación. Se observó que durante el proceso de reacción se desprenden vapores, los cuales, son altamente venenosos por lo tanto es necesario tener precauciones para evitar

envenenamientos, como lo son trabajar en la campana de extracción, lavarse perfectamente las manos después de trabajar con el cianuro, por ningún motivo pipetear la solución de cianuro. Por lo demás es un método que presenta un porcentaje de recuperación de plata bueno, con la gran ventaja de que se obtiene la plata pura.

El potencial de $0.05 \text{ amperes/dm}^2$ se determinó después de hacer una serie de pruebas a diferentes potenciales, observándose que, a potenciales mayores no se formaba una capa homogénea en la superficie de los electrodos sino, por el contrario, una capa con burbujas que se iba desprendiendo del electrodo a medida que transcurría la reacción provocando que la plata quedara suspendida en el líquido, con este potencial el tiempo de reacción es de aproximadamente 2 horas. En cambio con el potencial de $0.05 \text{ amperes/dm}^2$ se forma una capa homogénea que se puede desprender fácilmente del electrodo, cambiando solamente la polaridad de los electrodos por 5 segundos, aunque la disminución de la corriente implica un aumento en el tiempo de reacción, en este caso de 6 horas. Para comprobar que la reacción es completa es necesario pesar el electrodo en intervalos de tiempo (aproximadamente cada hora) para esto es necesario: a) sacarlo de la solución, b) secarlo perfectamente, c) pesarlo, d) volverlo a introducir en el líquido y conectarlo a la corriente, e) dejarlo reaccionar 30 minutos más y repetir el procedimiento anterior (a,b,c) hasta mantener un peso constante. Este método tiene la gran ventaja de que aunque es mucho el tiempo de reacción no es necesario estar presente durante todo el proceso ya que se conoce el tiempo de reacción.

En la tabla 8.9, la cual muestra los resultados del método de fusión con hidróxido de sodio, se puede apreciar el porcentaje de plata recuperada el cual nos indica que es un método factible para la recuperación de este metal. Para realizar la fusión es necesario que se trabajen temperaturas muy altas, debido al punto de fusión de la plata que es de 960°C , hacen necesario el uso de crisoles

de un material diferente al común de ellos (porcelana) para evitar que se rompan durante la fusión; en este caso, se usaron crisoles de barro los cuales, además de ser muy resistentes son económicos. En esta técnica la plata se obtiene en estado líquido, a la temperatura de fusión de la plata, por lo que se debe ser muy cuidadoso cuando se saque el crisol de la mufla para evitar quemaduras. Al sacar el crisol de mufla es necesario que el líquido se vacíe a un molde diferente al crisol para evitar que la plata se adhiera al barro, una forma sencilla de hacerlo es colocar en el fondo de un molde (ya sea de vidrio o barro) una tela y llenar de agua hasta la mitad del recipiente e, inmediatamente después de retirar el crisol de la mufla, vaciar la plata líquida. El agua provoca el enfriamiento de la plata obteniéndose la plata sólida. El tiempo de fusión es de una hora y al igual que en el método anterior, cuando se conoce el tiempo del proceso, no es necesario una supervisión sino hasta el final, en este caso se obtiene la plata completamente pura por lo tanto, no es necesario aplicar un método de separación posterior.

De los métodos anteriores los dos que se aplicaron para recuperar plata a partir de desechos de laboratorio, radiografías, y placas cinematográficas reveladas fue el de fusión con hidróxido de sodio este se eligió sobre los demás debido las ventajas que ofrece como lo son: el costo de los reactivos, la facilidad y el tiempo del proceso.

A los desechos de laboratorio se les agrego sal de mesa (NaCl) para formar el AgCl ↓, ya seco se trato por en método de fusión obteniéndose finalmente la plata pura, debido a que se partió de desechos no fue factible conocer el porcentaje de recuperación. Al realizar la recuperación de las radiografías y cintas cinematográficas reveladas, se obtuvo un gel el cual se trato posteriormente por el método de fusión obteniéndose al final plata pura.

