

**ESTANDARIZACIÓN PARA EL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ORO
AMARILLO DE 18 KILATES Y PLATA DE 925 MILÉSIMAS CON CIANURO DE
SODIO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

**ANUAR ANXOR FLOREZ OJEDA
ANDRES FERNANDO MUÑOZ QUINTERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2004**

**ESTANDARIZACIÓN PARA EL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ORO
AMARILLO DE 18 KILATES Y PLATA DE 925 MILÉSIMAS CON CIANURO DE
SODIO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

**ANUAR ANXOR FLOREZ OJEDA
ANDRES FERNANDO MUÑOZ QUINTERO**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título
de Ingeniero Químico

**Director:
HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ
Profesor Titular**

**Co-Director:
JULIO ELIAS PEDRAZA
Profesor Titular**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2004**

DEDICATORIA

A Dios por sus inagotables bendiciones. A Isabel, mi madre y amiga por su amor y apoyo, y a Vicky por ser mujer como ninguna.

ANNUAR ANXOR FLOREZ OJEDA

Este libro está dedicado con amor a mi madre, a mi familia, a Laura y a todos los que me apoyaron en la realización de este proyecto.

ANDRES FERNANDO MUÑOZ QUINTERO

AGRADECIMIENTOS

Al profesor y amigo Humberto Escalante Hernandez por su colaboración y entrega en la realización del presente trabajo.

A Colciencias, al grupo de investigación en minerales Biohidrometalurgia y Medio Ambiente de la Universidad Industrial de Santander y al Centro de Desarrollo Productivo de Joyería de Bucaramanga.

RESUMEN

TITULO: ESTANDARIZACION PARA EL PROCESO DE PULIMENTO QUIMICO DE ORO AMARILLO DE 18 KILATES Y PLATA DE 925 MILESIMAS CON CIANURO DE SODIO Y PEROXIDO DE HIDROGENO*

AUTOR(ES): FLOREZ OJEDA A. A., MUÑOZ QUINTERO A. F.**

PALABRAS CLAVES: Oro 24 kilates, oro 18 kilates, plata de 925 milésimas, peróxido de hidrógeno, pulimento químico, cianuro.

RESUMEN:

El proceso de pulimento químico de piezas de joyería de oro y plata, conocido como "Bomba", es realizado por los joyeros de Bucaramanga y su área metropolitana de manera artesanal sin tener en cuenta ningún tipo de control sobre la operación, realizando las mediciones de los volúmenes y los pesos de los reactivos en forma no adecuada. Los efluentes del proceso de pulimento químico generan contaminación debido a la elevada concentración de las especies metálicas y sustancias tóxicas presentes (488 ppm de Au, 60 ppm de Ag, 55 ppm de Cu, 2.63 ppm de Zn, 3.94 ppm de Ni y 2516 ppm de CN). Tras la recuperación del oro los efluentes residuales se vierten directamente a la red de alcantarillado sin ningún tratamiento previo.

El objetivo de este trabajo fue la estandarización del proceso de pulimento químico de oro de 18 kilates y de plata de ley 925 milésimas, con cianuro de sodio (NaCN) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Para encontrar las mejores condiciones de operación se realizó un diseño factorial de experimentos 2⁴ y a partir de los resultados obtenidos se elaboró un protocolo para el sector joyero de Bucaramanga y su área metropolitana.

Como resultado de la estandarización se logró disminuir la concentración de las especies metálicas y sustancias tóxicas presentes en los efluentes, según los siguientes porcentajes: 37.78% oro, 41.1% plata, 1.7% Cobre, 76.05% Zinc, 36.73% Níquel y 40.14% para el cianuro; además de mejorar el brillo de las piezas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ing. Físico-Químicas, Escuela de Ing. Química, Humberto Escalante Hernandez

ABSTRACT

TITLE: STANDARDIZATION FOR THE PROCESS OF CHEMICAL POLISH OF YELLOW GOLD OF 18 KILATES AND THOUSANDTH SILVER OF 925 WITH CYANIDE OF SODIUM AND PEROXIDE OF HYDROGEN*

AUTHORS: FLOREZ OJEDA A. A., MUÑOZ QUINTERO A. F.**

KEY WORDS: 18 carat gold, hydrogen peroxide, chemical polishing, cyanide, Silver.

SUMMARY:

The chemical polish process of pieces of jewelry shop of gold and silver, known like "Bombing", is made by the artisan jewelers of Bucaramanga and their metropolitan area, without considering any type of control on the operation, making the measurements of the volumes and the weights of the reagents in form no adapted. The effluents of the chemical polish process generate contamination due to the high concentration of the metallic species and present toxics substances (488 ppm of Au, 60ppm, of Ag, 55 ppm of Cu ppm, 2.63ppm of Zn, 3.994 ppm of Ni and 2516 of CN). After the recovery of gold the residual effluents are spilled directly to the network of sewage system without no previous treatment.

The objective of this work was the standardization of chemical polish process the gold of 18 kilates and silver of law 925, with cyanide of sodium (NaCN) and hydrogen peroxide (H₂O₂). In order to find the best conditions of operation was made a factorial design of experiments 24 and from the obtained results was elaborated a protocol for the sector jeweler of Bucaramanga and his metropolitan area.

As result of the standardization were managed to diminish the present concentration of the metallic species and toxics substances in the effluents, according to the following percentage: 37,78% gold, 41,1% silver, 1,7% Cobre, 76,05% Zinc, 36,73% Nickel and 59,86 for the cyanide; besides to improve the brightness of the pieces.

* Final studies work report

** Physic-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Humberto Escalante Hernandez

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1 MATERIAS PRIMAS DEL SECTOR JOYERO	4
1.1.1 El Oro	5
1.1.2 Aleaciones Oro/Plata/Cobre de 18 kilates	6
1.1.3 La Plata	7
1.2 PROCESOS PARA LA ELABORACIÓN DE JOYAS EN BUCARAMANGA Y SU ÁREA METROPOLITANA	9
1.3 PROCESO QUÍMICO DE PULIMENTO DE JOYAS DE ORO Y PLATA (PQPOP) EMPLEADO POR LOS JOYEROS DE BUCARAMANGA	9
1.4 QUÍMICA DEL PROCESO BOMBA	11
1.4.1 Aleaciones del tipo AuCu	11
1.5 TERMODINÁMICA DEL PROCESO BOMBA	13
1.5.1 Diagramas de Estabilidad para el Oro y la Plata	13
1.6 ESTANDARIZACIÓN DE PROCESOS	17
1.6.1 Aspectos Generales de la Estandarización	17
1.6.2 Etapas de la Estandarización	18
1.7 MEDICIÓN DE BRILLO	18
1.7.1 Brillo especular	19
1.7.2 Factores que afectan la medición de brillo	19
1.8 CONTAMINACIÓN DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN EL PQPOP	20
1.9 NORMATIVIDAD AMBIENTAL	21
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 ESTUDIO TEORICO PRACTICO DEL PQPOP	23
2.2 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	24
2.2.1 Caracterización del Oro y la Plata	24

2.2.2	Elaboración de Probetas de Oro y Plata de Geometría Plana	24
2.3	IDENTIFICACIÓN DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL PQPOP	25
2.4	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO PARA MEDIR EL BRILLO EN PROBETAS DE ORO Y PLATA	26
2.4.1	Indicadores de Calidad de Brillo para la Plata y el Oro	28
2.4.2	Metodología para el Registro de Brillo	29
2.5	PRUEBAS DE PULIMENTO QUÍMICO EN EL TALLER DE JOYERÍA	30
2.6	CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LAS PRUEBAS REALIZADAS EN EL TALLER DE JOYERÍA	31
2.6.1	Indicadores para Evaluar la Carga Contaminante en los Efluentes del PQPOP	32
2.7	EFICIENCIA DEL PQPOP	36
2.8	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	37
2.8.1	Selección de las Variables del PQPOP para la Experimentación	37
2.8.2	Experimentación en el Laboratorio	39
2.9	DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PQPOP	40
2.10	EVALUACIÓN COMPARATIVA DEL PQPOPS CON EL PROCESOT	40
2.11	ELABORACIÓN DEL PROTOCOLO DEL PQPOP	40
2.12	VALIDACIÓN DEL PQPOPS	41
3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL ORO AMARILLO DE 18 KILATES	42
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LA PLATA DE 925 MILESIMAS	43
3.3	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE PULIMENTO EN EL TALLER DE JOYERÍA	43
3.3.1	Determinación del ICC-E del PQPOPT	45
3.3.2	Resultados de la eficiencia del PQPOP	46
3.4	RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	47
3.5	ANÁLISIS DE LA SIGNIFICANCIA DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS EN EL DISEÑO FACTORIAL	49

3.5.1	Análisis del brillo en probetas de plata	49
3.5.2	Análisis del brillo en probetas de oro	50
3.6	DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DEL PQPOP	51
3.6.1	Resultados del Método de Superficie de Respuesta	51
3.6.2	Determinación del ICC-E de PQPOPS	54
3.7	EVALUACIÓN COMPARATIVA DEL PQPOPS CON EL PQPOPT	54
3.8	PROTOCOLO DEL PQPOP	58
3.8.1	Cabina de Bombeo	58
3.8.2	Manual de Operación para realizar el PQPOP	60
3.9	RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL PQPOPS	61
	CONCLUSIONES	62
	BIBLIOGRAFÍA	64
	ANEXOS	66

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades y Usos del Oro	5
Tabla 2. Aleaciones de Oro amarillo de 750 milésimas	7
Tabla 3. Propiedades y Usos de la Plata	8
Tabla 4. Aleaciones de Plata	8
Tabla 5. Corrientes del PQPOP	11
Tabla 6. Concentración de la Especies Metálicas presentes en los Vertidos Generados en el PQPOP Tradicional	21
Tabla 7. Descriptores de Calidad del Brillo en Probetas de Oro y Plata	28
Tabla 8. Equipos utilizados para la caracterización fisicoquímica de los Efluentes	32
Tabla 9. Descriptores y colores utilizados para representar los Indices de Calidad de Agua	33
Tabla 10. Escala Estándar para la calificación del Nivel de Contaminación de los Efluentes	34
Tabla 11. Grupos de Importancia y sus respectivos pesos de Incidencia Ambiental	35
Tabla 12. Ecuaciones para determinar la Calidad Q de las Variables Seleccionadas	36
Tabla 13. Descriptores de eficiencia para el PQPOP	37
Tabla 14. Variables de Proceso Seleccionadas para el Diseño Factorial	38
Tabla 15. Matriz del Diseño Factorial de Experimentos	39
Tabla 16. Condiciones de Operación para realizar el PQPOPT	44
Tabla 17. Resultados del PQPOPT en Probetas de Oro	44
Tabla 18. Resultados del PQPOPT en Probetas de Plata	45
Tabla 19. Resultados del PQPOP en Probetas de Plata realizado en el Laboratorio	47

Tabla 20. Resultados del PQPOP en Probetas de Oro realizado en el Laboratorio	48
Tabla 21. Resultados del Método de Superficie de Respuesta para el Brillo en Probetas de Plata	52
Tabla 22. Resultados del Método de Superficie de Respuesta para el Brillo en Probetas de Oro	52
Tabla 23. Caracterización fisicoquímica de los efluentes provenientes de las Pruebas en plata al aplicar el método de superficie de respuesta	53
Tabla 24. Caracterización fisicoquímica de los efluentes provenientes de las Pruebas en oro al aplicar el método de superficie de respuesta	53
Tabla 25. Condiciones de Operación para realizar el PQPOPS	53
Tabla 26. Comparación Fisicoquímica de los Efluentes del PQPOPS y el PQPOPT para Pulir Oro	55
Tabla 27. Comparación Fisicoquímica de los Efluentes del PQPOPS y el PQPOPT para Pulir Plata	55
Tabla 28. Comparación de las Condiciones de Operación para realizar el PQPOPS con el PQPOPT	57
Tabla 29. Resultados de la validación del PQPOPS	61
Tabla 30. Tecnologías para el Tratamiento de Cianuro y Metales Pesados Presentes en los Efluentes del PQPOP	83
Tabla 31. Volúmenes de cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno para un determinado peso de material a pulir	85
Tabla 32. Especificaciones de la Cámara de Bombeo	86

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. PQPOP Utilizado en los Talleres de joyería de Bucaramanga y su Área Metropolitana	10
Figura 2. Estructuras cristalinas de la aleación tipo AuCu	12
Figura 3. Diagramas de Pourbaix para el Oro	15
Figura 4. Diagramas de Pourbaix para la Plata	16
Figura 5. Tipos de Reflexión que definen la Función Reflectancia Bidireccional (BDRF)	20
Figura 6. Esquema General de la Estandarización del PQPOP	22
Figura 7. Probetas de Oro para Pulimento Químico	25
Figura 8. Diagrama del equipo medidor de brillo	27
Figura 9. Equipo Medidor de Brillo	30
Figura 10. Esquema para la Realización de las Pruebas de Pulimento y el Análisis Fisicoquímico	31
Figura 11. Caracterización del Oro de 18 Kilates	42
Figura 12. Caracterización de la Plata 925 Milésimas	43
Figura 13. ICC-E del PQPOPT en probetas de plata	45
Figura 14. ICC-E del PQPOPT en probetas de oro	46
Figura 15. Diagrama de Pareto para el Brillo en Probetas de Plata	50
Figura 16. Diagrama de Pareto para el Brillo en Probetas de Oro	50
Figura 17. Comparación del ICC-E del PQPOPS con el PQPOPT para pulir Probetas de plata	56
Figura 18. Comparación de los ICC-E del PQPOPS con el PQPOPT para pulir Probetas de oro	56
Figura 19. Esquema de la cabina de bombeo	58
Figura 20. Esquema de las cubas de bombeo	59

Figura 21. Diagrama de flujo para realizar el PQPOP utilizando la cabina de bombeo	60
Figura 22. Diagrama de flujo para el proceso de armado en la elaboración de piezas de joyería	68
Figura 23. Diagrama de flujo para el proceso de microfusión en la elaboración de piezas de joyería	72

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Procesos de Elaboración de Joyas	66
Anexo B. Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984	73
Anexo C. Tecnologías para control de vertimientos	80
Anexo D. Aspectos de seguridad para realizar el PQPOP	85

INTRODUCCIÓN

En la ciudad de Bucaramanga y su área metropolitana existen cerca de 1000 talleres de joyería que emplean las técnicas de armado y microfusión para la elaboración de joyas con metales preciosos. En ambas técnicas se realiza una etapa de pulimento químico para abrillantar las piezas elaboradas, mediante la remoción de las especies metálicas y óxidos metálicos superficiales con una disolución de cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno. Este proceso es comúnmente conocido como “Bomba”, y se realiza de manera artesanal sin tener en cuenta ningún tipo de control sobre la operación, ni las mediciones adecuadas de volúmenes y pesos de los reactivos empleados.

Los efluentes provenientes del proceso de pulimento químico se componen de una mezcla de cianuro y metales en disolución, que algunas veces es almacenada por los joyeros para la posterior recuperación del oro y la plata mediante cementación con zinc y/o aluminio, y finalmente son vertidos directamente a la red de alcantarillado sin ningún tratamiento previo.

Un estudio realizado por Arcila D. demostró que el vertimiento de los efluentes a la red de alcantarillado, genera un problema de contaminación ambiental de grandes proporciones, debido a la elevada concentración de cianuro y especies metálicas (Oro, Plata, Cobre, Níquel, Zinc), contenidas en los mismos. Dicho estudio también demostró que los talleres de joyería contaminan de igual forma, sin importar los niveles de producción de joyas. Otro estudio realizado por el centro de Desarrollo Productivo de Joyería de Bucaramanga (CDP-Joyería) demostró que en la mayoría de los talleres se desconoce la aplicación de procesos estandarizados para la elaboración de joyas, como es el caso del proceso de

pulimento químico, que se realiza sin tener en cuenta criterios técnico-científicos de operación.

El objetivo del presente trabajo fue determinar las mejores condiciones de operación para realizar el proceso de pulimento químico, que permitan mejorar el brillo de las piezas de joyería y disminuir el nivel de la carga contaminante de los efluentes del proceso bomba.

Para llevar a cabo este trabajo, se estudiaron conceptos a nivel estequiométrico y termodinámico del proceso de pulimento químico. Como no se contaba con un equipo especializado para medir brillo, se diseñó y construyó un equipo para medir el brillo en probetas de Oro y Plata de geometría plana siguiendo la norma ASTM E-430, y la norma ISO 2813. La información generada por el equipo medidor de brillo se interpretó mediante la utilización de descriptores de calidad, que fueron validados en un taller de joyería, con la colaboración de un experto en calidad de brillo.

Se realizó un diseño factorial de experimentos 2^4 para encontrar las mejores condiciones de operación del proceso de pulimento químico y se diseñó una cabina de Bombeo para llevar a cabo el proceso, junto con un protocolo que incluye la estimación de las medidas de precisión, el cual permite a los joyeros utilizar las cantidades de reactivos y volúmenes de solución necesarios para pulir una determinada cantidad de joyas de oro y plata.

Los resultados obtenidos mostraron que el proceso de pulimento químico de oro y plata se debe realizar a una temperatura de 92°C , empleando una disolución de cianuro de 9,4 g/L, para obtener excelentes valores de brillo. En estas condiciones se logró disminuir el nivel de la carga contaminante de los efluentes. Para el pulimento en probetas de oro amarillo de 18 kilates los porcentajes de disminución de las sustancias presentes en los efluentes fueron: (37,78%) Oro, (41,4%) Plata,

(1,7%) Cobre, (95,49%) Níquel, (76,05%) Zinc y (40.14%) cianuro. Para el pulimento en probetas de plata de 925 milésimas, los porcentajes de disminución de las sustancias presentes en los efluentes fueron: (18.08%) Plata, (59.6%) Cobre, (23.83%) Zinc, (40.86%) Níquel y (29.67%) cianuro.

Por lo tanto, implementar el proceso estandarizado en los talleres de joyería de Bucaramanga y su área metropolitana se convierte en una alternativa viable para mitigar el impacto ambiental generado por este sector de la industria.

1. FUNDAMENTO TEORICO

Colombia se encuentra entre los primeros lugares de los países productores de oro en el ámbito mundial, y también es el primer exportador de esmeraldas y el sexto exportador mundial de oro, siendo Santander uno de los principales Departamentos productores del mismo a escala nacional.¹

Bucaramanga es uno de los principales centros productores de joyas, no sólo por el alto número de microempresas y empresas del ramo existentes, sino por el volumen de oro procesado (el estimativo de producción total promedio mensual de joyas en la ciudad es de 4000 kilos), con el cual se abastece el 70% del mercado nacional; convirtiéndose así en un renglón importante para la economía de la región. Se estima que existen en Bucaramanga y su área metropolitana cerca de 1000 talleres de joyería que generan 5000 empleos directos y 3000 indirectos con ventas superiores a tres mil millones de pesos mensualmente.²

1.1 MATERIAS PRIMAS DEL SECTOR JOYERO

En el sector joyero correspondiente a Bucaramanga y su Área Metropolitana, por orden de importancia y de utilización en la producción, el oro fino amarillo de color intenso (aunque a veces se utiliza el blanco e incluso el rojo) es el metal más usado en los talleres, en sus diferentes kilates, de 18, 10 y 14. En segundo lugar se trabaja la plata, con las mismas características que el oro fino, pero muy maleable y dúctil, sensible a los cambios de temperatura, además a más bajo precio.

¹ COLCIENCIAS. Plan estratégico del programa Nacional de desarrollo industrial y calidad. Bogotá D.C. 2000. p. 29.

² NODO DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA. Diagnóstico ambiental del sector de joyería en el área metropolitana de Bucaramanga. Bucaramanga. 2000.

1.1.1 El oro. El oro siempre ha sido y probablemente seguirá siendo, el metal más utilizado por los joyeros. Oro y joyería, de hecho, son casi sinónimos en la mente de las gentes, porque hasta donde alcanzan nuestros conocimientos, siempre se ha utilizado para ese propósito. En la tabla 1 se describen algunas de sus propiedades y usos comunes.

Tabla 1. Propiedades y usos del oro

Característica	Descripción
Propiedades Físicas	Metal denso, blanco y de color amarillo intenso. Símbolo químico: Au, Peso atómico: 196.967, Densidad: 9,3 g/cm ³ , Punto de fusión: 1063°C, Punto de ebullición: 2970°C.
Propiedades Químicas	Es fácilmente soluble en agua regia o en otras mezclas que desprendan cloro. También lo disuelve el yodo en estado nascente y los cianuros. No lo atacan el ácido clorhídrico, el ácido nítrico ni los álcalis fundidos. Se amalgama bien con el mercurio.
Propiedades Mecánicas	Es el más dúctil y maleable de todos los metales. Pequeñas impurezas tales como bismuto y plomo disminuyen su maleabilidad. Resistencia a la tracción: 14,5 Kg/mm ² , Dureza Brinell fundido: 25 Kg/mm ² Modulo de elasticidad: 7000 a 9000 Kg/mm ²
Usos	Tres cuartas partes de la producción mundial del oro se consume en joyería. Sus aplicaciones especialmente en electrónica, consumen 10-15%. El remanente está dividido entre los empleos médicos y dentales, acuñación y reservas para el gobierno y particulares.

ALSINA, Jorge. Los Metales en la Joyería Moderna. Madrid : Alsina, 1989. p. 25.

En el comercio el oro es el más común de los metales preciosos. Las piezas de joyería fabricadas en oro puro, ofrecen una alta resistencia a la corrosión, pero muy poca a la deformación. Por medio de aleaciones se pueden obtener diferentes colores de oro dependiendo de los metales empleados en cada caso y de las cantidades de cada uno de ellos. Entre los colores más destacados se encuentran:

- El rojo, con predominio de cobre.

- El amarillo, con aleación de cobre y plata.
- El verde, con aleación de plata y/o cadmio.
- El blanco, con aleación de níquel, platino o paladio.

El oro se encuentra distribuido por todo el mundo, pero es muy escaso y por esto es un elemento raro. El oro metálico o natural, y varios minerales telúricos son las únicas formas de oro presentes en la Tierra. El oro natural existe en las rocas y minerales de otros metales, especialmente en el cuarzo y la pirita, o puede estar disperso en arenas y gravas (oro en aluvión).³

Para indicar la calidad de una aleación de oro se utilizan preferiblemente dos unidades de medida: la milésima y el kilate. De las dos unidades citadas, la milésima es la más precisa y equivale a una parte de oro por cada mil de aleación. El kilate es una unidad de calidad y no debe confundirse con el quilate, que es una unidad de peso para piedras preciosas; por esta circunstancia el oro fino también es conocido como oro de 24 kilates.

En el sector joyero de Bucaramanga y su área metropolitana generalmente se emplean aleaciones ternarias de oro de 18 kilates (especialmente de color amarillo) conformadas por oro, plata y cobre, las cuales se describen a continuación.

1.1.2 Aleaciones Oro/Plata/Cobre de 18 kilates (750 milésimas). En muchos países del mundo las aleaciones de oro de 18 kilates están consideradas como las más importantes, una buena prueba de ello radica en que las piezas de joyería más selectas, se fabrican en aleaciones con este título. Su ductilidad, dureza, resistencia al desgaste y apariencia son verdaderamente notables y se pueden fundir y soldar cómodamente.

³ <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Au.htm>

Gracias a las propiedades del cobre y de la plata, estas aleaciones ofrecen una gama de colores que va desde el verde al rojo.

Aunque las aleaciones de 750 milésimas suelen ser ternarias oro/plata/cobre, algunas veces se modifican sus propiedades con adiciones de níquel o zinc. En la tabla 2 se describen las cantidades de cada uno de los componentes y las densidades de las aleaciones ternarias oro/plata/cobre más utilizadas para la elaboración de artículos de joyería.

Tabla 2. Aleaciones de oro amarillo de 750 milésimas

Oro (milésimas)	Plata (milésimas)	Cobre (milésimas)
750	250	0
750	214	36
750	125	125
750	35	215
750	0	250

Domínguez, David. Tecnología en Joyería. Corporación escuela tecnológica del oriente. Bucaramanga. 2000.

1.1.3 La Plata: La plata es un metal lustroso de color blanco-grisáceo, que algunas veces se encuentra en la naturaleza como elemento libre (plata nativa) o mezclada con otros metales. Sin embargo, la mayor parte de las veces se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata. Los principales minerales de plata son la argentita, la cerrargirita y varios minerales en los cuales el sulfuro de plata está combinado con los sulfuros de otros metales.

Después del oro la plata es el metal más empleado en joyería por poseer propiedades similares a las del oro y bajos costos de adquisición. En la tabla 3 se describen algunas de sus propiedades y usos comunes.

Tabla 3. Propiedades y usos de la plata

Característica	Descripción
Propiedades Físicas	Metal de color blanco brillante, más duro que el oro y menos duro que el cobre. Símbolo químico: Ag, Peso atómico: 107.8, Densidad: 10.5g/cm ³ , Punto de fusión: 962°C, Punto de ebullición: 2212°C.
Propiedades Químicas	No se oxida en condiciones normales. La disuelve fácilmente el ácido nítrico, el ácido sulfúrico concentrado y los cianuros. La ataca el ácido sulfídrico. No la atacan los ácidos orgánicos.
Propiedades Mecánicas	Después del oro es el metal más dúctil y maleable de todos los metales. Resistencia a la tracción: 29Kg/mm ² . Modulo de elasticidad: 6000 a 8000 Kg/mm ²
Usos	La plata posee la más alta conductividad térmica y eléctrica, se utiliza en contactos eléctricos y electrónicos. Se emplea mucho en joyería. Entre las aleaciones en que es un componente están las amalgamas dentales y metales para cojinetes

ALSINA, Jorge. Los Metales en la Joyería Moderna. Madrid : Alsina, 1989. p. 27.

Las aleaciones de plata de 925 y 800 milésimas son las más utilizadas en el sector joyero. La aleación de 925 milésimas que mayormente se emplea para exportación se denomina "Sterling Silver". El cobre es considerado como el elemento más idóneo para mejorar las propiedades de la plata y puede decirse que la mayoría de la plata queda reducida al binario plata/cobre. No obstante en casos en los que se requiere mayor dureza también suele añadirse níquel y zinc. Las aleaciones de plata ligada con Cobre, Níquel y Zinc, se describen en la tabla 4.

Tabla 4. Aleaciones de plata

Plata (milésimas)	Cobre (milésimas)	Níquel (milésimas)	Zinc (milésimas)
950	35	7	8
925	51	11	13
900	69	15	16
800	138	30	32

ALSINA, Jorge. Los Metales en la Joyería Moderna. Madrid : Alsina, 1989. p. 48.

1.2 PROCESOS PARA LA ELABORACION DE JOYAS EN BUCARAMANGA Y SU AREA METROPOLITANA

En la actualidad el Sector Joyero de Bucaramanga utiliza dos procesos en la fabricación de joyas: el Armado, muy artesanal y la microfusión, método muy difundido a nivel mundial e indispensable en la joyería moderna; los cuales aparecen descritos en el anexo A.

1.3 PROCESO QUIMICO DE PULIMENTO DE JOYAS DE ORO Y PLATA (PQPOP) EMPLEADO POR LOS JOYEROS DE BUCARAMANGA

El proceso de pulimento químico “Bomba” puede ser empleado muy eficazmente para darle brillo aleaciones de oro de color y plata. Este proceso se aplica después de que todas las soldaduras, metales y adornos han sido completados.

El PQPOP, es realizado por los joyeros de Bucaramanga y su área metropolitana de manera artesanal sin tener en cuenta ningún tipo de control sobre la operación, realizando las mediciones de los volúmenes y los pesos de los reactivos en forma no adecuada. Inicialmente preparan una disolución de cianuro de sodio cuya concentración puede variar entre 8 y 15 g/L. Esta disolución se calienta en una estufa hasta ebullición y luego es trasladada a otro recipiente donde se adiciona al tanteo peróxido de hidrógeno. Posteriormente las piezas se sumergen en la disolución unos cuantos segundos, hasta que ocurre una explosión, producto de la reacción enérgica entre el cianuro de sodio y el peróxido de hidrógeno en presencia de las especies metálicas. Este procedimiento se realiza de una a tres veces, según criterio del joyero.⁴ En la Figura 1 se esquematiza el PQPOP y en la tabla 5 se definen las corrientes del proceso.

⁴ ARCILA, Diego Alonso. Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de pulimento químico de piezas de oro y plata en talleres de joyería de Bucaramanga. Bucaramanga 2003, 150 p. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander.

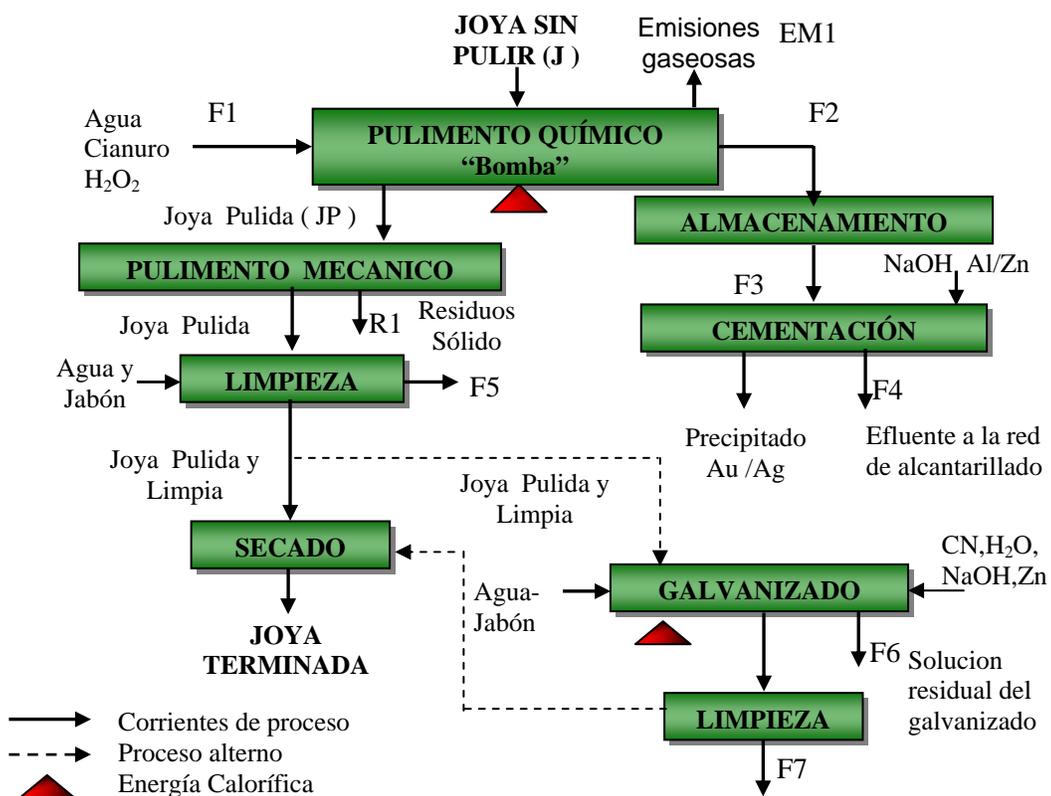


Figura 1. PQPOP Utilizado en los Talleres de joyería de Bucaramanga y su Área Metropolitana

Las soluciones gastadas de cianuro y peróxido de hidrógeno se acumulan en un tanque de almacenamiento para la posterior recuperación del oro y la plata mediante cementación con láminas o polvo de aluminio o zinc, y los efluentes residuales son vertidos a la red de alcantarillado sin ningún tipo de neutralización o tratamiento previo ocasionando un problema de contaminación ambiental de grandes proporciones.

Tabla 5. Corrientes del PQPOP

Corriente	Nombre	Contenido
F1	Disolución de entrada	Cianuro de sodio + peróxido de hidrógeno + agua
F2	Disolución salida Bomba	Cianuro de sodio, Cianato, peróxido de hidrógeno, Oro, Plata Cobre, Níquel, Zinc y otros metales.
F3	Solución acumulada	Cianuro de sodio, Cianato, peróxido de hidrógeno, Oro, Plata Cobre, Níquel, Zinc y otros metales.
F4	Vertimiento solución residual de la cementación	Cianuro de sodio, Cianato, peróxido de hidrógeno, $\text{NaAl}(\text{CN})_4$ Oro, Plata Cobre, Níquel, Zinc, y otros metales.
F5	Vertimientos de limpieza	Agua + jabón
F6	Vertimiento solución residual de galvanizado	CN, H_2O , NaOH, metales
F7	Vertimientos de limpieza	Agua + jabón
R1	Residuos sólidos metálicos	Au o Ag
EM1	Emisiones gaseosas	Vapores de cianuro y agua.
J	Pieza de joyería	Aleación compuesta por Oro, Plata, Cobre, Zinc, Níquel, Aluminio y otros metales en menor proporción.

1.4 QUIMICA DEL PROCESO BOMBA

1.4.1 Aleaciones del tipo AuCu. Cuando este tipo de aleaciones se enfría desde 429 °C posee una estructura cúbica de caras centradas en el cual los átomos están arreglados aleatoriamente, estos se segregan en planos de red alternados de oro y cobre los cuales quedan paralelos a una de las caras del cubo como se muestra en la Figura 2. se observa que la distribución de los átomos en las caras laterales es diferente que en la base. Como resultado del proceso de ordenamiento, los tres ejes simétricos en la dirección de las diagonales del cubo han sido destruidos y consecuentemente la estructura ya no tiene la simetría

cúbica completa adoptando un ordenamiento tetragonal. A altas concentraciones, los átomos extra de cobre no se sitúan en el arreglo regular y consecuentemente son fácilmente removidos. Estos átomos de cobre extras son los primeros que retirará el cianuro en el PQPOP.

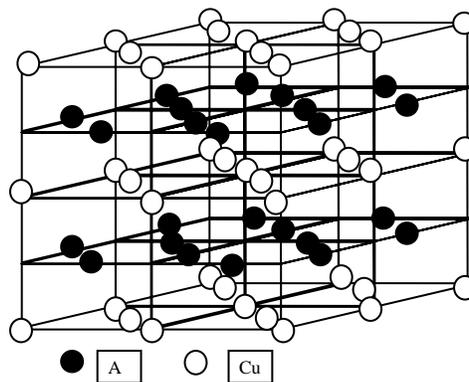
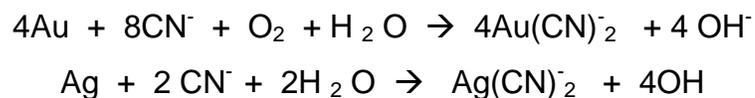


Figura 2. Estructuras cristalinas de la aleación tipo AuCu

El PQPOP se basa en que bajo condiciones oxidantes y pH básicos, el oro y la plata son disueltos y complejados por soluciones diluidas de cianuro. La razón por la cual la pieza queda brillante es porque se retira una capa superficial de metal⁵.

En su forma más sencilla, las reacciones para la dilución del oro y la plata metálica, en una disolución diluida de cianuro en presencia de oxígeno, son las siguientes:



⁵ Higuera, Oscar. Estudio Fundamental del Proceso de Pulimento Químico de Piezas de Joyería. Bucaramanga 2004, 95 p. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander.

Otras reacciones que se presentan en la cianuración de piezas de oro y de plata son:

- $2\text{Cu} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- $6\text{NaCN} + \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{NaOH} + \text{H}_2$
- $\text{NaCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$
- $\text{Zn} + 4\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

El proceso de cianuración, está influido por la concentración de oxígeno en el medio. La solubilidad del oxígeno en la solución cianurada depende de la presión parcial del oxígeno, la temperatura y la fuerza iónica en condiciones hidrodinámicas. Otros factores que afectan el proceso son el pH, la concentración de cianuro y la presencia de cianicidas. El poder disolvente del cianuro depende del contenido de radical CN^- ; en el KCN esta contenido en un 40%, y en el NaCN en un 53%.⁶

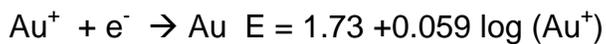
1.5 TERMODINAMICA DEL PROCESO BOMBA

La termodinámica de las reacciones de interés en el proceso de pulimento químico puede ser descrita mediante los diagramas de estabilidad de Pourbaix, los cuales muestran el potencial en función del pH. Estos diagramas son adecuados cuando se estudia las reacciones de óxidos simples o metales. A continuación se describen los diagramas de Pourbaix para los sistemas Au-H₂O, Au-H₂O -CN⁻ y Ag-H₂O.

1.5.1 Diagramas de Estabilidad para el Oro y la Plata. En el oro ocurren los estados de oxidación 0, +1, +2, +3. El ión auroso Au⁺¹ no es estable en agua; el ión aúrico Au⁺³ es un oxidante fuerte. Estos iones asociados a formas complejas

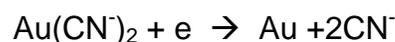
⁶ Ballesteros, Jeanneth y SERRANO, María. Cianuración de oro y plata con extracción previa del cobre por medio de la tostación o sulfatación en minerales sulfurados. **Bucaramanga 1989, 125p.** Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander.

pueden ser estables en soluciones acuosas. De acuerdo a los estudios realizados por Pourbaix y aplicando la ecuación de Nernst al oro, se hallan las ecuaciones de potencial en función del pH a 25°C para cada una de las reacciones que suceden en soluciones oro – agua.⁷ Los altos potenciales estándar para las reacciones de reducción de los iones auroso y aúrico, indican que ambos iones son altamente oxidantes bajo condiciones normales.



Los valores de E^0 ($\text{Au}^+ = 1.73 \text{ v}$, $\text{Au}^{+3} = 1.498$) muestran que ambos iones tienden a ser inestables en solución, incluso en el agua, y serán precipitados por agentes reductores muy débiles. Esto indica que las zonas oxidadas del oro existen solo a potenciales mayores que la línea discontinua superior en la Figura 3 (a), que corresponde a la oxidación del agua; así el agua sería oxidada a oxígeno y reduciría cada una de las formas oxidadas a oro metálico. Pero en presencia de elementos ligantes, el oro quedará en estado oxidado. En agua pura, los iones Au^{+1} y Au^{+3} forman los respectivos iones acuosos los cuales proveen muy baja estabilidad debido a los altos potenciales de oxidación.

El oro se disolverá en una solución acuosa que tenga el ligante apropiado siempre y cuando exista un agente apropiado. Para el caso estudiado el ligante apropiado es el cianuro y en la Figura 3 (b) se pueden ver los cambios de solubilidad que se presentan en el oro por su acción junto con la del oxígeno. La presencia del Ion CN^- , disminuye el potencial de reducción y hace más fácil la disolución del metal y su permanencia en solución a través de todo el rango de pH.



⁷CAICEDO, M. Electrorecuperación de Oro y Plata a partir de Soluciones de Cianuración de minerales Auroargentíferos. Bucaramanga 1996, 78p. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. 1996

En el diagrama de la Figura 3 (b), la línea 1 muestra la disminución del potencial para el $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}$ y la forma como varía con el pH. El efecto que tiene la hidrólisis del cianuro en la proporción de cianuro total que está presente como cianuro libre, es disminuir la eficiencia de la reacción.

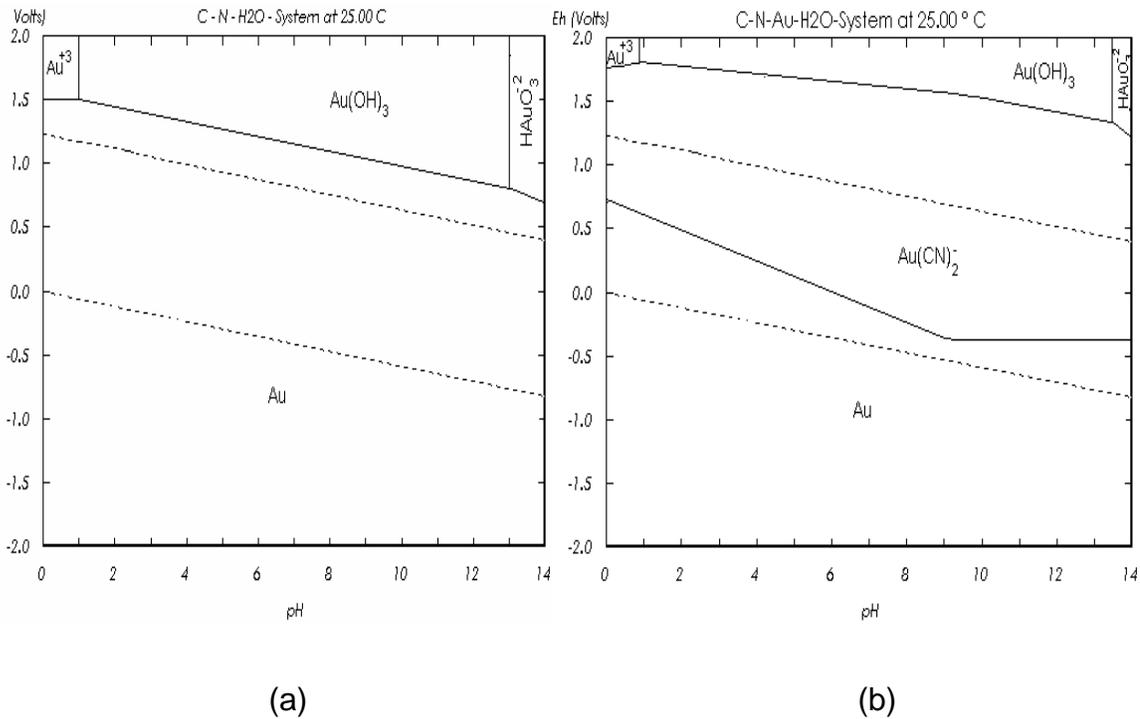


Figura 3. Diagramas de Pourbaix para el Oro

Valores altos de pH indican incremento en la concentración de cianuro libre; el potencial de reducción disminuye y la reacción de cianuración es más favorable. A valores bajos de pH, la concentración del ion cianuro libre es baja y por consiguiente la reacción se desplaza en el sentido indicado y el potencial de reducción es alto, por eso es de esperarse que al agregar mas cantidad de peróxido de hidrogeno se disuelvan más rápido los metales de la pieza de joyería al hacer el proceso bomba.