Por el método de electrodeposición también es factible separar la plata de una mezcla de metales. que son las condiciones en las que se encuentra la plata

en los residuos de joyería. En este caso se combinó la plata con el cobre para simular condiciones similares a las que se tendría en los residuos, con esto se logró separar la plata aplicando el potencial correcto. En este método es necesario controlar el potencial, ya que de lo contrario no se tiene el potencial en el que se electrodeposita la plata, y podría iniciarse la electrodeposición de otro metal. Para verificar que toda la plata existente en la solución se haya electrodepositado fue necesario sacar el electrodo de la solución secarlo y pesarlo como se describió anteriormente en el método de electrodeposición. se determinó que para la concentración que se menciona en el desarrollo experimental se requirió un tiempo aproximado de 1 hr.

A continuación se muestra de manera resumida las ventajas y desventajas obtenidas a partir de los resultados experimentales.

MEDIO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<p style="text-align: center;">ÁCIDO CON Zn⁰</p>	<p>Se obtiene una recuperación mayor. Se evita trabajar con sustancias volátiles como el NH₄OH. No hay problema en la disolución del AgCl↓ como en el medio básico. El costo del método uno de los mas bajos (ver tabla de costos). Proceso rápido (30 minutos)</p>	<p>Se obtiene una mezcla de metales (plata y zinc) que contamina la plata.</p>
<p style="text-align: center;">BÁSICO CON Zn⁰</p>	<p>Se obtiene una recuperación del 92.932% la cual ocupa el tercer lugar de los métodos investigados. El tiempo de reacción es corto, 30 minutos.</p>	<p>Se requiere tener cuidado con el NH₄OH para evitar la evaporación. El procedimiento requiere de 15 minutos, mas que el anterior, como mínimo en la disolución del AgCl↓ cuando existe evaporación del amoniac. Existe una mezcla de metales (zinc y plata) en el producto final. La disolución del AgCl↓ debe hacerse de inmediato ya que tiende a oscurecerse lo que hace mas difícil su disolución. El amoniac incrementa el costo de la metodología.</p>

MEDIO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
ÁCIDO ASCÓRBICO	Se requieren de menor cantidad de reactivos comparada con los otros métodos. Es un proceso rápido (45 minutos).	Es el método con el cual se obtiene la recuperación menor.
ÁCIDO CON Fe^0	El hierro es económico Se obtiene una buena recuperación.	Se requiere de varios reactivos. Se obtiene una mezcla de metales (hierro y plata) que contamina la plata.
BÁSICO CON Cu^0	El Cu^0 es reactivo mas económico que el Zn^0 .	Se requiere de varios reactivos. Es un proceso tardado (13 hrs.). Se obtiene una mezcla de metales (cobre y plata) que contamina la plata.
ELECTRODEPÓSITO.	Se obtiene la plata pura, el material que se requiere es de bajo costo y es posible encontrarlo casi en cualquier laboratorio.	Se requiere mucho tiempo para obtener la plata (6 horas). Si se trabaja a un potencial muy alto se forman burbujas en la placa por lo que hay que tener cuidado de que el potencial no suba para poder obtener buenos resultados. Se trabaja con cianuro el cual es un reactivo muy peligroso.
FUSIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO.	Se obtiene la plata fundida y pura. Aunque es tardado no es necesario estar pendiente durante todo el proceso. El hidróxido de sodio no	Se trabajan a altas temperaturas.

MEDIO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
	es un reactivo muy caro. Se obtiene una buena recuperación.	

CAPÍTULO
X

CONCLUSIONES

En el diseño de las metodologías sugeridas para la obtención de plata a partir de cloruro de plata las escalas redox se pueden usar satisfactoriamente ya que nos predicen reacciones espontáneas para la obtención de nitrato de plata. Además las escalas nos permiten desarrollar nuevas metodologías siempre que haya un oxidante fuerte y un reductor fuerte. Cabe aclarar que con esto solo se puede determinar si la reacción es termodinámicamente posible y no la cinética de la reacción, por ejemplo, en el caso del cobre se determina que la reacción es posible solo en medio básico pero en la experimentación se observa que es una reacción lenta ya que requiere alrededor de 24 horas para obtener el 88.1725% de recuperación

Respecto a los porcentajes de recuperación se determina que la menos eficiente es la del ácido ascórbico aunque presenta ventajas significativas como lo es el hecho de obtener la plata sin contaminación de otros metales (cobre, fierro o zinc), contrario a esta técnica la más eficiente es la hecha a potencial controlado que además de su buena recuperación tiene otras ventajas como lo son el hecho de obtener la plata sin la presencia de otros metales contaminantes; además es posible separar y obtener la plata pura de una mezcla de metales sin contar con el hecho de que no son necesarios reactivos que involucren un alto costo únicamente el costo de la energía eléctrica y el desgaste del equipo. Es importante señalar que los porcentajes de recuperación entre las técnicas reportadas en la bibliografía y las propuestas no presentan diferencias muy grandes, lo que apoya el uso de las escalas de predicción de reacciones redox para establecer metodologías óptimas en la recuperación de plata.