El par $O_2 - OH^-$ es un oxidante suficientemente fuerte para conducir la reacción hacia la izquierda, por lo cual el oro se disuelve evitándose la reducción del aurocianuro. El área rodeada por las líneas 2, 3 y 4 muestra que el complejo aurocianuro, aunque mucho menos estable que el cianuro, puede ser estable en soluciones que contienen oxígeno. Se observa también que el oxígeno y el peróxido no son suficientemente fuertes para efectuar la oxidación del oro al cianuro aúrico, y explica porque se forma exclusivamente el complejo auroso cuando soluciones de cianuro que contienen oxígeno reaccionan con el oro. En el diagrama también se aprecia como la estabilidad del hidróxido aúrico sólido, del oro Au^{+3} soluble y del $H_2AuO_3^-$ se disminuye por la introducción del cianuro.

En ausencia de agentes oxidantes, la plata metálica es muy estable, sin embargo en condiciones oxidantes puede ser llevada al estado Ag^{+1} y cuando el medio se mantiene a pH elevado, se puede formar AgO^- . En la figura 4 se esquematiza el diagrama de Pourbaix para el sistema $Ag-H_2O$ a $25^\circ C$. Al igual que el oro, la plata en estado metálico cubre una gran parte de la zona de estabilidad del agua.

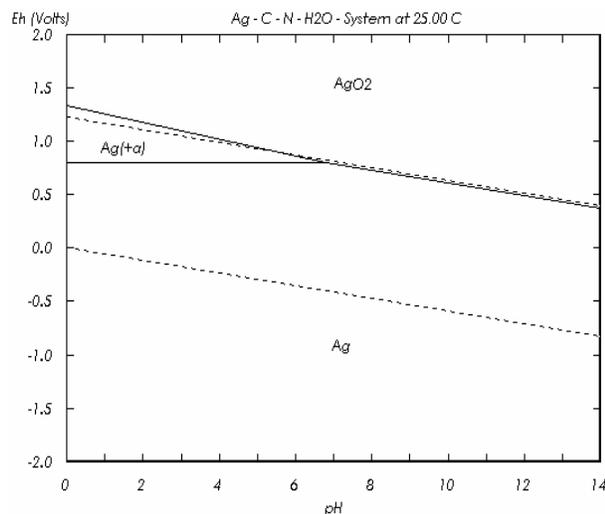


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para la Plata.

1.6 ESTANDARIZACION DE PROCESOS

Estudios realizados en 108 talleres de joyería de Bucaramanga y su área metropolitana, mostraron que el 70% de los talleres visitados no tienen procesos estandarizados; mientras que el 30% restantes manifestaron tener estandarizada alguna etapa de los procesos para la elaboración de joyas, como fundición, Casting y revestimiento de yeso.⁸

1.6.1 Aspectos Generales de la Estandarización. Los estándares permiten incrementar el mercado para los productos que se ajustan a la norma, lo cual conduce a la producción en masa. Otros beneficios son que disminuyen el precio y aumentan la aceptación posterior. Las normas se dividen en dos categorías: de facto y de jure.

- **De facto:** son aquellos estándares que simplemente aparecieron sin ningún plan formal.
- **De jure:** son los estándares formales y legales adoptados por algún organismo de estandarización autorizado.

Los estándares internacionales son producidos por la ISO (Organización Internacional de Estándares), fundada en 1946. Sus miembros son las organizaciones nacionales de estándares de los 89 países integrantes que incluyen ANSI (EEUU), BSI (Gran Bretaña), AENOR (España) entre otros. La principal desventaja imputada a la normalización es su tendencia a congelar la tecnología. Se trata de una actividad lenta y compleja por lo que es usual que a lo largo de este periodo aparezcan nuevas técnicas que no han sido tenidas en cuenta.

⁸ CENTRO DE DESARROLLO PRODUCTIVO DE JOYERIA . Análisis del perfil del joyero de Bucaramanga y su área metropolitana. Bucaramanga. 2003

1.6.2 Etapas de la Estandarización. El proceso de estandarización de técnicas analíticas ajustado a la norma técnica Colombiana NTC ISO 17025 comprende las siguientes etapas:⁹

- **Montaje:** consiste en establecer un procedimiento analítico. Etapa de la estandarización mediante la cual se definen los atributos del método a ensayar, que incluye los siguientes pasos:
 - 1) Procedimiento detallado de análisis, asimilación del método.
 - 2) Verificación de equipos, reactivos y elementos de laboratorio.
 - 3) Ensayo de respuesta o señal.
 - 4) Ensayo preliminar de reproducibilidad.

- **Validación:** la validación es un proceso netamente experimental, efectuada mediante estudios de laboratorio, que permite evaluar o determinar la conveniencia o capacidad de un esquema analítico particular, cuyas características de diseño cumplen con los requerimientos metodológicos y de resultados para la aplicación analítica propuesta; que involucra el desarrollo de un protocolo, que incluye la estimación de las medidas de precisión y exactitud aplicables a cualquier método analítico, esté o no normalizado.

1.7 MEDICION DE BRILLO

El brillo se usa como criterio para evaluar la calidad de un producto, especialmente en productos donde la apariencia estética es muy importante.

⁹ <http://www.fepafem.org.ve/investigaciones/investpdf/art5.pdf>

1.7.1 Brillo Especular. El brillo especular está relacionado con el pulido de la superficie que se observa. La reflexión especular sigue las leyes de la óptica geométrica, y predice que el haz de luz incidente se refleja en una superficie plana con un ángulo igual al de incidencia respecto de la normal a la superficie, de manera general la luz no se refleja fundamentalmente en forma *especular* sino que una gran parte lo hace en forma *difusa*.

1.7.2 Factores que Afectan la Medición de Brillo. La apariencia del brillo está influenciada por los siguientes factores: Propiedades de la superficie, Tipo de material, Perfil de la superficie, Transparencia y Tipo de iluminación. En los materiales, por razones físicas a medida que se aumenta el ángulo de incidencia, aumenta el brillo especular. Esto permite medir el brillo de materiales mates o semi-mates. Es por ello que hay normas que miden el brillo a distintos ángulos, 20°, 45°, 60°, 75° y 85°. La medición de brillo especular se realiza con instrumentos denominados *Brillómetros* que miden la luz reflejada a un ángulo determinado. Las características fundamentales de estos instrumentos son el ángulo de incidencia mencionado y las aperturas de los haces de incidencia y recolección.

En el brillo de las piezas interfieren tres diferentes aspectos en cuanto a la reflexión de la luz: la reflexión difusa, la reflexión especular y el nivel de abrillantamiento de la pieza. En la Figura 5 se muestra la suma de estos tres factores definiendo la función de reflectancia bidireccional (BRDF).¹⁰

¹⁰ A comprehensive physical model for light reflection. Volume 25. Program of computer graphics. Cornell university. 1991

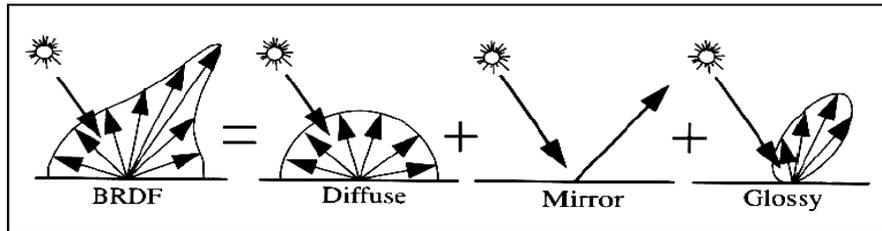


Figura 5. Tipos de reflexión que definen la función reflectancia bidireccional (BRDF)

Al aplicar esta técnica se debe tener en cuenta la longitud de onda del haz de luz que se hace incidir sobre la pieza puesto que de esta variable va a depender la intensidad de luz reflejada y el ángulo de reflexión.

1.8 CONTAMINACION DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN EL PQPOP

En el PQPOP, la carga contaminante es atribuida principalmente al contenido de cianuro y metales como Ag, Cu, Zn y Ni, presentes en el efluente, si no se trabaja en las condiciones de pH adecuadas ($\text{pH} > 8.5$) hay formación de vapores tóxicos HCN.

Estudios realizados por Arcila, D.¹¹ demostraron que la concentración de las especies metálicas contenidas en los efluentes residuales del PQPOP se encontraba por encima de la norma nacional, como se muestra en la tabla 6.

¹¹ ARCILA, Op. cit., p.80

Tabla 6. Concentración de las especies metálicas presentes en los vertidos generados en el PQPOP tradicional.

<i>Especie</i>	Máxima concentración* (ppm)	Concentración (ppm) en vertimientos de talleres	Numero de veces que sobrepasa la norma
Plata	0.5	48.22	96.45
Cobre	3	126.20	42.06
Níquel	2	4.30	2.13
Cianuro	1	2516	2516

*MINISTERIO DE AGRICULTURA. Decreto 1594 del 26 de junio de 1984. Capítulo VI. Normas sobre el vertimiento de los residuos líquidos.

1.9 NORMATIVIDAD AMBIENTAL

La contaminación ambiental se da en todos los ámbitos de la naturaleza, alterando las condiciones “normales” o “ideales” del medio, pero es mucho más notoria y destructiva la que se genera a partir de las actividades realizadas por el hombre.

A raíz de los efectos causados por la contaminación en el planeta, se establecieron los llamados “Límites Permisibles” de contaminación, que establecen las cantidades de contaminantes pueden ser liberadas en el desarrollo de las diferentes actividades del hombre en su diario vivir. Para cada actividad y tipo de sustancia contaminante existe un límite de permisividad, que pretende causar el mínimo daño al medio ambiente con su desarrollo o liberación. Actualmente se están creando e implementando tecnologías denominadas “Tecnologías Limpias”, que pretenden eliminar los límites permisibles de contaminación, ya que su finalidad es no generar ningún tipo de sustancia residual en cualquier tipo de procesos. Las normas que rigen los vertimientos líquidos se encuentran contempladas en el decreto 1594 de la constitución nacional (ver Anexo B).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología empleada para la realización del presente trabajo, se enfocó en la realización de un estudio teórico experimental del PQPOP, con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de operación que permitan disminuir el impacto ambiental negativo ocasionado por la alta concentración de sustancias tóxicas presentes en los efluentes residuales del proceso. La metodología experimental que se planteó para la realización de este trabajo de investigación se encuentra resumida en la Figura 6.

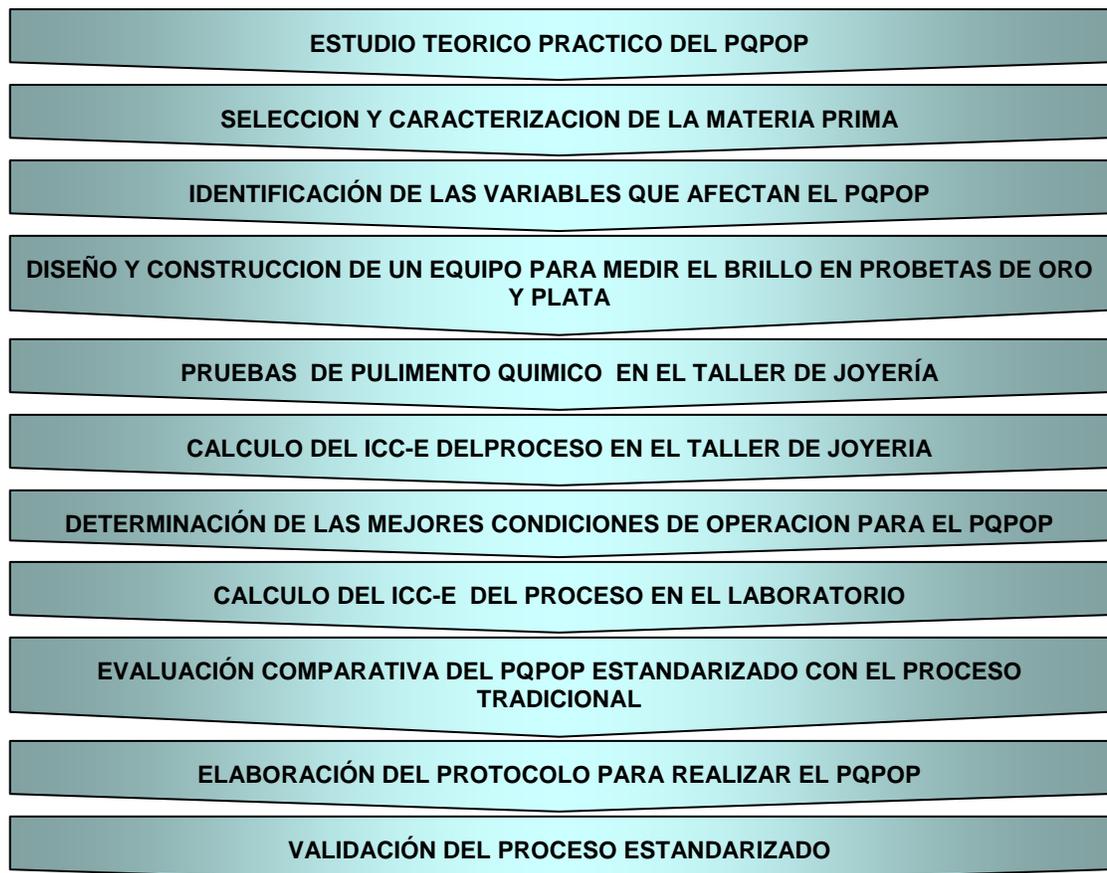


Figura 6. Esquema General de La Estandarización Del PQPOP

2.1 ESTUDIO TEORICO PRACTICO DEL PQPOP

Esta etapa involucró la revisión bibliográfica fundamental en libros, revistas, artículos, trabajos de grado y paginas Web referente a los temas tratados en esta investigación.

Para realización del presente trabajo se contó con la participación del taller de joyería ALQUIMIA, propiedad del señor Humberto Díaz, donde se elaboran joyas empleando los procesos de armado y microfusión (descritos en el Anexo A). En las primeras visitas, además de establecer los métodos de elaboración de joyas, se pudo observar que los joyeros realizan el *Proceso Químico de Pulimento de Oro y Plata Tradicional (PQPOPT)*, descrito en el capítulo anterior, sin tener en cuenta ningún tipo de control sobre la medición de pesos y volúmenes de los reactivos empleados, siendo ésta una de las principales causas de la alta contaminación alusiva al proceso.

Mediante la realización de pruebas preliminares de pulimento químico en distintas piezas de joyería se identificaron las principales variables que rigen el proceso y se establecieron las características geométricas de las probetas de oro y plata elaboradas para el estudio.

En el taller de joyería se estableció que la eficiencia del PQPOP se mide en función de las mermas o pérdidas de material de oro ó plata contenido en los efluentes residuales. Según criterios de los joyeros, se considera que un proceso es eficiente cuando las pérdidas de material a pulir no superan el 5%.

2.2 SELECCION Y CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

A partir de las visitas realizadas al taller de joyería y las consultas realizadas en otros talleres, se determinó que la materia prima más utilizada por los joyeros de Bucaramanga y su área metropolitana es el oro amarillo de 18 kilates y la plata de 925 milésimas y por tanto, dicha materia prima fue la seleccionada para estandarizar el PQPOP.

2.2.1 Caracterización del Oro y la Plata. En el taller de joyería Alquimia se adquirió el oro y la plata, y según especificaciones del proveedor el material de oro estaba conformado por 750 milésimas de oro con una liga compuesta por plata y cobre en igual proporción, y, el material de plata estaba conformado por 925 milésimas de plata con una liga compuesta principalmente por oro y zinc.

Para la caracterización fisicoquímica del material de oro, se disolvieron 0.3 gramos de oro en 5 ml de agua regia (4:1 ácido clorhídrico: ácido nítrico) y posteriormente mediante espectrofotometría de absorción atómica se determinó la concentración de metales presentes en la muestra digerida. Para caracterizar el material de plata se procedió en forma similar, pero empleando ácido nítrico en lugar de agua regia. Se utilizaron reactivos analíticos (ácido clorhídrico al 90% y ácido nítrico al 65% de laboratorios Merck.). El equipo empleado fue el espectrofotómetro de adsorción atómica Perkin Elmer 2380.

2.2.2 Elaboración de Probetas de Oro y Plata de Geometría Plana. Para el estudio se elaboraron probetas de oro de 18 kilates y plata 925 milésimas de geometría plana, consistentes en láminas de 1cm x 1cm y 1.5mm de espesor; las cuales se esquematizan en la figura 7.



Figura 7. Probetas de oro para pulimento químico

La elaboración de las probetas de oro y plata se realizó de la siguiente forma:

- El material de oro o plata, se fundió en una cuchara refractaria limpia y luego se vertió en una lingotera rectangular de hierro previamente calentada.
- La pieza fundida se limó y se limpió para su posterior laminación y corte, de tal forma que se obtuvieron probetas cuadradas de 1cm x 1cm, las cuales fueron perforadas en una esquina para ser sujetadas.
- Las probetas cortadas se sometieron a lavado con solución jabonosa hasta la completa eliminación de grasa y residuos sólidos.

2.3 IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL PQPOP

A partir de la información recopilada en la literatura y las visitas realizadas al taller de joyería, se pudo establecer que las variables que rigen el PQPOP son las siguientes:

- **Concentración de Cianuro de sodio:** Los joyeros emplean disoluciones de cianuro de 10 a 12 g/L. Esta variable es importante porque al aumentar la concentración de cianuro aumenta la velocidad de disolución de las especies metálicas, pero también se aumenta el nivel de la carga contaminante de los efluentes.
- **Concentración de peróxido de hidrógeno:** Los joyeros adicionan cantidades de peróxido al tanteo. El peróxido actúa como agente oxidante y su adición

debe ser controlada por que el PQPOP debe realizarse en medio básico con valores de pH superiores a 8.5, por debajo de este valor se favorece la formación de vapores letales de cianuro de hidrógeno.

- **Temperatura:** Los joyeros realizan el PQPOP a temperaturas comprendidas entre 90°C y 100 °C. Cuando se trabaja a temperaturas altas se reducen los tiempos de inmersión de las piezas y se desaloja el hidrógeno de la superficie, aumentando la velocidad de disolución de las especies metálicas.
- **Tiempo:** Cuando la bomba se realiza a bajas temperaturas los tiempos de reacción oscilan entre 3 y 10 minutos, según la concentración de las soluciones empleadas. Cuando el PQPOP se realiza a temperaturas altas, los tiempos de reacción oscilan entre 5 y 10 segundos.
- **Número de inmersiones:** Los joyeros de Bucaramanga realizan de una a dos inmersiones. Una sola inmersión puede ser insuficiente para obtener un buen brillo de las piezas. En la primera inmersión pueden formarse óxidos metálicos superficiales que se pueden retirar fácilmente con una segunda inmersión.
- **Brillo:** Determina la belleza y la calidad de las piezas de joyería. Esta medición del brillo en las piezas de joyería es realizada por los artesanos en forma subjetiva, sin tener en cuenta parámetros de cuantificación.

2.4 DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN EQUIPO PARA MEDIR EL BRILLO EN PROBETAS DE ORO Y PLATA

De acuerdo a la revisión de los fundamentos teóricos sobre brillo y aplicando las leyes de reflexión especular, el equipo de medición de brillo se opera con un ángulo fijo de incidencia de 20°, y las direcciones del ángulo de reflexión de la probeta se registran mediante una escala angular. En la figura 8 se observan las principales partes que conforman el equipo medidor de brillo.

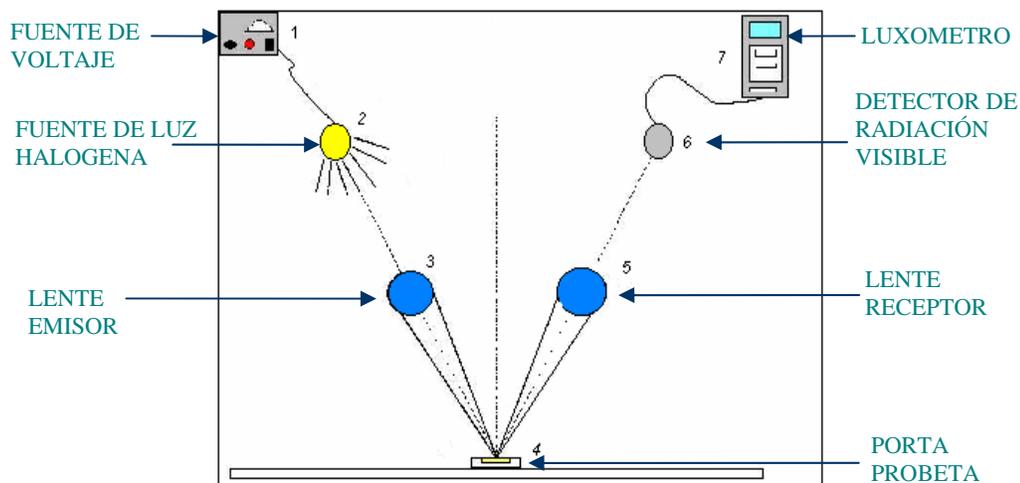


Figura 8. Diagrama del equipo medidor de brillo

El equipo de medición de brillo consta esencialmente de las siguientes partes:

- **Fuente de voltaje:** Fuente de voltaje de 7 A y 20 V. Necesaria para prender la fuente de luz.
- **Fuente de luz:** Bombilla exploradora de luz halógena de 100 Watts.
- **Lente emisor y receptor:** Conjunto de lentes objetivo de un estereoscopio Wil-M8.
- **Porta probeta:** Diseñado para ajustar las probetas de geometría plana.
- **Detector de radiación visible:** Fotosensor de radiación visible tipo C.I.E.
- **Luxómetro:** DIGITAL LIGHT METER. Equipo diseñado para procesar la información recibida por el sensor de radiación visible. Puede dar los resultados en unidades de luxes (intensidad de luz) ó en candela. El sensor tiene la capacidad de detectar radiación visible de lámpara de tungsteno, fluorescente, luz de día y lámpara de mercurio.

Se estableció una escala semicuantitativa para calificar el brillo en las probetas, utilizando piezas de joyería pulidas químicamente por un operario en el taller de

joyería, a las cuales se les midió el grado de luz reflejada en función de los ángulos de incidencia y reflexión utilizando el equipo construido para tal fin.

2.4.1 Indicadores de Calidad de Brillo para la Plata y el Oro. La información generada por el equipo medidor de brillo se interpretó mediante la utilización de descriptores de calidad, con el fin de caracterizar el brillo medido a las probetas de Oro y Plata.

La elaboración de los descriptores se realizó con la participación del taller de joyería Alquimia, donde con la colaboración de un experto en calidad de brillo en piezas terminadas, se asignaron indicadores de calidad de brillo a probetas ahumadas, sin pulir, opacas y pulidas, que arrojaron valores de Intensidad de luz reflejada en el rango de medición del luxómetro de 0 a 2000 luxes. Estos descriptores se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Descriptores de calidad del brillo en probetas de Oro y Plata

Descriptor de Calidad	Intensidad de luz reflejada por la probeta de Plata (Luxes)	Intensidad de luz reflejada por la probeta de Oro (Luxes)
Excelente	> 2000	> 2000
Muy bueno	1500 - 2000	1700-2000
Bueno	1000 – 1500	1400-1700
Regular	500 - 1000	1000-1400
Malo	0 - 500	0 - 1000

Para la elaboración del equipo de medición de brillo se tuvieron en cuentas las siguientes condiciones:

- **Condiciones Geométricas:** Angulo de incidencia 20° y ángulo de reflexión del haz de luz 20°.

- **Condiciones Espectrales:** Las longitudes de onda de la radiación empleada se encuentran en el rango del espectro electromagnético que pertenece al visible.
- **Polarización:** El flujo incidente no está polarizado y el receptor es insensible al estado de polarización del flujo luminoso reflejado.
- **Registro de datos:** Cuando se realizan mediciones de brillo se debe registrar el brillo especular, la intensidad del haz de luz reflejado y la identificación de la escala de brillo con sus valores asignados.

2.4.2 Metodología para el Registro de Brillo. Para la medición del Brillo en las probetas de oro y plata pulidas, se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Ubicar una probeta con ayuda de pinzas en el porta probetas.
2. Establecer la posición tanto del haz de luz incidente sobre la probeta en estudio como del haz de luz reflejada sobre el centro del sensor (ángulo de incidencia 20° , ángulo de reflexión 10°).
3. Cerrar el equipo, luego encender el luxómetro y calibrarlo con el botón zero.
4. Encender la fuente de luz.
5. Registrar el brillo en luxes.
6. Abrir el equipo y ajustar el sensor a un ángulo de recepción del haz de luz de 12° .
7. Cerrar el equipo y tomar el valor registrado en luxes.
8. Repetir el procedimiento anterior hasta llegar a un ángulo de recepción del haz de luz de 30° . (Es decir, hacer un barrido desde 10 hasta 30°).

En la figura 9 se observa el equipo de medición de brillo construido.



Figura 9. Equipo medidor de brillo

El equipo para medir el brillo en probetas de oro y plata fue construido en conjunto con Reyes, P y Fuentes, M., quienes desarrollaron el trabajo de grado titulado: Estudio Teórico Práctico del proceso de Pulimento Químico de Oro y Plata con Tioúrea.

2.5 PRUEBAS DE PULIMENTO QUIMICO EN EL TALLER DE JOYERIA

En el taller se realizaron 8 pruebas de pulimento (4 en probetas de oro y 4 en probetas de plata), a las condiciones de operación establecidas por los joyeros (mencionadas en el numeral 3.3), con el objetivo de determinar el nivel de la carga contaminante presente en los efluentes residuales, la eficiencia del PQPOP en función de las mermas, y el brillo de las probetas pulidas. Las pruebas se realizaron con la ayuda de un operario encargado de realizar el pulimento químico en piezas de joyería.

Las etapas empleadas para realizar las pruebas de pulimento químico en el taller de joyería se muestran en la figura 10.

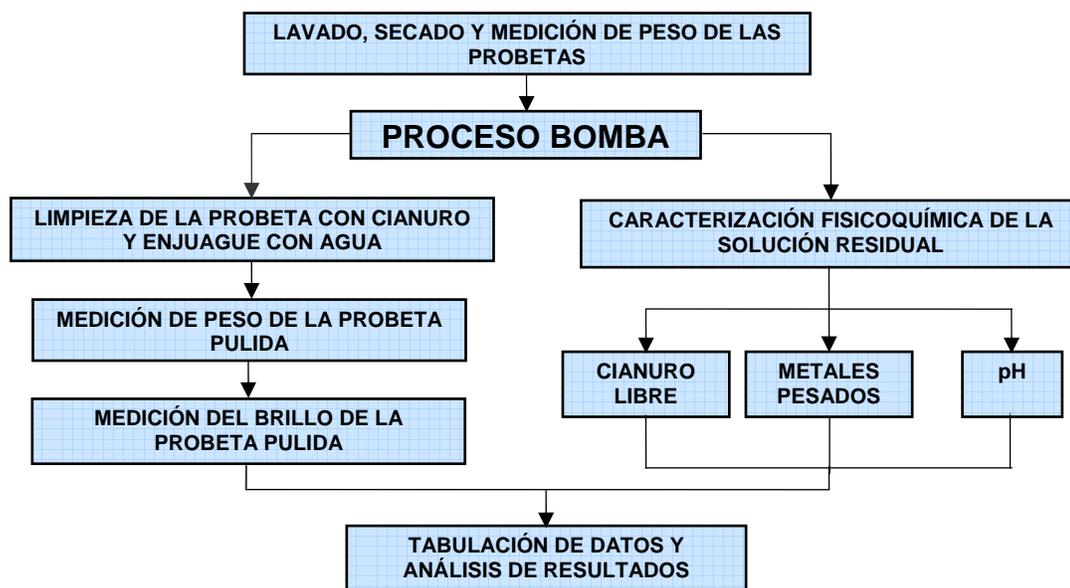


Figura 10. Esquema para la realización de las pruebas de pulimento y el análisis fisicoquímico

2.6 CARACTERIZACION FISCOQUIMICA DE LAS PRUEBAS REALIZADAS EN EL TALLER DE JOYERIA

El análisis fisicoquímico de los efluentes se realizó en el laboratorio de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará. Todos los métodos son basados en estándares internacionales.

Los equipos utilizados para la caracterización fisicoquímica de los efluentes de las pruebas de pulimento químico realizadas en el taller de joyería y en el laboratorio, se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Equipos Utilizados para la Caracterización Físicoquímica de los Efluentes

Variable	Unidad	Equipo	Especificación
pH	pH	pH metro	Elmer toledo
Cianuro	ppm	Titulador automático	Titrimo Metrohm 751 GPD
Metales	ppm	Espectrofotómetro de Absorción Atómica	Perkin Elmer 2380

2.6.1 Indicadores para Evaluar la Carga Contaminante en los Efluentes del PQPOP. Los indicadores ambientales son medidas de factores físicos, químicos y biológicos, que mediante una escala cualitativa representan el nivel de la calidad de determinado efluente, respecto a la normatividad, toxicidad, y la amenaza ambiental que este implique.

Para evaluar la carga contaminante generada por los efluentes del PQPOP en el taller de joyería, se adaptó la herramienta propuesta por D. Arcila¹² (índice de carga contaminante de los efluentes líquidos ICC-E).

El ICC-E engloba las diferentes variables fisicoquímicas que se determinaron durante la caracterización, con el objeto de mostrar su efecto contaminante y su posible incidencia en los vertidos procedentes del PQPOP, y se define como:

$$ICC = \sum_{i=1}^n w_i \bar{Q}_{ij}$$

¹² ARCILA, Op. cit., p.60-85

Donde:

- Q_{ij} : Calidad de la variable (0-100)
- w_i : Peso asignado a cada grupo
- n : Número total de grupos
- j : Grupo de importancia

En Tabla 9 se observan los descriptores que representan los índices de calidad del agua, con sus respectivos colores.

Tabla 9. Descriptores y colores utilizados para representar los índices de calidad de agua

CALIDAD	RANGO	COLOR
BUENA	71-90	VERDE
ECXELENTE	91-100	AZUL
MALA	25-50	ANARANJADO
MEDIO	51-70	AMARILLO
MUY MALA	0-25	ROJO

Según la herramienta propuesta por Arcila D. Para cada una de las variables de estudio se elabora una escala, tomando como límite inferior 0, como límite intermedio el valor de la norma y de aquí en adelante mediante un aumento exponencial los valores de la escala serán 2 veces por encima de la norma, 5 veces por encima de la norma 10 veces por encima de la norma, 20 veces por encima de la norma y el límite superior 50 veces por encima de la norma. Los valores porcentuales se asignaron de la siguiente manera: El valor del 100 % de calidad para concentraciones de cero, el valor del 50 % de calidad para concentraciones que se encuentren en la norma y el valor de 0 % de calidad para concentraciones que sobrepasen 50 veces la norma. En la tabla 10 se observa la valoración de la escala estándar para calificar los niveles de contaminación de los efluentes.

Tabla 10. Escala estándar para la calificación del nivel de contaminación de los efluentes

Variables	PH	Temp.	CN-	Ag	Cu	Zn	Ni	calificacion Subjetiva	Valoración Porcentual %
	Udad	°C	ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm		
Valor Analitico	1 14	>50 / >-8	50	25	150	500	100		0
	2 13	45 / - 6	20	10	60	200	40	Muy malo	10
	3 12	40 / -4	10	5	30	100	20	Malo	20
	4 11	36 / -2	5	2,5	15	50	10	Desagradable	30
	5 10	32 / 0	2	1	6	20	4	Impropio	40
	6 9,5	>30 / > 5	1	0,5	3	10	2	Normal	50
	6 5	> 28 / >10	0,8	0,4	2,5	8	1,6	Aceptable	60
	9	> 26 / > 12	0,6	0,3	1,6	6	1,2	Agradable	70
	8,5	24 / 14	0,4	0,2	1	4	0,8	Bueno	80
	8	22 / 15	0,1	0,1	0,5	2	0,4	Muy Bueno	90
	7	21 A 16	0	0	0	0	0		100
Limite Colombia	5,0 -9,0	< 40	1	0,5	3	10	2	-	-

Cada una de las variables involucradas en el estudio tienen una incidencia diferente dentro de la carga contaminante del efluente. Por consiguiente para tener en cuenta este efecto dentro de la evaluación del ICC-E es necesario:

- Definir grupos de variables de acuerdo a sus interacciones fisicoquímicas. En el caso de los metales de acuerdo a su nivel de toxicidad, estos se denominan grupos de importancia (GDI)¹³.
- Dar un peso de incidencia (w_i) para cada grupo de forma tal que la sumatoria de todos los pesos sea igual a 1. A las variables consideradas más contaminantes se le asignaron pesos más elevados

¹³ Criterios según metodologías seguidas por Canter, L. W 1985 y Ott, W. R. 1978 Index of Watershed Indicator: An Overview U.S. environmental Protection Agency 2002 An insight to the ecological evaluation Index (EEI) Ecological Indicator 3 (2003) 27-33

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

Donde:

w_i : Pesos de importancia para cada grupo

n : Número de grupos de importancia.

Para el presente trabajo se definen seis grupos de importancia y el valor asignado a w_i se estimó dependiendo de la incidencia de las variables en el poder contaminante de los vertimientos del PQPOP. En la tabla 11 se indican los grupos de importancia (GDI), sus variables y respectivos pesos de incidencia ambiental.

Tabla 11. Grupos de importancia y sus respectivos pesos de incidencia ambiental

Grupo De Importancia	Variables Incluidas	Peso Asignado
I	pH,	0.176
II	Temperatura	0.059
III	Metales tóxicos (Cu, Ag)	0.294
IV	Metales medianamente tóxicos	0.059
V	Metales ligeramente Tóxicos (Zn)	0.059
VI	Cianuro	0.353

Según la herramienta, la calidad Q de cada uno de las variables seleccionadas se determinó mediante el uso de las ecuaciones descritas en la tabla 12, que representan el comportamiento de cada una de las variables.

Tabla 12. Ecuaciones para determinar la calidad Q de las variables seleccionadas.

Variable	Ecuacion
pH (pH)	$Q = -10,685(\text{pH}) + 148,77$
Cianuro (CN)	$Q_{\text{CN}} = -12,861\text{Ln}(\text{CN}) + 49,677$
Temperatura (T)	$Q_{\text{T}} = -5,3E^{-4}T^3 + 0,11T^2 - 7,8T + 211,88$
Plata (Ag)	$Q_{\text{Ag}} = -12,861\text{Ln}(\text{Ag}) + 40,763$
Cobre (Cu)	$Q_{\text{Cu}} = -12,861\text{Ln}(\text{Cu}) + 63,806$
Zinc (Zn)	$Q_{\text{Zn}} = -12,861\text{Ln}(\text{Zn}) + 79,29$
Níquel (Ni)	$Q_{\text{Ni}} = -12,861\text{Ln}(\text{Ni}) + 58,592$

Finalmente se definió el ICC-E como un modelo matemático que involucra el efecto de la calidad del efluente y los pesos de incidencia ambiental de las variables comprometidas.

2.7 EFICIENCIA DEL PQPOP

Otro parámetro importante en el estudio del PQPOP es la eficiencia, que según criterio de los joyeros se mide en función de las mermas del material de oro o plata pulido. Para evaluar dicha eficiencia se utilizaron descriptores de eficiencia registrados en la tabla 13. Se tomó como límite inferior un porcentaje de pérdidas de cero, que equivale a una eficiencia del 100% y como límite superior, un porcentaje de pérdidas mayores del 5%, que equivale a una eficiencia del 0%.

Tabla 13. Descriptores de eficiencia para el PQPOP

PORCENTAJE DE PERDIDAS	EFICIENCIA %	DESCRIPTORES
0-1	100	Muy Alta
1-3	80	Alta
3-4	50	Mediana
4-5	10	Baja
>5	0	Muy Baja

2.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

2.8.1 Selección de las Variables del PQPOP para la Experimentación. Las variables seleccionadas para la estandarización del PQPOP fueron las siguientes:

- **Temperatura:** El proceso de pulimento químico se realiza convencionalmente a altas temperaturas (80°C -90°C), porque los tiempos de reacción son cortos (de 5 a 15 segundos) y la velocidad de disolución del material en la solución cianurada es mayor que a temperatura ambiente. Para el estudio se seleccionó la temperatura de 25°C como rango inferior y la temperatura de 90°C como rango superior.
- **R1 (Masa de metal / Vol. Solución NaCN):** La relación Masa de metal / Vol. Solución NaCN es una variable importante para el proceso, porque al minimizar los volúmenes de solución cianurada se reducen los niveles de carga contaminante. Para el estudio se seleccionó R1 = 0,1 como rango inferior y R1 = 0,2 como rango superior.
- **R2 ([NaCN]/[H₂O₂]):** El proceso de pulimento químico se lleva a cabo empleando concentraciones de cianuro de sodio en soluciones diluidas de 5 a 12 g/L, que corresponden a concentraciones de cianuro de sodio en solución total de 1.11 a 4.63 g/L respectivamente y concentraciones de peróxido de

hidrógeno en aproximadamente 35 g/L. Para el estudio se seleccionó $R2 = 0,13$ como rango inferior y $R2 = 0.31$ como rango superior.

- **Número de inmersiones:** En el proceso de pulimento químico se realizan convencionalmente de 1 a 2 inmersiones. Para el diseño factorial de experimentos se seleccionó 1 inmersión como rango inferior y 2 inmersiones como rango superior.
- **Brillo:** El brillo se seleccionó como la variable respuesta del estudio.

El pH varía con la relación R2 y el tiempo varia con los cambios de temperatura. Por tanto estas dos variables son implícitas y no se escogieron como parte del diseño factorial de experimentos.

Para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas en el PQPOP, se utilizó un diseño factorial de experimentos 2^4 . Las variables seleccionadas con sus respectivos niveles se muestran en la tabla 14, y las combinaciones del diseño factorial de experimentos se observan en la tabla 15.

Tabla 14. Variables de proceso seleccionadas para el diseño factorial

Variables Independientes	Rango	
	Inferior	Superior
R1. Masa Metal / Vol. NaCN	0.10	0.21
R2. [NaCN] / [H ₂ O ₂]	0.13	0.31
T. Temperatura (°C)	25	90
N. Bombazos	1	2

Tabla 15. Matriz del diseño factorial de experimentos

Experimento	Variables De Entrada				Brillo Variable De Salida
	R1	R2	T	N	
1	0.10	0.13	25	1	
2	0.21	0.13	25	1	
3	0.10	0.31	25	1	
4	0.21	0.31	25	1	
5	0.10	0.13	90	1	
6	0.21	0.13	90	1	
7	0.10	0.31	90	1	
8	0.21	0.31	90	1	
9	0.10	0.13	25	2	
10	0.21	0.13	25	2	
11	0.10	0.31	25	2	
12	0.21	0.31	25	2	
13	0.10	0.13	90	2	
14	0.21	0.13	90	2	
15	0.10	0.31	90	2	
16	0.21	0.31	90	2	

2.8.2 Experimentación en el Laboratorio.

Las pruebas se realizaron aleatoriamente en un recipiente cilíndrico de vidrio (cubas de trabajo) de fondo plano de 1,2 mm de diámetro interno y 6 cm de longitud con capacidad suficiente para albergar la solución de cianuro y peróxido, y evitar las salpicaduras una vez ocurrida la reacción. La metodología empleada para la realización de los experimentos propuestos en el diseño factorial utilizado, fue la misma que se empleo en el taller de joyería (ver figura 15).

La caracterización fisicoquímica y la evaluación del IIC-E de los efluentes del PQPOP se realizó de la forma descrita en el numeral 3.5.

2.9 DETERMINACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACION DEL PQPOP

Los resultados de los experimentos del diseño factorial se analizaron empleando un software de análisis estadístico para establecer la significancia de las variables y posteriormente se utilizó la metodología de superficie de repuesta para encontrar las mejores condiciones de operación, que a su vez, son las condiciones para realizar el Proceso Químico de Pulimento de Oro y Plata Estandarizado (PQPOPS).

2.10 EVALUACIÓN COMPARATIVA DEL PQPOPS CON EL PQPOPT

Los resultados obtenidos en el laboratorio en las condiciones de estandarización, se confrontaron con los resultados obtenidos en el taller de joyería, con el objetivo de determinar el porcentaje de disminución de la carga contaminante presente en los efluentes del proceso estudiado y el aumento de la eficiencia en función de las mermas ó pérdidas de material. También se realizó un estudio comparativo del índice de carga contaminante encontrado en ambos casos, en el punto de muestreo F2.

2.11 ELABORACIÓN DEL PROTOCOLO DEL PQPOP

Con base en los resultados de las etapas anteriores, se construyó un protocolo del proceso estandarizado que incluye la estimación de las medidas de precisión que le permita a los joyeros utilizar los volúmenes de solución necesarios para pulir una determinada cantidad de joyas de oro y plata.

El protocolo también incluye el diseño de una cabina de bombeo para realizar las operaciones de pulimento, y la información básica sobre las prevenciones que se deben tener en cuenta para que los operarios realicen el PQPOP en forma segura y sin problemas.

2.12 VALIDACION DEL PQPOPS

En el taller de joyería Alquimia, se realizaron dos pruebas de pulimento químico en probetas de geometría plana (una probeta de oro amarillo de 18 kilates y una probeta de plata de 925 milésimas), utilizando las condiciones de operación encontradas para realizar el PQPOPS.

Posteriormente se midió el brillo de las probetas pulidas, y a los efluentes provenientes de las pruebas anteriores, se les practicó una caracterización fisicoquímica, con el objetivo de comprobar si se logró disminuir el nivel de la carga contaminante de los mismos, así como se logró disminuir con la experimentación en el laboratorio.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las visitas al taller de joyería y las pruebas de laboratorio según el diseño de experimentos estipulado con sus respectivas conclusiones, además del cálculo del índice de carga contaminante de los efluentes del proceso en el punto de muestreo F2 (ver tabla 6).