Refiriéndonos a las técnicas que no están basadas en las escalas de oxidoreducción uno de los que presenta ventajas más significativas es el de fusión con

hidróxido de sodio. Este método además de ser un método muy sencillo y rápido nos permite obtener la plata completamente pura en adición es el segundo método más económico.

Otra de metodologías presentadas es el electrodeposito la cual es una buena opción debido a que presenta recuperación adecuada con la ventaja adicional de recuperar la plata pura, aunque presenta el gran inconveniente de trabajar con cianuro que es reactivo altamente venenoso.

De las radiografías y cintas cinematográficas reveladas se logró recuperar el nitrato de plata en forma de gel el cual posteriormente se precipita a cloruro de plata, debido a las ventajas que presenta el método de fusión con hidróxido de sodio se eligió sobre los demás para obtener la plata pura, este método también fue utilizado para tratar los residuos de laboratorio.

Dentro de las aplicaciones de los métodos se encuentra la recuperación de plata a partir de una mezcla de metales (Cu^0 y Ag^0), realizada por medio de una electrólisis. Este método es muy útil debido a que podemos encontrar a la plata en estas condiciones, un ejemplo claro son los residuos de joyería de plata. Cabe señalar que además de recuperar la plata también es factible recuperar los otros metales de la mezcla aplicando el potencial adecuado para cada uno.

Respecto al costo del método podemos observar que el más económico (dentro de las metodologías Redox) es la de hierro en medio ácido con una recuperación del 96.3175%.

Es importante mencionar que aquí se presentan diferentes técnicas y para elegir cualquiera de ellas se tendrá que analizar si lo que se desea es obtener una buena recuperación aunque se obtenga la plata con otros metales, o tal vez una

eficiencia menor pero obtener la plata pura o con un menor costo. Con un estudio detallado de nuestras necesidades se podrán obtener resultados óptimos basándose en los resultados obtenidos en este trabajo.

CAPÍTULO

XI

BIBLIOGRAFÍA

1. Willbenks, Reclaiming silver from silver chloride residues, O.L.J. Chemical Education. 30, 347 (1953)
2. Hayes, J. Y. Steed, S.J. Chemical Education 49,156 (1972)
3. Harvey, D.Y Kathryn, J.J. Chemical Education 1,54 (1979)
4. James, W. y Lena B, Production or recovery of silver for laboratory use, Chemical Education 49,156 (1972)
5. Foust, D.J. Chemical Education 63,924 (1982)
6. Wolf, Chemical Education, 55 (1975)
7. Bellolws, L. Y Hill. J.Chemical Education 63,357 (1986)
8. Márquez Vargas M^a del Socorro, "Recuperación de Plata para la obtención de Nitrato de Plata a partir de residuos de laboratorio", Tesis profesional: F.E.S.-C, U.N.A.M., 1987, Q.F.B.
9. Camara Minera de México, 1996, p.p. 25-38
10. Willbenks, O.L.J. Chemical Education. 30, 347 (1953)
11. Kamoopuri, M. Y Rawat, J. Chemical Education 63,537 (1986)

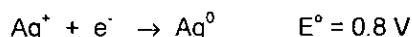
12. Kirk, R: y Othmer, D. Enciclopedia de Tecnología Química, 1a. edición, Barcelona, 1962, Vol. 12 p.p. 675-676
13. Skoog, Química Analítica, Cuarta Edición, México 1990, Edit. Mc Graw Hill, p.p. 268-271, 273-279.
14. Sigma, Chemical Company USA 1997

ANEXOS

ANEXO I. CÁLCULO DEL POTENCIAL PARA EL ELECTRODEPOSITO A POTENCIAL CONTROLADO

El potencial aplicado al electrodeposición a potencial controlado se fija de la siguiente manera:

En base a la ecuación:



Se le aplica la ecuación de Nernst:

$$E = 0.08 + \frac{0.06}{1} \log [\text{Ag}^+]$$

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

$$E = 0.08 + \frac{0.06}{1} \log [10^{-6}]$$

$$E = 0.44 \text{ V respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno}$$

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

$$E_{\text{aplicado}} = 0.44 \text{ V} - 0.241 \text{ V}$$

$$E_{\text{aplicado}} = 0.2 \text{ V}$$

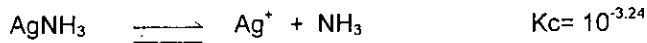
de ésta manera obtenemos únicamente el depósito de plata.