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ORO AMARILLO DE 18 KILATES

La caracterización de la muestra indicó que el material de oro adquirido correspondía a una aleación formada por 753 milésimas de oro, 121 milésimas de plata, 125 milésimas de cobre, 0.35 milésimas de níquel, 0.33 milésimas de zinc y 0.32 milésimas de otros metales, como se observa en la figura 11.

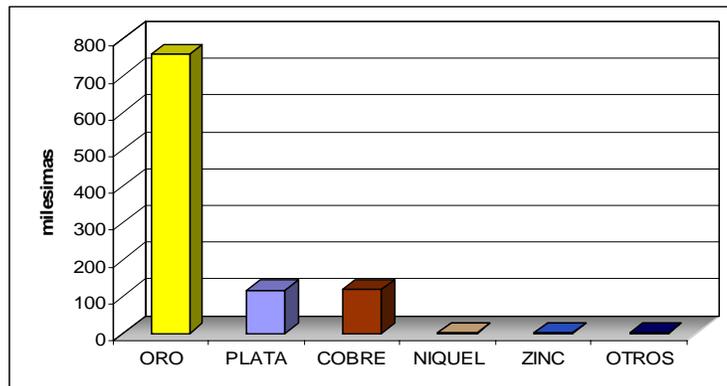


Figura 11. Caracterización del oro de 18 kilates.

En la muestra analizada se encontró un bajo contenido de cobre y zinc, que es muy común en las aleaciones de oro de color amarillo.

Por tanto se puede concluir que la materia prima cumplía con las especificaciones del proveedor.

3.2 CARACTERIZACION DE LA PLATA DE 925 MILESIMAS

La caracterización de la muestra indicó que el material de plata adquirido correspondía a una aleación formada por 928 milésimas de Plata, 59.6 milésimas de cobre, 1.4 milésimas de níquel, 10.8 milésimas de zinc y 0.2 milésimas de otros metales, como se observa en la figura 12.

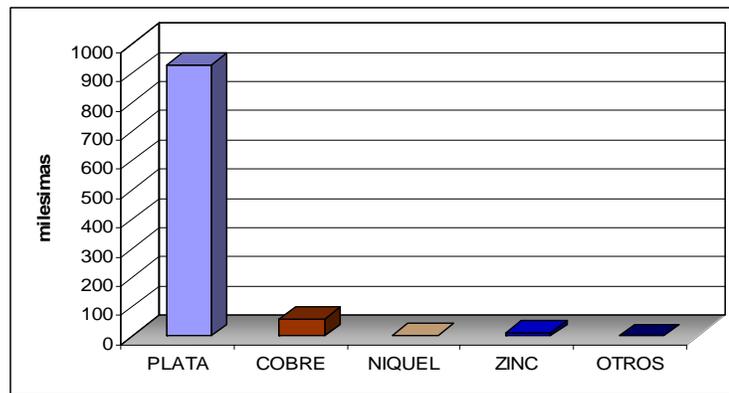


Figura 12. Caracterización de la plata de 925 milésimas

La muestra analizada corresponde a una aleación de plata de alta dureza por el alto contenido de cobre, en comparación con los otros metales que conforman la aleación. Se encontró un bajo contenido de níquel, asociado a este tipo de aleaciones. Por tanto se puede concluir que la materia prima cumplía con las especificaciones del proveedor.

3.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE PULIMENTO EN EL TALLER DE JOYERÍA

Mediante la realización de pruebas preliminares de pulimento químico en piezas de oro y plata se pudo determinar las condiciones de operación empleadas por

los joyeros para realizar el PQPOPT. En la tabla 16 se muestran las condiciones de operación del proceso, empleadas en el taller de joyería.

Tabla 16. Condiciones de operación para realizar el PQPOPT

Variable	Valor
NaCN (g/L)	10-12
V solución NaCN /gr de pieza (ml)	6-10
V H ₂ O ₂ / gr de pieza (ml)	0.4-1
T ° C	90-100
Numero de Inmersiones N	1-2

Tras realizar diferentes pruebas preliminares de pulimento químico, se pudo establecer que las condiciones de operación descritas en la tabla anterior se usan indistintamente para pulir joyas de oro y plata de cualquier aleación.

Una vez establecidas las condiciones de operación en el taller, se realizaron pruebas de pulimento con la colaboración de un operario. En total se realizaron 8 pruebas de pulimento en probetas de geometría plana, cuyos resultados de los análisis fisicoquímicos respectivos se muestran en las tablas 17 y 18.

Tabla 17. Resultados del PQPOPT en probetas de Oro

Exp	Peso probeta (g)	% perdida	Brillo (luxes)	pH	Cianuro (ppm)	Concentración de metales (ppm)				
						Au	Ag	Cu	Zn	Ni
I	0,2395	3,5	1934	10,23	2526	497.5	55.4	60.0	1.98	1.12
II	0,2407	2,7	1950	10.64	2134	457.2	79.34	59.8	2.85	0.89
III	0,2389	4,3	2000	10,96	2245	488.8	60	55	2,63	0,98
IV	0,2356	4,5	1787	11,67	2947	512.4	56.78	75.7	1.94	0.93

Tabla 18. Resultados del PQPOPT en probetas de plata

Exp.	Peso probeta (g)	% perdida	Brillo (luxes)	pH	Cianuro (ppm)	Concentración de metales (ppm)			
						Ag	Cu	Zn	Ni
I	0,2367	3,6	1769	10.52	2427	391.30	78.21	2.92	1.69
II	0,2348	3,9	1990	11.75	2031	443.80	81.08	2.31	1.37
III	0,2364	5,3	1987	12.12	3255	356.54	90.67	1.10	1.28
IV	0,2323	4.1	2000	12.87	2396	439.45	85.71	1.94	0.93

Los resultados del experimento III de las pruebas en oro, y el experimento IV de las pruebas en plata, fueron escogidos como los más representativos porque en ambos casos el brillo obtenido fue de 2000 luxes. Con estos datos se calculó el ICC-E de las PPQOPT realizado en el taller de joyería.

3.3.1 Determinación del ICC-E del PQPOPT. Para evaluar la carga contaminante de los efluentes generados en las pruebas de pulimento realizadas en el taller de joyería se utilizaron los índices de calidad explicados en el capítulo anterior. En la figura 13 se muestra el ICC-E de las pruebas de pulimento realizadas en probetas de plata, y en la figura 14 se observa el ICC-E de las pruebas de pulimento realizadas en probetas de oro.

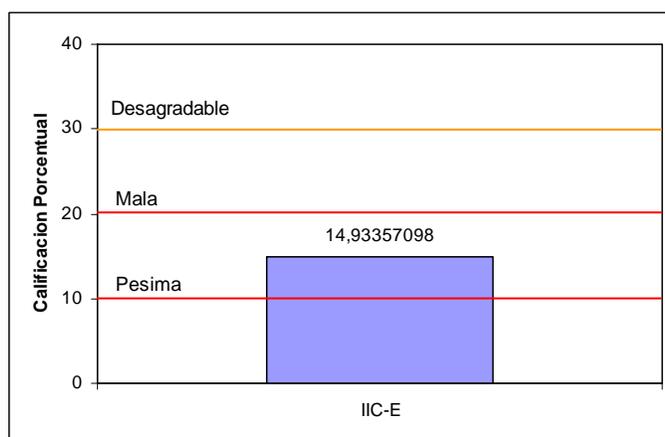


Figura 13. ICC-E del PQPOPT en probetas de plata

Para las pruebas realizadas en probetas de plata el valor del ICC-E obtenido fue de 14.93, y como se encuentra por debajo de la franja anaranjada recibe una calificación de muy malo. Las variables que más incidencia tienen en la carga contaminante son en primer lugar la concentración de cianuro, que supera 2516 veces la norma, y en segundo lugar los valores de pH y las concentraciones de cobre y de plata.

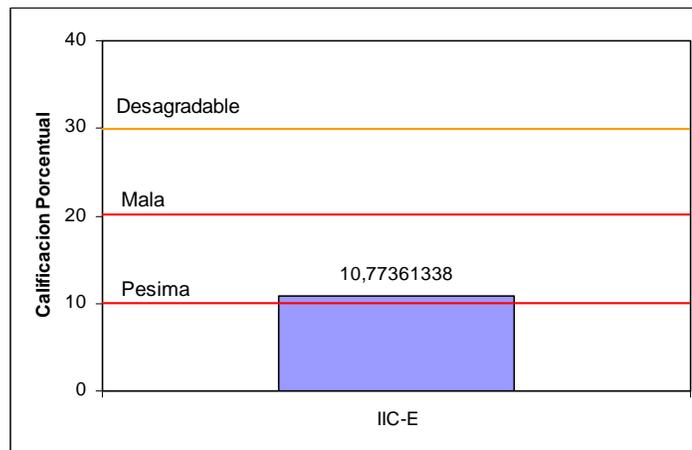


Figura 14. ICC-E del PQPOPT en probetas de oro

Para las pruebas realizadas en probetas de oro el valor del ICC-E obtenido fue de 10.77, y como se encuentra por debajo de la franja anaranjada recibe una calificación de muy malo. Las variables que tienen más incidencia en la carga contaminante son en primer lugar la concentración de cianuro, que supera 2396 veces la norma, y en segundo lugar los valores de pH y las concentraciones de cobre y de plata.

3.3.2 Resultados de la eficiencia del PQPOPT. Para las pruebas realizadas en probetas de plata el porcentaje de pérdidas medido fue del 4.1%. Esto indica que la eficiencia del proceso es baja, y para las pruebas realizadas en probetas de oro el porcentaje de pérdidas medido fue de 4.3%, lo cual también indica que la eficiencia del proceso es baja.

3.4 RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

Los resultados de la experimentación en probetas de Plata de 925 milésimas se muestran en la tabla 19, y los resultados de la experimentación en probetas de oro amarillo de 18 kilates se presentan en la tabla 20.

Tabla 19. Resultados del PQPOP en probetas de plata realizado en el laboratorio

Exp	Brillo (Luxes)	pH	Cianuro (ppm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	% de Perdida	Concentración de metales (ppm)			
							Ag	Cu	Zn	Ni
1	1044	10.52	427	0.22063	0.21511	2.5	391.30	28.21	4.92	0.69
2	1334	10.75	1031	0.42386	0.41665	1.70	443.80	21.08	3.31	0.37
3	546	12.12	1255	0.20032	0.18534	7.47	569.5	112.6	3.10	0.28
4	468	12.57	1396	0.43602	0.41825	4.1	505.2	85.71	1.94	0.43
5	1640	9.84	647	0.21973	0.21713	1.18	187.80	31.81	0.39	0.74
6	1680	10.13	1592	0.44810	0.44391	0.93	155.08	21.08	0.21	0.66
7	1630	11.29	2142	0.21982	0.21357	2.8	1421	22.86	0.56	0.41
8	1890	11.50	1369	0.42964	0.42221	1.73	857.26	19.22	0.53	0.78
9	1673	10.12	695	0.23882	0.23017	3.62	212.06	20.39	0.43	0.36
10	1450	10.36	2456	0.43645	0.42487	2.65	218.60	16.80	0.35	0.47
11	966	10.73	3695	0.21796	0.20098	7.80	983.04	10.51	0.23	0.59
12	443	12.06	1257	0.42969	0.39752	7.90	475.6	17.70	0.49	0.47
13	2000	9.81	1254	0.22013	0.21563	2.04	504.34	10.51	0.19	0.36
14	2000	9.88	1891	0.42112	0.41389	1.72	515.21	23.98	0.59	0.98
15	1795	11.47	1595	0.22036	0.20483	7.04	1047	45.54	1.01	0.25
16	2000	11.95	1985	0.42301	0.40405	4.48	1361	47.35	1.46	0.62

Tabla 20. Resultados del PQPOP en probetas de oro realizado en el laboratorio

Exp	Brillo (Luxes)	pH	Cianuro (ppm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	% de Perdida	Concentración de metales (ppm)				
							Au	Ag	Cu	Zn	Ni
1	728	10.23	987	0.22843	0.22417	1.86	1125.39	194.57	15.48	0.4	0.59
2	1380	10.29	1301	0.48017	0.47415	1.25	1526.83	50.09	23	0.61	0.69
3	330	10.25	2134	0.23269	0.22850	1.80	974.83	186.04	68.23	2.1	0.87
4	340	10.54	1790	0.47457	0.46581	1.86	1953.39	101.09	45.62	4.56	0.62
5	983	9.92	791	0.24908	0.24735	0.69	473	84.09	23	0.57	0.48
6	1750	10.62	1200	0.47738	0.47244	1.08	1222.74	123.57	49.38	1.08	0.63
7	1703	11.46	1210	0.23186	0.22553	2.73	1827.97	126.57	45.62	0.37	0.56
8	2000	11.91	2815	0.46796	0.45893	1.93	2254.48	139.22	19.24	2.91	0.48
9	877	10.16	1080	0.22103	0.21564	2.43	675.61	54.78	13.39	0.79	0.96
10	1366	10.26	937	0.45947	0.44827	2.44	1212.07	71.78	58.61	0.37	0.46
11	102	10.48	2268	0.22307	0.21569	3.31	976.70	122.78	34.11	0.69	0.53
12	901	10.45	1832	0.47601	0.46295	2.74	1152.35	76.02	68.03	1.39	0.57
13	2000	10.23	1020	0.24687	0.24108	2.35	738.33	97.28	73.68	1.49	0.69
14	650	10.12	1680	0.46910	0.46055	1.82	939.07	110.02	32.23	0.29	0.84
15	1488	10.04	2220	0.23172	0.22901	1.17	349.41	63.28	45.42	1.00	0.69
16	860	11.90	1580	0.46112	0.44894	2.64	939.07	148.28	36.00	1.69	0.42

Según la experimentación realizada en el laboratorio, se observaron mejores resultados de brillo en las probetas pulidas a 90°C que en las probetas pulidas a 25°C. En las probetas pulidas a 25°C se observaron manchas, producto de la formación de óxidos metálicos que no lograron ser removidos.

El brillo obtenido se atribuye al ataque del cianuro en presencia de altas concentraciones de oxígeno disuelto, y también a la remoción simultánea y eficiente de los compuestos cianurados y posibles óxidos e hidróxidos depositados

sobre la superficie de las probetas. En el proceso de pulimento se requiere en parte remover por disolución la película de óxidos superficiales que se encuentra depositada en las piezas de joyería, lo cual no se obtiene cuando el proceso se realiza a baja temperatura, debido a la baja velocidad de disolución de especies metálicas.

La concentración de metales presentes, correspondiente a la remoción de las capas superficiales de las piezas, está directamente relacionada con las condiciones de la reacción química, es decir, que a mayor tiempo de reacción, mayor concentración de metales en la solución. En los experimentos donde el proceso bomba se realizó dos veces, se observó mayor concentración de metales, así mismo para las reacciones con más concentración de cianuro. La relación de metales presentes, es dependiente de la cinética de descomposición de cada uno de ellos y de su contenido porcentual en las piezas.

3.5 ANÁLISIS DE LA SIGNIFICANCIA DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS EN EL DISEÑO FACTORIAL

La evaluación de los resultados del diseño de experimentos, se realizó con la ayuda del programa de análisis estadístico, que utiliza los diagramas de Pareto para identificar cual o cuales de las variables independientes o sus interacciones tienen efecto significativo sobre la variable respuesta (Brillo).

3.5.1 Análisis del brillo en probetas de plata. En la figura 15 se muestra el grado de significancia de cada variable en estudio sobre el brillo obtenido en las probetas de plata de 925 milésimas sometidas al proceso químico de pulimento.

Standardized Pareto Chart for BRILLO

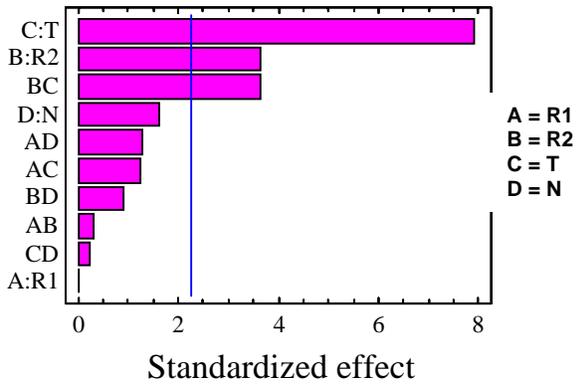


Figura 15. Diagrama de pareto para el brillo en probetas de plata

Según el diagrama de Pareto se observa que la Temperatura tiene un alto grado de significancia sobre el brillo en el proceso de pulimento químico de probetas de plata y que la relación R2 y la interacción entre R2 y T tienen un grado de significancia medio sobre el brillo.

3.5.2 Análisis del brillo en probetas de oro. En la figura 16 se muestra el grado de significancia de cada variable en estudio sobre el brillo obtenido en las probetas de Oro de 18 kilates sometidas al proceso químico de pulimento.

Standardized Pareto Chart for BRILLO

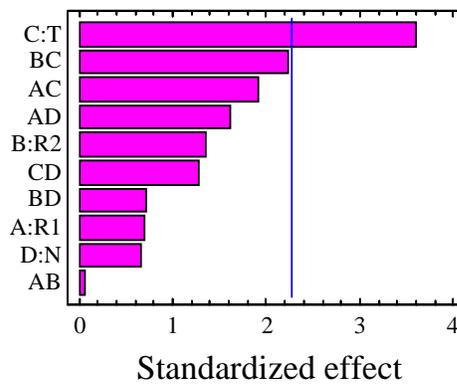


Figura 16. Diagrama de pareto para el brillo en probetas de Oro

Según el diagrama de Pareto se observa que la Temperatura tiene un alto grado de significancia sobre el brillo en el proceso de pulimento químico de probetas de oro, y que la interacción entre R2 y la T, y la interacción entre R1 y T tienen un grado de significancia medio sobre el brillo.

Mediante el análisis de los efectos de las variables estudiadas se pudo establecer que al aumentar la temperatura y disminuir el valor de la relación R2, se obtienen mayores valores de brillo en las probetas pulidas; mientras que los cambios en R1 y N no representan cambios significativos en el brillo.

3.6 DETERMINACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DEL PQPOP

Para encontrar las mejores condiciones del PQPOP, se utilizó el método de superficie de respuesta teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:¹⁴

- Se seleccionaron las variables T y R2 por alto grado de significancia sobre el brillo de las probetas pulidas. También se seleccionó la relación R1 por ser una variable importante desde el punto de vista ambiental.
- El numero de inmersiones (N) no se tubo en cuenta debido a su bajo grado de significancia sobre el brillo en las probetas pulidas, y se mantuvo constante en su nivel superior (2 inmersiones)
- Se realizó un diseño factorial de experimentos 2^3 cuyos valores de brillo corresponden a los registrados en las tablas 19 y 20 para los experimentos en los que se realizaron dos inmersiones.

3.6.1 Resultados del Método de superficie de respuesta. Los parámetros arrojados por el modelo para alcanzar el máximo brillo de las probetas se obtienen

¹⁴ BOX, George y HUNTER, William C. Estadística para Investigadores. Madrid: Reverte. 1989. p.189-200

por medio de la optimización que modela la superficie de respuesta y se registran en las tablas 21 y 22.

Tabla 21. Resultados del método de superficie de respuesta para el brillo en probetas de plata.

Experimento	Variables			Brillo Plata (Luxes)
	R1	R2	T	
21	0.168	0.250	92	2000
22	0.167	0.245	94	2000
23	0.166	0.240	96	1863

Tabla 22. Resultados del método de superficie de respuesta para el brillo en probetas de oro.

Experimento	Variables			Brillo Oro (Luxes)
	R1	R2	T	
21	0.165	0.244	92	1997
22	0.164	0.238	94	2000
23	0.161	0.233	96	1287

En las tablas 21 y 22 se puede observar que la variación de las variables R1 y R2 en los experimentos es pequeña, caso contrario con la variable temperatura debido a su alto grado de importancia sobre el proceso. Los mejores resultados de brillo en probetas de oro y plata fueron los obtenidos en los experimentos 21 y 22 que se realizaron a temperatura de 92°C y 94°C respectivamente. En las pruebas realizadas a 96°C se obtuvieron valores bajos de brillo y además las probetas se mancharon por la fijación de óxidos metálicos en la superficie de las mismas. Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los efluentes se muestran en las tablas 23 y 24.

Tabla 23. Caracterización fisicoquímica de los efluentes provenientes de las pruebas en plata al aplicar el método de superficie de respuesta.

Exp	pH	Perdidas %	CN ⁻ ppm	Concentración De Metales (ppm)			
				Ag	Cu	Zn	Ni
21	10.34	2.3	1685	360.12	34.63	1.39	0.55
22	10.59	2.2	2236	419.35	37.22	1.12	0.79
23	10.63	2.1	2180	462.32	48.46	1.97	0.67

Tabla 24. Caracterización fisicoquímica de los efluentes provenientes de las pruebas en oro al aplicar el método de superficie de respuesta.

Exp	pH	Perdidas %	CN ⁻ ppm	Concentración De Metales (ppm)				
				Au	Ag	Cu	Zn	Ni
21	10.1	2.1	1506	303.67	35.16	53.78	0.63	0.62
22	10.2	2.5	1953	332.83	35.47	55.70	0.75	0.44
23	10.2	2.9	1785	410.52	46.71	57.56	0.68	0.63

En las tablas 23 y 24 se puede observar que la concentración de las especies metálicas en disolución se eleva al aumentar la temperatura. Las mejores condiciones de operación para realizar el PQPOPS corresponden a las encontradas en los experimentos 21 tanto como para el oro como para la plata. Estas condiciones se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Condiciones De operación Para Realizar El PQPOPS.

Variable	Condiciones de operación para el Oro	Condiciones de operación e para la Plata
T ° C	92	92
[NaCN] (g / L)	9.4	9.7
Vsolución NaCN /gr de pieza (ml)	6.0	5.95
V H ₂ O ₂ / gr de pieza (ml)	0.4	0.4
% pérdidas	2.1	2.3

Según los resultados de la tabla anterior las condiciones para realizar el PQPOPS son similares, y como los porcentajes de pérdida del material pulido se encuentran entre el 2% y el 3%, la eficiencia del proceso es alta.

Puesto que las condiciones de operación para realizar el PQPOPS son similares tanto para el oro como para la plata, se puede afirmar que para obtener excelentes valores de brillo y disminuir el nivel de la carga contaminante de los efluentes, el proceso químico de pulimento en piezas de oro amarillo de 18 kilates y plata de 925 milésimas se debe realizar a temperatura de 92°C , empleando 6 ml de disolución de NaCN (9,4 g / L), y adicionando 0,4 ml de H₂O₂ al 30%, por cada gramo de metal a pulir.

3.6.2 Determinación del ICC-E de PQPOPS. Para evaluar la carga de los efluentes generados en las mejores condiciones de operación (experimento 22 de las tablas 21 y 22), se utilizaron los ICC-E explicados en el capítulo anterior. El valor del ICC-E obtenido fue de 17.8 para la plata y 18.25 para el oro. En ambos casos efluentes provenientes de PQPOPS reciben una calificación de muy malos, según los índices de calidad propuestos en el capítulo anterior.

3.7 EVALUACIÓN COMPARATIVA DEL PQPOPS CON EL PQPOPT

En comparación con los resultados de la caracterización de los efluentes del taller de joyería se presenta una disminución considerable en el nivel de carga contaminante alusiva a la concentración de metales disueltos y de cianuro en la solución residual como se puede apreciar en la tabla 26 para el Oro y en la tabla 27 para la Plata.

Tabla 26. Comparación fisicoquímica de los efluentes del PQPOPS y el PQPOPT para pulir Oro

Especie	Concentración de especies metálicas en los efluentes del PQPOPT (ppm)	Concentración de especies metálicas en los efluentes del PQPOPS (ppm)	% de Reducción
Au	488	303.67	37.78
Ag	60	35.16	41.4
Cu	55	53.78	1.7
Zn	2,63	0.63	95.49
Ni	0.98	0.62	36.73
CN ⁻	2516	1506	40.14

Tabla 27. Comparación fisicoquímica de los efluentes del PQPOPS y el PQPOPT para pulir Plata

Especie Metálica	Concentración de especies metálicas en los efluentes del PQPOPT (ppm)	Concentración de especies metálicas en los efluentes del PQPOPS (ppm)	% de Reducción
Ag	439.45	360	18.08
Cu	85.71	34.63	59.6
Zn	1.94	1.39	28.35
Ni	0.93	0.55	40.86
CN ⁻	2396	1685	29.67

El proceso de pulimento químico de piezas de joyería con cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno en las condiciones encontradas en este estudio consiguió disminuir el efecto contaminante de los vertidos generados, por tanto implementar el PQPOPS es una alternativa viable para reducir el impacto ambiental producido por el sector industrial de la joyería. También se compararon los resultados del ICC-E del PQPOP tradicional con los del proceso estandarizado como se observa en la figura 17 para el Oro y 18 para la Plata.

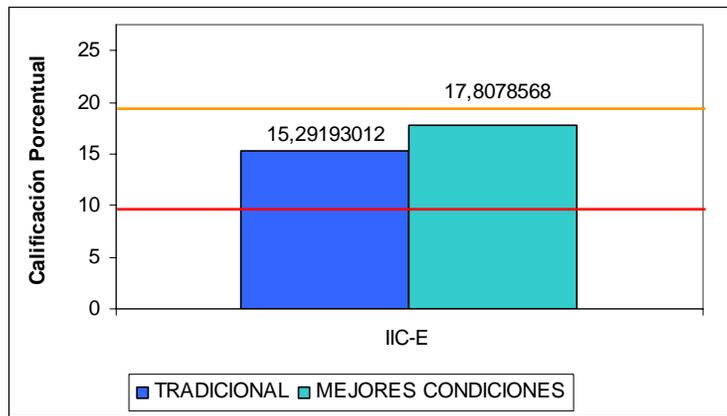


Figura 17. Comparación del ICC-E del PQPOPS con el PQPOPT para pulir probetas de plata

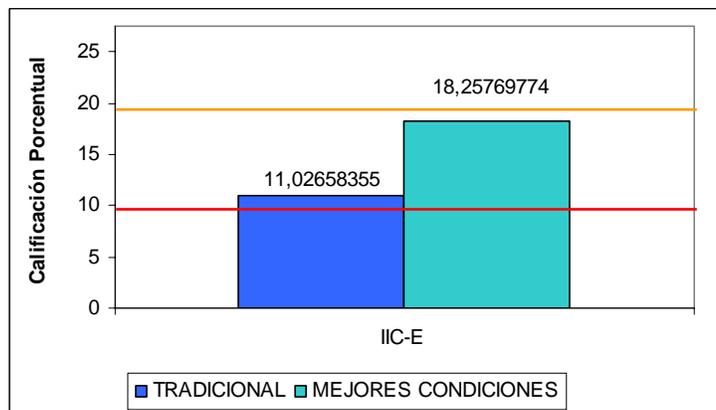


Figura 18. Comparación del ICC-E del PQPOPS con el PQPOPT para pulir probetas de oro.

En las figuras 17 y 18 se observa que el ICC-E de los efluentes del PQPOPS es mayor que el ICC-E de los efluentes del PQPOPT. Esto refleja la disminución en el nivel de la carga contaminante de los efluentes al realizar el proceso en las condiciones de estandarización.

Aunque se logró disminuir el nivel de la carga contaminante, los efluentes aún se encuentran en un nivel de calificación de muy malo y por lo tanto es necesario un tratamiento previo de los mismos, para disminuir la concentración de cianuro y metales presentes, hasta los límites permitidos por la normatividad colombiana. En el anexo C se presentan algunas tecnologías para el control de los vertimientos.

En las condiciones de estandarización se logró disminuir la cantidad de reactivos y volúmenes necesarios para realizar el PQPOP en comparación con las utilizadas en los talleres de joyería, como se puede observar en la tabla 28.

Tabla 28. Comparación de las condiciones de operación para realizar el PQPOPS con el PQPOPT

Variable	Condiciones para realizar el PQPOPT	Condiciones para realizar el PQPOPS
T ° C	90-100	92
[NaCN] (g / L)	10-12	9.4
Vsolución NaCN /g de pieza (ml)	6-10	6.0
V H ₂ O ₂ / g de pieza (ml)	0.4-1	0.4
% perdidas	4-5	2.1

Según los resultados descritos en la tabla 28 se puede observar que al realizar el PQPOP en las condiciones de estandarización se aumenta la eficiencia del proceso, porque se reducen las mermas del material. La eficiencia del proceso aumenta del 50% al 80%.

3.8 PROTOCOLO DEL PQPOP

El protocolo pretende proporcionarle a los talleres de joyería la información básica necesaria para realizar el PQPOP. Como los talleres de joyería no cuentan con recipientes adecuados para realizar el proceso fue necesario plantear el diseño de una cabina de bombeo.

3.8.1 Cabina de bombeo. Dentro de ella se deben realizar las operaciones de pulimento químico y su función principal es proteger al operario de los vapores y las salpicaduras producidas en el proceso. El uso de esta cabina también facilita la recolección de la solución cianurada empleada para la posterior recuperación del oro y la plata. En la figura 19 se muestra un esquema de la cabina de bombeo.

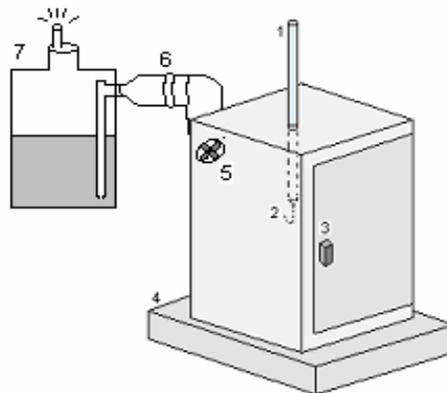


Figura 19. Esquema de la cabina de bombeo

La cabina de bombeo consta esencialmente de:

- 1. Sujetador.** Es un dispositivo cilíndrico ubicado en la tapa superior de la cabina en dirección perpendicular al plano de la misma, con facilidad para el movimiento vertical con el objetivo de sumergir y retirar las piezas a pulir antes de ocurrir la explosión. En este dispositivo se conecta un sistema de ganchos.

2. **Ganchos Sujetadores** la cabina de bombeo cuenta con un sistema de ganchos donde se sujetan las piezas a pulir.
3. **Ventana Lateral.** Una de las paredes laterales de la cabina cuenta con una ventana corrediza para introducir y retirar las piezas de joyería, y las cubas y platos de bombeo.
4. **Base.** En ella se soporta la cabina de bombeo. Permitirá encajar y desencajar la cabina para facilitar la limpieza de las paredes de la misma cuando el operario lo requiera.
5. **Extractor.** Consiste en un pequeño ventilador para impulsar los vapores de cianuro hacia el frasco para gases.
6. **Tubo de vidrio.** Facilita el paso de los vapores de cianuro de la cabina de bombeo hacia el frasco para gases.
7. **Trampa para gases.** Consiste en un frasco de vidrio que contiene una disolución de hipoclorito de sodio al 5 % para neutralizar los vapores de cianuro. Para eliminar el cianuro de la disolución contenida en el frasco para gases se debe realizar el método de cloración alcalina descrito en el anexo C.
8. **Cubas Aforados y Platos de Bombeo.** La cámara de bombeo contará con dos cubas cilíndricas, una para pequeños volúmenes de solución cianurada (10-50 ml), y, otra para volúmenes superiores (50-300 ml.), como se muestra en la figura 20. Cada cuba estará provista de un plato para recoger los residuos de solución que se hayan derramado de la cuba, una vez ocurrida la reacción.

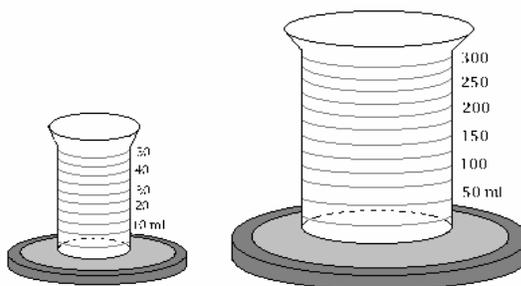


Figura 20. Esquema de las cubas de bombeo.

Los materiales de construcción y las especificaciones sobre las dimensiones de la cabina de bombeo se encuentran descritos en el anexo C.

3.8.2 Manual de operación para realizar el PQPOP. En la figura 21 se esquematizan los pasos a seguir para realizar el PQPOP utilizando la cabina de bombeo

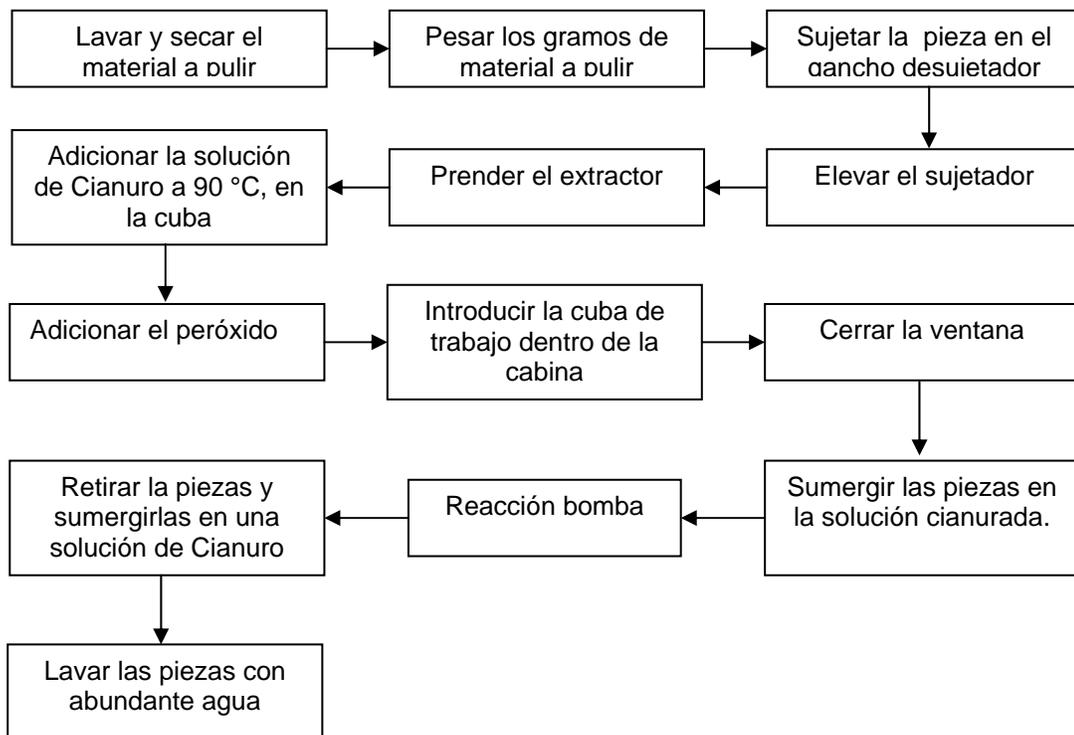


Figura 21. Diagrama de flujo para realizar el PQPOP utilizando la cabina de bombeo.

La estimación de los volúmenes y pesos de los reactivos que se deben emplear para pulir una determinada cantidad de material de oro o plata, y la información sobre las prevenciones que se deben tener en cuenta para realizar el proceso en forma segura y sin problemas se muestran en el anexo D.

3.9 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL PQPOPS

Los resultados de las pruebas realizadas en el taller de joyería para validar el proceso estudiado se muestran en la tabla 29.

Tabla 29. Resultados de la validación del PQPOPS.

Exp	Brillo Luxes	pH	Perdidas %	CN ⁻ ppm	Concentración De Metales (ppm)				
					Au	Ag	Cu	Zn	Ni
Oro	2000	10.65	2.3	1450	327.54	38.27	52.36	0.83	0.41
Plata	2000	10.62	2.6	1632	--	379.53	39.25	1.68	0.69

Los resultados encontrados en la validación para el brillo de las probetas, el nivel de carga contaminante de los efluentes y los porcentajes de pérdida del material, son similares a los obtenidos en el laboratorio al realizar el proceso en las mejores condiciones de operación. Esto indica que al realizar el PQPOPS en los talleres de joyería se logra obtener excelentes valores de brillo, aumentar la eficiencia del proceso y disminuir el nivel de la carga contaminante de los vertimientos.

En el desarrollo de la validación no se contó con la utilización de la cabina de bombeo (la cual juega un papel importante en la seguridad de los operarios), puesto que no pudo ser construida por falta de recursos.

CONCLUSIONES

- Mediante la realización de visitas al taller de joyería y la consulta en otras fuentes bibliográficas se determinó que los talleres de joyería de Bucaramanga y su área metropolitana realizan el PQPOP sin tener en cuenta medidas de control y seguridad sobre la operación, ni medición de volúmenes de los reactivos empleados, debido a la falta de aplicación de procesos estandarizados que comprometan las distintas actividades involucradas en la elaboración de artículos de joyería.
- Se construyó un equipo para medir el brillo en probetas de oro y plata de geometría plana, basado en la norma ASTM E – 430 y la norma ISO 2813 que puede ser utilizado como herramienta para futuras investigaciones, el cual se encuentra en el laboratorio de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.
- El proceso químico de pulimento en piezas de oro amarillo de 18 kilates y plata de 925 milésimas se debe realizar a temperatura de 92°C, empleando 6 ml de disolución de NaCN (9,4 g / L), y adicionando 0,4 ml de H₂O₂ al 30%, por gramo de metal a pulir; para obtener excelentes valores de brillo, disminuir el nivel de la carga contaminante de los efluentes y aumentar la eficiencia del proceso.

- Se recomienda realizar el PQPOP a temperaturas comprendidas entre 90°C y 94°C. Por debajo de este rango se favorece la formación y deposición de óxidos de plata, cobre y otras especies metálicas sobre la superficie de las piezas. A sí mismo por encima de este rango, además del manchado de las piezas, se aumenta la emanación de vapores tóxicos de Cianuro que comprometen la salud de los operarios.
- En comparación con el PQPOPT, al realizar el PQPOPS se logra disminuir la concentración de especies metálicas y sustancias tóxicas presentes en los efluentes. Para el pulimento en probetas de Oro amarillo de 18 kilates los porcentajes de disminución fueron: (37,78%) Oro, (41,4%) Plata, (1,7%) Cobre, (95,49%) Níquel, (76,05%) Zinc y (40.14%) Cianuro. Para el pulimento en probetas de plata de 925 milésimas los porcentajes de disminución fueron: (18.08%) Plata, (59.6%) Cobre, (23.83%) Zinc, (40.86%) Níquel y (29.67%) Cianuro. Además se logra aumentar el valor del ICC-E del 15,3% al 17,8% para el oro, y del 11% al 18,2% para la plata.

BIBLIOGRAFÍA

A COMPREHENSIVE PHYSICAL MODEL FOR LIGHT REFLECTION. Volume 25. Program of computer graphics. Cornell university. 1999.

ALSINA, Jorge. Los Metales en la Joyería Moderna. Madrid : Alsina, 1989. p. 4-76.

ARCILA, Diego Alonso. Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de pulimento químico de piezas de oro y plata en talleres de joyería de Bucaramanga. Bucaramanga 2003, 150 p. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander.

ASTM E-430. Test Method for measurement of gloss of high gloss surfaces by goniphotometer.

BALLESTEROS, Jeanneth y SERRANO, María. Cianuración de oro y plata con extracción previa del cobre por medio de la tostación o sulfatación en minerales sulfurados. Bucaramanga 1989, 125p. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander.

BOX, George y HUNTER, William C. Estadística para Investigadores. Madrid: Reverte. 1989. p.189-200

CÁCERES, C. Recuperación de oro a partir de residuos de pulimentos de joyería. Bucaramanga 1994, 68p. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander.

CAICEDO, M. Electrorecuperación de Oro y Plata a partir de Soluciones de Cianuración de minerales Auroargentíferos. Bucaramanga 1996, 78p. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. 1996

CENTRO DE DESARROLLO PRODUCTIVO DE JOYERIA. Análisis del perfil del joyero de Bucaramanga y su área metropolitana. Bucaramanga. 2003

------. Indicadores de productividad y competitividad para el sector de joyería. Bucaramanga. 2001

COLCIENCIAS. Plan estratégico del programa Nacional de desarrollo industrial y calidad. Bogotá D.C. 2000. p. 29.

DOMÍNGUEZ, David. Tecnología en Joyería. Corporación escuela tecnológica del oriente. Bucaramanga. 2000.

HIGUERA, Oscar. Estudio Fundamental del Proceso de Pulimento Químico de Piezas de Joyería. Bucaramanga 2004, 95 p. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander.

MINISTERIO DE AGRICULTURA. Decreto 1594 del 26 de junio de 1984. Capítulo VI. Normas sobre el vertimiento de los residuos líquidos.

NODO DE PRODUCCION MÁS LIMPIA. Diagnóstico ambiental del sector de joyería en el área metropolitana de Bucaramanga. Bucaramanga. 2000.