ANEXO II. JUSTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ÓXIDO- REDUCTORAS PREDOMINANTES

Medio Básico.

La plata en medio básico puede complejarse tanto con los hidróxidos como con el grupo amino, primeramente se explicara porque se considera que predomina el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ y no el AgNH_3 .

Complejo.	pKc
AgNH_3	3.24
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$	7.05

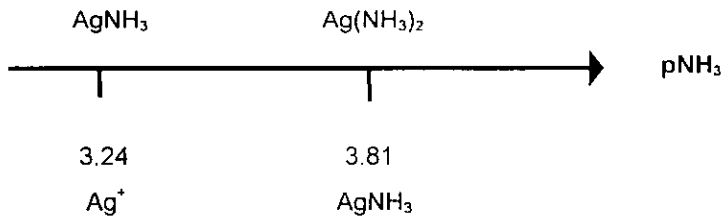


$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3]}$$

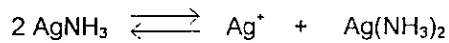


$$K_c = \frac{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Si la colocamos en una escala de pNH_3 :

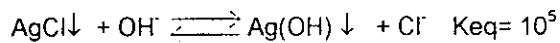


Se observa que la especie AgNH_3 disminuye.

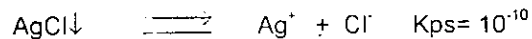
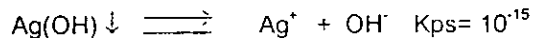


$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^2} = \frac{10^{-3.24}}{10^{-3.81}} = 10^{-0.6}$$

La K_d mayor a 1 indica que la especie AgNH_3 no existe en solución. Para comprobar que en la solución existe la especie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ y no los hidroxocomplejos se obtiene la constante de equilibrio de formación del hidróxido de plata y del diaminplata:

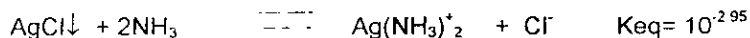


cuya constante se obtiene a partir de los siguientes equilibrios:

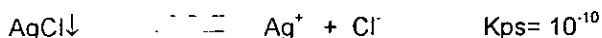
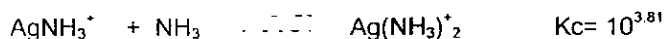
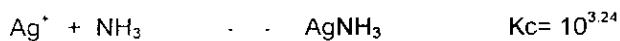


$$K_{eq} = \frac{10^{-10}}{10^{-15}} = 10^5$$

Para la reacción:

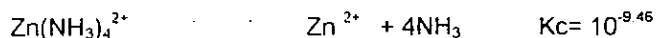
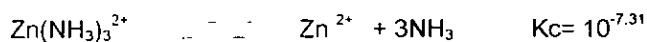
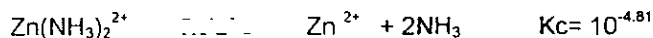
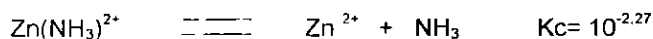


cuya constante la obtenemos a partir de los siguientes equilibrios:

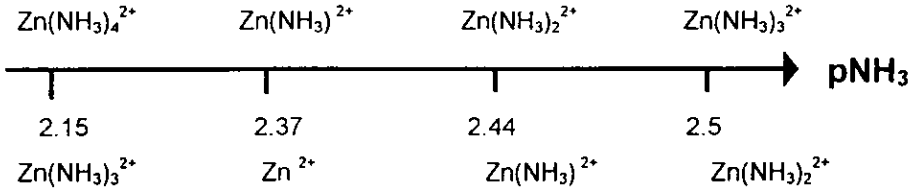


Como se puede apreciar la constante de equilibrio del hidroxocomplejo es mucho mayor que la del diaminplata, se afirma que el hidroxocomplejo no se forma ya que experimentalmente no se observa la formación de precipitado, lo cual indicaría la presencia del hidróxido de plata. Lo anterior se puede explicar en base a la cinética de las reacciones, indicando que es mayor la velocidad de formación del diaminplata y al no existir Ag^+ libre ya no es posible que se formen los hidroxocomplejos.