ANEXO A

PROCESOS DE ELABORACION DE JOYAS

Proceso de Armado

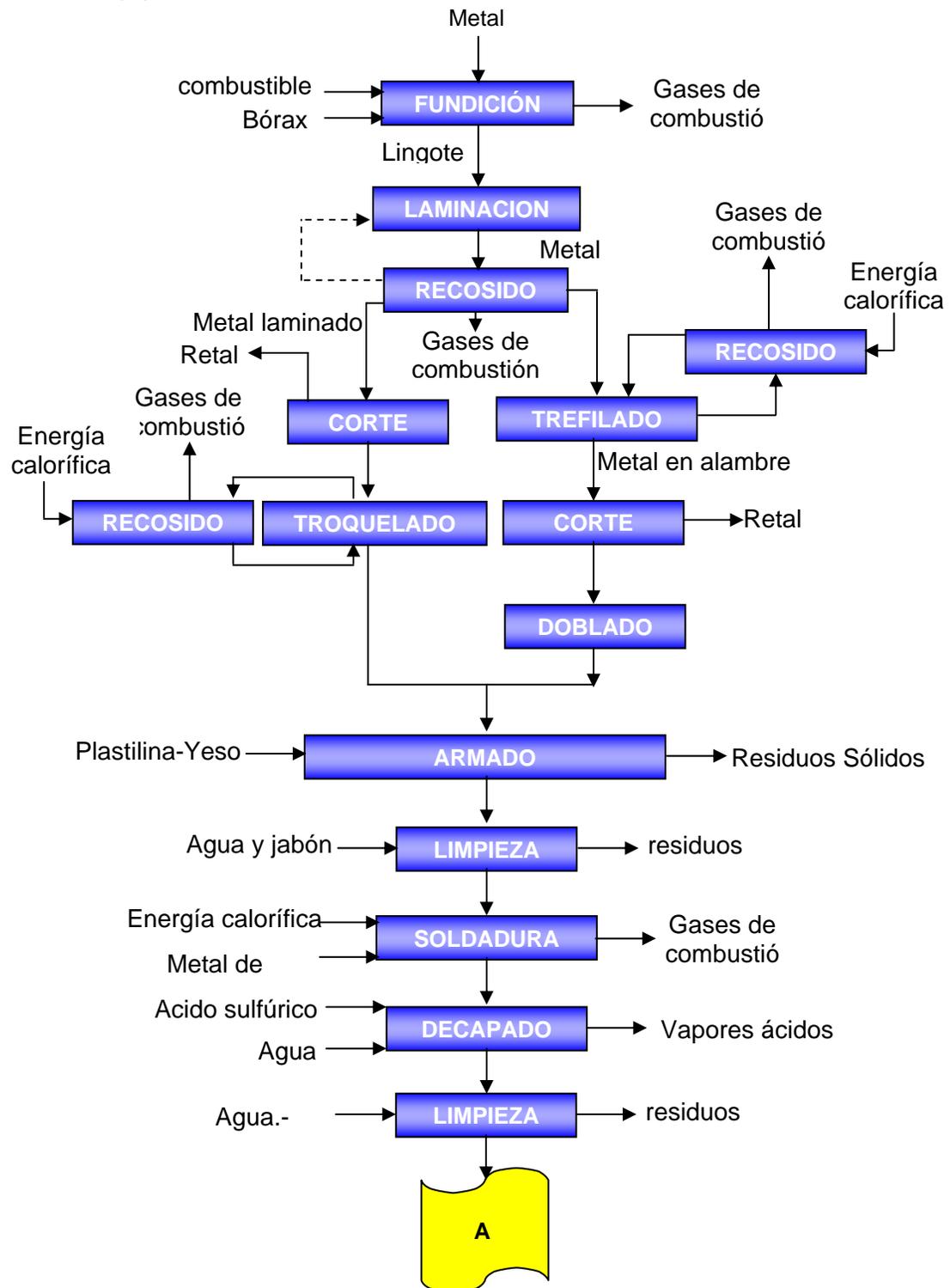
El armado es el proceso más utilizado por el sector joyero de Bucaramanga y es considerado como el más “artesanal”, puesto que todas las etapas se realizan con base a conocimientos que se han transferido entre amigos o familiares, generación tras generación. En la Figura 22 se esquematiza el proceso de armado, que consta de las siguientes etapas:¹⁵

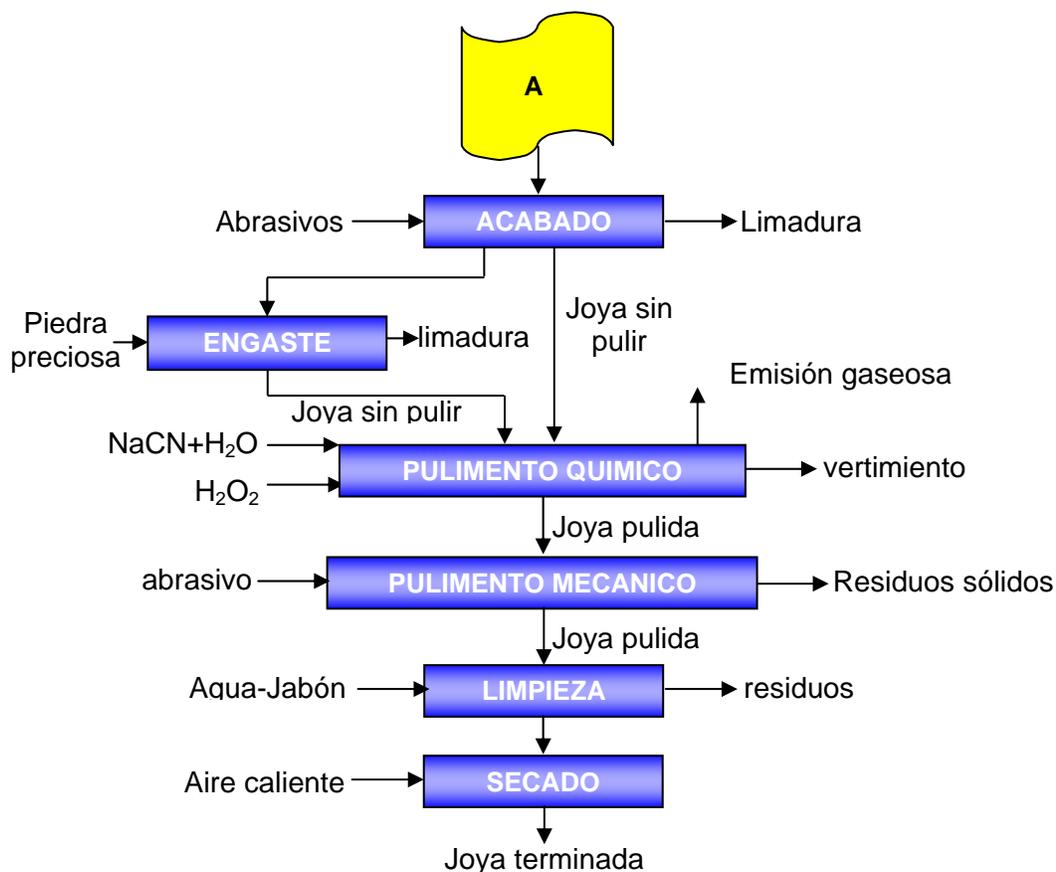
- **Diseño:** En esta etapa se realiza el diseño de la pieza de acuerdo a los requerimientos del cliente y se seleccionan las lingoteras de hierro donde se vaciará la aleación fundida.
- **Fundición:** Una vez escogida la pieza, se funde el metal de ley correspondiente en cucharas refractarias y se vierte en lingoteras rectangulares para obtener alambres o barras según sea necesario.
- **Laminación:** La pieza a trabajar se pasa por laminadores para dar la forma requerida (lamina plana, media caña, alambre, etc.).
- **Recocido:** Cuando el material aumenta su dureza debido a los esfuerzos mecánicos a los que se somete, se realiza un tratamiento térmico de recocido para recuperar las propiedades de la aleación.
- **Corte y Troquelado:** Una vez terminada la laminación se deben hacer los cortes, los repujados y el ensamblado de la joya. La lámina se corta en matrices obteniendo la forma según el patrón para su posterior troquelado.

¹⁵ CENTRO DE DESARROLLO PRODUCTIVO DE JOYERIA. Indicadores de productividad y competitividad para el sector de joyería. Bucaramanga. 2001

- **Trefilado, Corte y Doblado:** Cuando se trata de elaborar alambres o hilos la etapa anterior se altera haciendo un trefilado previo al corte y ensamblado, empleando placas de acero con orificios que reducen el tamaño de los alambres. El troquelado mecánico o eléctrico permite el repujado de la lámina según la forma definida.
- **Armado y Ensamblado:** El armado depende del artículo a manufacturar, mencionando entre ellos la fabricación de monturas, el redondeado de los aros, la fabricación y soldadura de argollas para cadenas y pulseras, el agujereado y ensamble de cada tuerca para aretes, etc.
- **Limpieza:** se realiza un lavado con agua y jabón para retirar residuos sólidos
- **Soldadura:** Las piezas, hilos o laminas, son ensambladas sobre yeso aplicando soldadura en las uniones, al tiempo que el joyero está ensamblando la joya.
- **Decapado:** En esta etapa la joya ensamblada se limpia con una solución de H_2SO_4 para eliminar las impurezas (grasa y óxidos) que ha adquirido durante el proceso. Posteriormente se realiza un lavado con agua para eliminar los restos del ácido utilizado en el decapado.
- **Engaste:** En esta etapa se asegura la pedrería y se hacen los últimos retoques a la joya para obtener la pieza de joyería terminada de acuerdo al diseño establecido.
- **Pulimento Químico:** En esta etapa se proporciona el brillo a las piezas terminadas, sumergiéndolas en una solución de Cianuro de sodio o Cianuro de potasio y peróxido de hidrógeno al 50%.
- **Pulimento Mecánico:** En esta etapa se proporciona el brillo final a las piezas de joyería para salir al mercado, empleando pulidoras y pastas abrasivas como la W100 y el rojo inglés.

Figura 22. Diagrama de flujo para el proceso de armado en la elaboración de piezas de joyería.





Proceso de Microfusión

El proceso de microfusión consiste en reproducir en cera los moldes originales de los anillos, pendientes y medallas, entre otros para reproducirlos en metal; logrando mayores volúmenes de producción. Es un método muy difundido e indispensable en la joyería moderna, puesto que se obtienen piezas de gran complejidad y definición, así como, una importante reducción en el tiempo de trabajo.

Este proceso parte del diseño de cada pieza para posteriormente elaborar los modelos patrones en cera a partir de un modelo de acero. En la Figura 23 se esquematiza el proceso de microfusión, que consta de las siguientes etapas:

- **Elaboración del modelo:** La pieza de joyería se modela a mano en cera de molde para elaborar posteriormente el modelo en oro o plata y así poder vulcanizar.
- **Vulcanizado:** Con el modelo en oro o plata se realiza un molde (matriz), de caucho vulcanizado ó siliconado, mediante una prensa en la cual se han colocado capas de caucho alrededor del modelo impregnado de desmoldante. Además de la presión mecánica se suministra calor para que el caucho adquiera la forma del modelo.
- **Inyección de cera:** Al molde de caucho se le inyecta cera de joyería, en un equipo que la suministra a temperaturas entre 70°C y 80°C, obteniendo así los modelos en cera.
- **Armado del árbol:** Las reproducciones en cera son adheridas alrededor de un bebedero del mismo material y de mayor diámetro conformando un árbol con todas las piezas, el árbol se coloca en una base de caucho, que facilitará la posterior entrada de la aleación. La base se acondiciona para ser depositada en un cilindro de acero.
- **Revestimiento:** El cilindro armado en el árbol se cubre con una mezcla de yeso y agua, sometiéndose luego al vacío para eliminar el aire contenido. Después el revestimiento se fragua.
- **Calentamiento:** El cilindro se somete a calentamiento con temperaturas entre 100°C y 900°C con el fin de aumentar la dureza del revestimiento y derretir la cera, dando resultado un molde del árbol con las condiciones físico mecánicas ideales para el vaciado del metal.

- **Inyección de Metal:** El metal fundido es introducido en el molde de yeso (revestimiento), mediante el uso de centrifugas o inyectoras la vació para permitir un vaciado homogéneo de la aleación.
- **Limpieza:** Después de solidificado el metal en el cilindro, se introduce el cilindro en agua. El choque térmico hace que se desprenda el árbol de metal, que se limpia con agua a presión para eliminar todos los residuos del revestimiento.
- **Corte, Engaste y Acabado:** Las piezas son cortadas del bebedero central y se someten a desbastado (eliminar los restos de bebedero), y a pulimento mecánico. Luego se realiza el montaje de las piedras.
- **Pulimento Químico:** Debido a la complejidad de las piezas elaboradas, se emplea el proceso de pulimento químico descrito en el proceso de Armado.
- **Recubrimiento Galvánico:** Se utiliza para preservar la superficie de la joya y resaltar el color de la misma, utilizando soluciones de Cianuro, hidróxido de sodio y Zinc por medio de electrólisis.
- **Lavado:** El lavado final se realiza en un equipo de ultrasonido para eliminar toda la suciedad con soluciones jabonosas. Algunos joyeros hacen un lavado preliminar con soda cáustica.

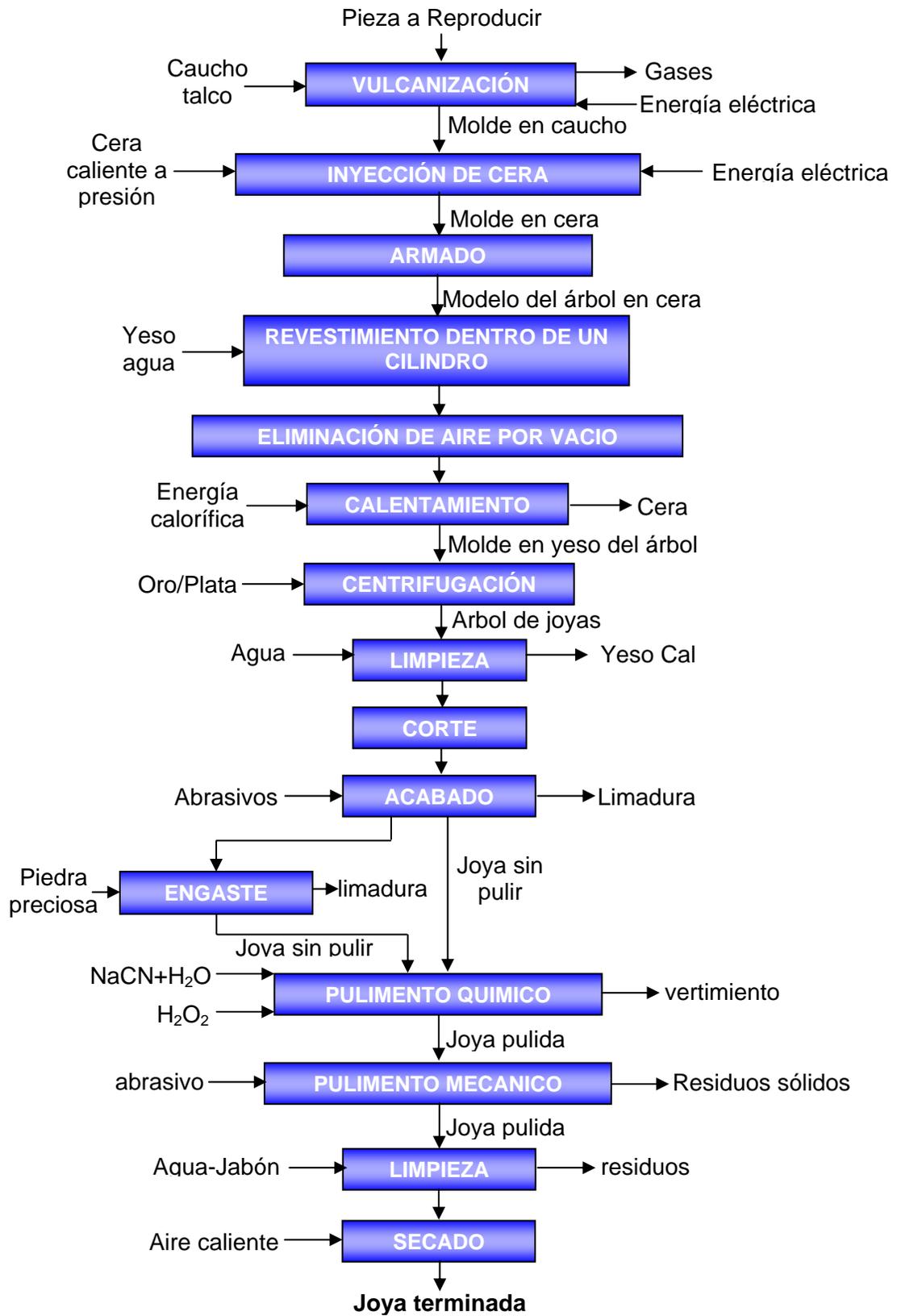


Figura 23. Diagrama de flujo para el proceso de microfusión en la elaboración de piezas de joyería.

ANEXO B

REPUBLICA DE COLOMBIA MINISTERIO DE AGRICULTURA

DECRETO 1594 DEL 26 DE JUNIO DE 1984

Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - [Ley 2811 de 1974](#) en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.

EL PRESIDENTE DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA,
en uso de las atribuciones que le confiere el numeral 3 del artículo 120 de la Constitución política,
CAPITULO VI

DEL VERTIMIENTO DE LOS RESIDUOS LIQUIDOS

Artículo 60: Se prohíbe todo vertimiento de residuos líquidos a las calles, calzadas y canales o sistemas de alcantarillado para aguas lluvias, cuando quiera que existan en forma separada o tengan esta única destinación.

Artículo 61: Se prohíbe la inyección de residuos líquidos a un acuífero, salvo que se trate de la reinyección de las aguas provenientes de la exploración y explotación petrolífera y de gas natural, siempre y cuando no se impida el uso actual o potencial del acuífero.

Artículo 62: Se prohíbe la utilización de aguas del recurso, del acueducto público o privado y las de almacenamiento de aguas lluvias, con el propósito de diluir los vertimientos, con anterioridad a la descarga al cuerpo receptor.

Artículo 63: Se permite la infiltración de residuos líquidos siempre y cuando no se afecte la calidad del agua del acuífero en condiciones tales que impida los usos actuales o potenciales.

Artículo 64: Cuando en el presente Decreto se haga referencia a normas de vertimiento, se entenderá por tales las contenidas en este Capítulo con las modificaciones o adiciones que el Ministerio de Salud o la EMAR, establezcan de acuerdo con los procedimientos señalados en el Capítulo XI de este Decreto.**Artículo 65: Declarado nulo por el Consejo de Estado en Sentencia del 14 de agosto de 1992.** Con fundamento en las disposiciones de este Decreto y las demás vigentes sobre la materia, la EMAR fijará en cada caso las normas que deben cumplir los vertimientos a un cuerpo de agua o a un alcantarillado, previamente a la instalación, modificación, ampliación de una fuente contaminante, o desarrollo de un plan de cumplimiento por parte de cualquier usuario.

Cuando se trate de normas específicas de vertimiento para protección de los recursos naturales, estas deberán ser fijadas por la EMAR.

Artículo 66: Las normas de vertimiento serán fijadas teniendo en cuenta los criterios de calidad establecidos para el uso o los usos asignados al recurso.

En los tramos en donde se asignen usos múltiples, las normas de vertimiento se establecerán teniendo en cuenta los valores más restrictivos de cada uno de los parámetros fijados para cada uso.

El control de los criterios de calidad se hará por fuera de la zona de mezcla, la cual será determinada para cada situación específica por la EMAR.

Artículo 67: Para el control del cumplimiento de las normas de vertimiento por parte de cada usuario, se deberá tener en cuenta que cuando la captación y la descarga se realicen en un mismo cuerpo de agua, en las mediciones se descontarán las cargas de los contaminantes existentes en el punto de captación.

Artículo 68: Los usuarios existentes que amplíen su producción, serán considerados como usuarios nuevos con respecto al control de los vertimientos que correspondan al grado de ampliación.

Artículo 69: Los responsables de todo sistema de alcantarillado deberán dar cumplimiento a las normas de vertimiento contenidas en el presente Decreto.

Artículo 70: Los sedimentos, lodos, y sustancias sólidos provenientes de sistemas de tratamiento de agua o equipos de contaminación ambiental, y otras tales como cenizas, cachaza y bagazo, no podrán disponerse en cuerpos de aguas superficiales, subterráneas, marinas, estuarinas o sistemas de alcantarillado, y para su disposición deberá cumplirse con las normas legales en materia de residuos sólidos.

Artículo 71: Para efectos del control de la contaminación del agua por la aplicación de agroquímicos, se tendrá en cuenta:

- a. Se prohíbe la aplicación manual de agroquímicos dentro de una franja de tres (3) metros, medida desde las orillas de todo cuerpo de agua.
- b. Se prohíbe la aplicación aérea de agroquímicos dentro de una franja de treinta (30) metros, medida desde las orillas de todo cuerpo de agua.
- c. La aplicación de agroquímicos en cultivos que requieran áreas anegadas artificialmente requerirá concepto previo del Ministerio de Salud o de su entidad delegada y de la EMAR.
- d. Además de las normas contenidas en el presente artículo sobre aplicación de agroquímicos, se deberán tener en cuenta las demás disposiciones legales y reglamentarias sobre la materia.

DE LAS NORMAS DE VERTIMIENTO

Artículo 72: Todo vertimiento a un cuerpo de agua deberá cumplir, por lo menos, con las siguientes normas:

Referencia	Usuario Existente	Usuario Nuevo
pH	5 a 9 unidades	5 a 9 unidades
Temperatura	< 40°C	< 40°C

Material flotante	Ausente	Ausente
Grasas y aceites en carga	Remoción > 80% en carga	Remoción > 80%
Sólidos suspendidos, domésticos o industriales en carga	Remoción > 50% en carga	Remoción > 80%

Demanda bioquímica de oxígeno:

Para desechos domésticos	Remoción > 30% en carga	Remoción > 80% en carga
Para desechos industriales	Remoción > 20% en carga	Remoción > 80% en carga

Carga máxima permisible (CMP), de acuerdo con lo establecido en los artículos 74 y 75 del presente Decreto.