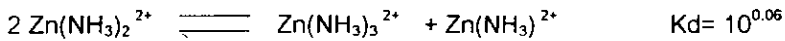
Estabilidad de la especie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$



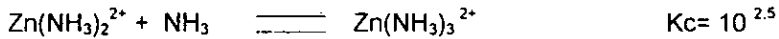
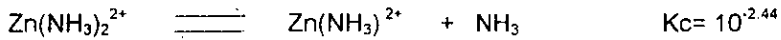
Si la colocamos en una escala de pNH_3



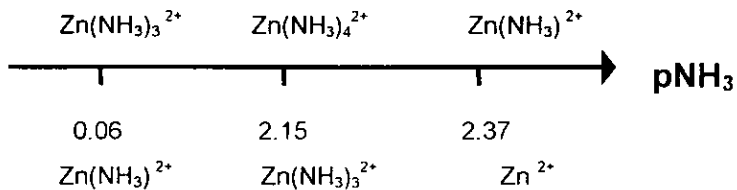
Se observa que la especie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ dismuta al igual que la especie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ si obtenemos su constante de dismutación:



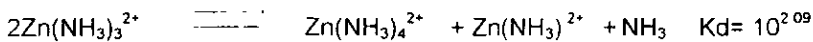
La constante la obtenemos a partir de los siguientes equilibrios:



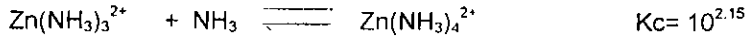
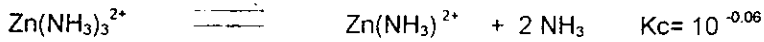
Reordenando la escala de pNH_3



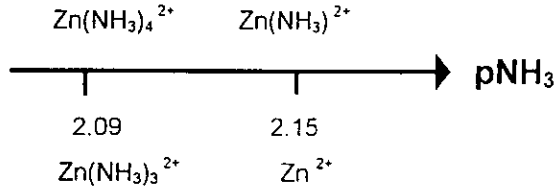
Existe una dismutación espontánea de la especie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ cuya constante tiene un valor de :



Si se tienen los equilibrios:

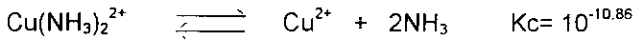
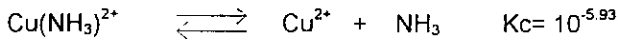


reordenando la escala:

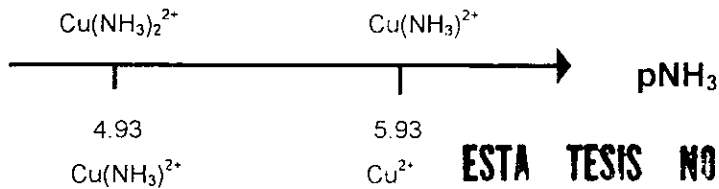


Como se puede observar la especie predominante al pNH_3 de trabajo, el cual es 0, la especie predominante es el $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Estabilidad de la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$



En una escala de pNH_3



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

Como se puede observar en la escala la especie predominante a $\text{pNH}_3=0$, que es el pNH_3 de trabajo, es el $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

de la siguiente ecuación:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0} + 0.06 \log \frac{1}{[\text{NH}_3]^2} + 0.06 \log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \dots (2)$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \quad K_g = 10^{-7.05} \dots (3)$$

Despejando de la ecuación 3 la $[\text{Ag}^+]$ y sustituyendo en la ecuación 1 tenemos:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_g [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + 0.06 \log \frac{K_g [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \dots (4)$$

Reordenando los términos que son constantes tenemos:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + 0.06 \log \frac{K_g}{[\text{NH}_3]^2} + 0.06 \log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \dots (5)$$

Como se puede observar los últimos términos de las ecuaciones 2 y 5 son iguales por lo que el potencial del par $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0$ esta dado por:

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0 = E^{\circ}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + 0.06 \log \frac{K_g}{[\text{NH}_3]^2}$$

Sustituyendo valores

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0 = 0.799 \text{ V} + 0.06 \log \frac{10^{-7.05}}{1}$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0 = 0.376 \text{ V}$$