Parágrafo: Declarado nulo por el Consejo de Estado en Sentencia del 14 de agosto de 1992. De acuerdo con las características del cuerpo receptor y del vertimiento, la EMAR decidirá cuál o cuáles de las normas de control de vertimiento señaladas en este artículo podrán excluirse.

Artículo 73: Todo vertimiento a un alcantarillado público deberá cumplir, por lo menos, con las siguientes normas:

Referencia	Valor
pH	5 a 9 unidades
Temperatura	< 40°C
Acidos, bases o soluciones ácidas o básicas que puedan causar contaminación; sustancias explosivas o inflamables.	Ausentes
Sólidos sedimentables	10 ml/l
Sustancias solubles en hexano	100 mg/l

Referencia	Usuario Existente	Usuario Nuevo
Sólidos suspendidos para desechos domésticos e industriales	Remoción > 50% en carga	Remoción > 80% en carga

Demanda bioquímica de oxígeno:

Para desechos domésticos	Remoción > 30% en carga	Remoción > 80% en carga
Para desechos industriales	Remoción > 20% en carga	Remoción > 80% en carga
Caudal máximo	1.5 veces el caudal	promedio horario

Carga máxima permisible (CMP) de acuerdo a lo establecido en los artículos 74 y 75 del presente Decreto.

Parágrafo: Declarado nulo por el Consejo de Estado en Sentencia del 14 de agosto de 1992. De acuerdo con las características del cuerpo receptor y del vertimiento, la EMAR decidirá cuál o cuáles de las normas de control de vertimiento anotadas, podrán excluirse.

Artículo 74: Las concentraciones para el control de la carga de las siguientes sustancias de interés sanitario, son:

Sustancia	Expresada como	Concentración (mg/l)
Arsénico	As	0.5
Bario	Ba	5.0
Cadmio	Cd	0.1
Cobre	Cu	3.0
Cromo	Cr ⁺⁶	0.5
Compuestos fenólicos	Fenol	0.2
Mercurio	Hg	0.02
Níquel	Ni	2.0
Plata	Ag	0.5
Plomo	Pb	0.5
Selenio	Se	0.5
Cianuro	CN-	1.0
Difenil policlorados	Concentración de agente activo	No detectable
Mercurio orgánico	Hg	No detectable
Tricloroetileno	Tricloroetileno	1.0
Cloroformo	Extracto Carbón Cloroformo (ECC)	1.0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de Carbono	1.0
Dicloroetileno	Dicloroetileno	1.0
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono	1.0
Otros compuestos organoclorados, cada variedad	Concentración de agente activo	0.05
Compuestos organofosforados, cada variedad	Concentración de agente activo	0.1
Carbamatos		0.1

Parágrafo: Cuando los usuarios, aún cumpliendo con las normas de vertimiento, produzcan concentraciones en el cuerpo receptor que excedan los criterios de calidad para el uso o usos asignados al recurso, el Ministerio de Salud o las EMAR podrán exigirles valores más restrictivos en el vertimiento.

Artículo 75: La carga de control de un vertimiento que contenga las sustancias de que trata el artículo anterior, se calculará mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones:

$$A = (Q) (CDC) (0.0864)$$

$$B = (Q) (.CV) (0.0864)$$

Parágrafo: Para los efectos de las ecuaciones a que se refiere el presente artículo adóptanse las siguientes convenciones:

A: Carga de control, kg/día.

Q: Caudal promedio del vertimiento, l/seg.

B: Carga en el vertimiento, kg/día.

CDC: Concentración de control, mg/l.

CV: Concentración en el vertimiento, mg/l.

0.0864: Factor de conversión.

Parágrafo 2: La carga máxima permisible (CMP) será el menor de los valores entre A y B.

Artículo 76: Cuando la carga real en el vertimiento sea mayor que la carga máxima permisible (CMP), aquella se deberá reducir en condiciones que no sobrepase la carga máxima permisible.

Artículo 77: Cuando el caudal promedio del vertimiento se reduzca y por consiguiente la concentración de cualesquiera de las sustancias previstas en el artículo 74 se aumente, la carga máxima permisible (CMP) continuará siendo la fijada según el parágrafo 2 del artículo 75 del presente Decreto.

Artículo 78: El control del pH, temperatura (T), material flotante, sólidos sedimentables, caudal y sustancias solubles en hexano, en el vertimiento, se hará con base en unidades y en concentraciones. El de los sólidos suspendidos y el de la demanda bioquímica de oxígeno con base en la carga máxima permisible (CMP), de acuerdo con las regulaciones que establezca la EMAR.

Artículo 79: Las normas de vertimiento correspondiente a las ampliaciones que hagan los usuarios del recurso se calcularán de acuerdo con lo establecido en los artículos 75, 76, 77 y 78 del presente Decreto.

Artículo 80: El control de vertimientos para las ampliaciones deberá efectuarse simultáneamente con la iniciación de las operaciones de ampliación o modificación.

Artículo 81: Las ampliaciones deberán disponer de sitios adecuados para la caracterización y aforo de sus efluentes.

Artículo 82: De acuerdo con su caracterización, todo vertimiento puntual o no puntual, además de las disposiciones del presente Decreto deberá cumplir con las normas de vertimiento que establezca la EMAR.

Artículo 83: Los usuarios que a la fecha de expedición del presente Decreto estén desarrollando obras conforme a las exigencias de la EMAR respectiva o del Ministerio de Salud, deberán cumplir con las normas de vertimiento establecidas en los plazos convenidos.

Parágrafo: Los usuarios a que hace referencia el presente artículo, una vez expirados los plazos de los permisos o autorizaciones correspondientes, deberán cumplir con las normas contenidas en el presente Decreto o cualesquiera otras que en desarrollo del mismo establezca la EMAR.

Artículo 84: Los residuos líquidos provenientes de usuarios tales como hospitales, lavanderías, laboratorios, clínicas, mataderos, así como los provenientes de preparación y utilización de agroquímicos, garrapaticidas y similares, deberán ser sometidos a tratamiento especial de acuerdo con las disposiciones del presente Decreto y aquellas que en desarrollo del mismo o con fundamento en la ley establezcan el mismo y la EMAR.

Artículo 85: El Ministerio de Salud y la EMAR establecerán las normas que deberán cumplir los vertimientos de residuos líquidos radiactivos.

Artículo 86: Toda edificación, concentración de edificaciones o desarrollo urbanístico, turístico o industrial fuera del área de cobertura del sistema de alcantarillado público, deberá dotarse de sistemas de recolección y tratamiento de residuos líquidos conforme a las normas especiales que para cada caso señalen el mismo y la EMAR correspondiente.

Artículo 87: Se prohíbe el vertimiento de residuos líquidos no tratados provenientes de embarcaciones, buques, naves u otros medios de transporte marítimo, fluvial o lacustre, en aguas superficiales dulces, marinas y estuarinas.

Parágrafo: La EMAR fijará las normas de vertimiento para el caso contemplado en este artículo teniendo en cuenta lo establecido en el presente Decreto.

Artículo 88: Los puertos deberán contar con un sistema de recolección y manejo para los residuos líquidos provenientes de embarcaciones, buques, naves y otros medios de transporte. Dichos sistemas deberán cumplir con las normas de vertimiento.

Artículo 89: Las disposiciones del presente Decreto también se aplicarán a las exploraciones y explotaciones petroleras o de gas natural, el beneficio del café, los galpones, las porquerizas, los establos y similares.

Artículo 90: En ningún caso se permitirán vertimientos de residuos líquidos que alteren las características existentes en un cuerpo de agua que lo hacen apto para todos los usos señalados en el presente Decreto.

Artículo 91: No se admite ningún tipo de vertimiento:

- a. En las cabeceras de las fuentes de agua.
- b. En un sector aguas arriba de las bocatomas para agua potable, en extensión que determinará, en cada caso, la EMAR conjuntamente con el Ministerio de Salud.
- c. En aquellos cuerpos de agua que la EMAR y el Ministerio de Salud, total o parcialmente declaren especialmente protegidos.

Artículo 92: El Ministerio de Salud o su entidad delegada, así como la EMAR, establecerán el sitio de toma de muestras para la evaluación de las concentraciones de sustancias de interés sanitario en un vertimiento.

Artículo 93: Cuando en un cuerpo de aguas se presenten vertimientos accidentales o por fuerza mayor o caso fortuito, tales como de petróleo, hidrocarburos y otras sustancias, que originen situaciones de emergencia, el Ministerio de Salud coordinará con las EMAR los procedimientos tendientes a controlar dicha situación.

Artículo 94: Se prohíbe el lavado de vehículos de transporte aéreo y terrestre en las orillas y en los cuerpos de agua, así como el de aplicadores manuales y aéreos de agroquímicos y otras sustancias tóxicas y sus envases, recipientes o empaque.

Artículo 95: Se prohíbe el vertimiento de residuos líquidos sin tratar, provenientes del lavado de vehículos aéreos y terrestres, así como el de aplicadores manuales y aéreos, recipientes, empaques y envases que contengan o hayan contenido agroquímicos u otras sustancias tóxicas.

Parágrafo: Los residuos líquidos provenientes de embarcaciones, buques, naves o medios de transporte similares, se dispondrán de conformidad con el artículo 88 de este Decreto.

Artículo 96: Los usuarios que exploren, exploten, manufacturen, refinen, transformen, procesen, transporten o almacenen hidrocarburos o sustancias nocivas para la salud y para los recursos hidrobiológicos, deberán estar provistos de un plan de contingencia para la prevención y control de derrames, el cual deberán contar con la aprobación de la EMAR y el Ministerio de Salud o su entidad delegada.

Artículo 97: El Ministerio de Salud o la EMAR podrán prohibir el vertimiento de residuos líquidos que ocasionen altos riesgos para la salud o para los recursos hidrobiológicos, o exigir la ejecución de un programa de control de emergencia.

ANEXO C

TECNOLOGIAS PARA CONTROL DE VERTIMIENTOS

El incremento de la actividad joyera, y la preocupación por sus efectos ambientales ha generado un interés en implementar procesos para el tratamiento de los efluentes generados durante el proceso de elaboración de toda clase de artículos y piezas de joyería.

El objetivo de depuración de los residuos líquidos, es desarrollar un proceso o combinación de procesos económicos para producir efluentes compatibles con los criterios de protección ambiental.

El desarrollo de un proceso viable para el tratamiento del agua residual exige el conocimiento pleno de los procesos que se llevan a cabo en la industria y la caracterización fisicoquímica de los efluentes. El proceso o procesos elegidos deben ser seguros y flexibles para mantener una calidad del efluente suficientemente alta y asegurar la protección del medio ambiente.

Además de cianuro, complejos cianurados y metales, las soluciones residuales del proceso de joyería contienen una variedad de compuestos de importancia secundaria, entre los que figuran el nitrato y el cianato. Los procesos de depuración utilizados para eliminar metales libres en aguas ácidas no son igualmente eficaces para eliminar los metales presentes en aguas de proceso que contengan cianuro. Los complejos formados por el cianuro y los metales, alteran las características químicas del efluente y su modo de responder al tratamiento.

Lo esencial para el tratamiento de las disoluciones que contienen cianuro y metales, es eliminar primero el cianuro para dejar los metales en formas eliminables.

El grado y el tipo de tratamiento elegidos viene determinados por factores económicos, de rendimiento y ambientales. Todos los principales procesos de

tratamiento del cianuro pueden reducir las concentraciones de cianuro libre a niveles no tóxicos que son ambientalmente aceptables.

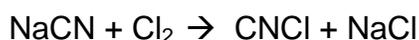
A continuación se plantea una alternativa para el tratamiento de las soluciones residuales generadas en la elaboración de artículos de joyería, que generalmente son vertidas a la red de alcantarillado.

Método De Cloración Alcalina Para Reducir Los Niveles De Cianuro De Los Efluentes Del Proceso De Joyería

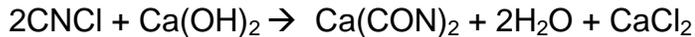
La cloración alcalina fue el primer proceso químico que se utilizó a escala comercial para tratar el cianuro contenido en desechos mineros, el siguiente avance fue el proceso Inco SO₂-Aire. El tercer método que obtuvo aceptación comercial fue la oxidación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) desarrollada por Degussa y Du Pont. Originalmente patentado en 1971 por Du Pont como el proceso "Kastone" orientado al tratamiento de desechos de talleres de galvanoplastia. Implicaba el uso de formaldehído y temperaturas elevadas.

La cloración alcalina es un proceso químico consistente en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil en medio alcalino (pH de 10.5 a 11.5). El cloro se suministra, o bien en forma líquida, o bien como Hipoclorito sódico o cálcico, en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en disoluciones concentradas antes de emplearlas en el proceso de oxidación.

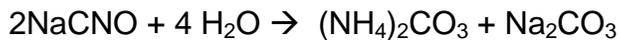
El primer paso en la destrucción del cianuro utilizando Hipoclorito o cloro en forma de gas, consiste en la oxidación del cianuro para formar un cloruro de cianógeno intermedio de acuerdo a las siguientes reacciones:



Con el elevado pH de la oxidación, el cloruro de cianógeno intermedio se hidroliza rápidamente a cianato como se esquematiza en la siguiente reacción:



El primer paso de oxidación completa tarda unos 15 minutos a un pH de 10.5. El segundo paso de la oxidación comprende la hidrólisis del cianato a amoníaco y carbonato, en presencia de cloro o Hipoclorito, como se representa en la siguiente reacción:



La hidrólisis necesita un tiempo aproximado de 1 a 1.5 horas, pero se suelen emplear periodos de reacción de varias horas. Si se añade cloro o Hipoclorito en exceso, el amoníaco reacciona posteriormente mediante un proceso de cloración hasta el punto de aumento rápido de cloro residual, para generar nitrógeno gaseoso como se esquematiza en la siguiente reacción:



Normalmente el proceso no se lleva a cabo hasta la fase de punto de inflexión debido al aumento en la demanda de cloro y al excesivo periodo de reacción que se necesita para el elevado pH utilizado en el proceso. La oxidación de cianuro a cianato requiere aproximadamente 2.75 partes de cloro por una parte de cianuro. Este proceso de cloración alcalina proporciona una posibilidad de tratamiento viable para la eliminación de cianuro libre y disociable en ácido débil.

En la tabla 30 se describen otras tecnologías de remediación para los vertimientos del proceso de pulimento químico de piezas de joyería.

Tabla 30. Tecnologías para el Tratamiento de Cianuro y Metales Pesados Presentes en los Efluentes del PQPOP

Metodo	Objetivo	Ventaja	Comentario
Oxidación con Peróxido de hidrogeno	La oxidación del cianuro con H ₂ O ₂ , destruir los cianuros de Cu y de Ni	Presenta una alta eficiencia con la presencia de un catalizador de cobre, precipitación de complejos ferrocianurados facil de manejar, usar controlar, la reacción se lleva a cabo a un pH de >9.5, no produce residuos tóxicos y es una operación simple y continua	Esta es una tecnología muy utilizada en minería y podría ser utilizada en joyería para el tratamiento de los efluentes del proceso puesto que la operación ataca tanto metales como el cianuro además de presentar eficiencias relativamente.
Bio-oxidación	Degradar cianuro con bacterias (Pseudomonas), y presipitar los ciaburos metalicos	Destruye el cianuro convirtiéndolo en cianato Ataca también complejos metálicos..	El tratamiento biológico es un excelente método de tratamiento por la selectividad de acuerdo al tipo de bacteria. Los tratamientos biológicos tienen el inconveniente de que colapsan en determinado tiempo sabiendo que el manejo del efluente es alto.
Cloración alcalina	La cloración alcalina es un proceso químico consistente en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil en medio alcalino (pH de 10.5 a 11.5).	Proceso con velocidad de reacción alta para la remoción de tiocianato, el cianato y el amoniaco, se trabaja con desechos de baja concentración, se destruye complejos de metales: cadmio oro níquel plata zinc cobre, las concentraciones de cianuro son reducidas a 0.5 mg/l, el control de la operación seguro y automático y los reactivos son de fácil adquisición y disponibilidad	Tecnología muy conocida en el tratamiento de efluentes mineros, tiene como inconveniente que no elimina cianuro de hierro, Produce residuos de cloro toxicos y los costos de implementación y operación son elevados.

Tabla 30. Tecnologías para el Tratamiento de Cianuro y Metales Pesados presentes en los Efluentes del PQPOP.

Metodo	Objetivo	Ventaja	Comentario
Electro deposición	Electro depositar metales con previo tratamiento de cianuro mediante celdas electrolíticas	Recuperación de metales, mantenimiento fácil de realizar	Este tratamiento es recomendable siempre y cuando se haya realizado la degradación del cianuro. Puesto que para la realización de la electrodeposición se debe trabajar a pH ácidos lo cual crearía la liberación de ácido cianhídrico que es altamente Toxico
Fotolisis	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} [\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-} + \text{CN}^-$ $[\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe(OH)}_{3(s)} + 5\text{CN}^- + 3\text{H}^+$ $\text{CN}^- + \text{O}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{OCN}^- + \text{O}_2(\text{aq})$	Método eficaz en el tratamiento de cianuro, el proceso se puede realizar similar a la degradación natural o artificialmente y no requiere de equipos sofisticados	La fotolisis tiene un variada gama de diferentes mecanismos que hacen mas eficiente la trasformación de los cianuros a cianatos y la precipitación de los metales, pero se necesitan áreas muy grandes de contacto entre la luz ultravioleta y las soluciones para que se lleve a cabo la reacción
Degradación biológica	Remoción de cianuro y de complejos metálicos.	Los metales son removidos por adsorción y precipitación con bajos costos de operación y no se utilizan agentes tóxicos	Un ejemplo de esta tecnología es la aplicación de un biofiltro para tratamiento de efluentes con contenidos de cianuro y metales. En el cual las eficiencias de remoción son altas 90%. Se requiere tratamiento posterior para los metales
Proceso INCO SO ₂ - Aire	$\text{CN}^- + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CON}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$ $2\text{Cu}^{+2} + 5\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu(CN)}_2 + \text{CON}^- + \text{H}_2\text{O}$	Destruye cianuro convirtiendo a cianato, además como agente oxidante para complejos de cobre níquel zinc hierro.	La reacción requiere sulfato para que ocurra. Se requiere un tratamiento posterior para eliminar los hidróxidos metálicos y tiocianatos

ANEXO D
ASPECTOS DE SEGURIDAD PARA REALIZAR EL PQPOP

Tabla 31. Volúmenes de cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno para un determinado peso de material a pulir.

peso de metal (g)	Vol. De solución de NaCN (ml)	Volumen solución H2O2 (ml)
1	6	0,4
1,6	10	0,7
3,2	20	1,4
4,8	29	2,1
6,4	39	2,8
8,0	49	3,5
9,6	59	4,2
11,2	68	4,9
12,8	78	5,6
14,4	88	6,3
16,0	98	7,0
17,6	107	7,7
19,2	117	8,4
20,8	127	9,1
22,4	137	9,8
24,0	146	10,5
25,6	156	11,1
27,2	166	11,8
28,8	176	12,5
30,4	185	13,2
32,0	195	13,9
33,6	205	14,6
35,2	215	15,3
36,8	224	16,0
38,4	234	16,7
40,0	244	17,4
41,6	254	18,1
43,2	263	18,8
44,8	273	19,5
46,4	283	20,2
48,0	293	20,9

Tabla 32. Especificaciones de la Cámara de Bombeo.

Parte	Dimensiones	Material
Caras laterales	4 caras de 20x30 cm.	Vidrio (4 líneas)
Tapa superior	20x20 cm.	Vidrio (4 líneas)
Ventana lateral	19x29 cm.	Vidrio (4 líneas)
Sujetador	Largo:35 cm. Diam: 0,3 cm.	Acero inoxidable 316L
Ganchos sujetadores	Calibre 30	Acero inoxidable 316L
Cuba 1	Capacidad: 50 ml.	Vidrio Pirex
Cuba 2	Capacidad: 300 ml	Vidrio Pirex
Base	22x22 cm.	Madera

ASPECTOS DE SEGURIDAD PARA REALIZAR EL PQPOP

Un accidente de trabajo puede ser causado por la falta de información acerca de los equipos y reactivos empleados, el mal uso o carencia de elementos de seguridad y la falta de control pro parte de supervisores.

A continuación se nombran los riesgos que se pueden presentar al realizar la operación de pulimento químico y las medidas preventivas a tomar:

Riesgos Químicos

En la operación de pulimento químico se pueden producir efectos nocivos como consecuencia de la acción tóxica que pueden ejercer los reactivos empleados y los vapores de cianuro liberados en el proceso, y, la exposición continua de los operarios a este ambiente (Ver ficha de seguridad del Cianuro de Sodio y el Peróxido de Hidrógeno).

Dentro de las medidas preventivas se encuentran:

- Usar guantes de nitrilo u otro material que resista la acción de soluciones cianuradas.
- Usar bata con protectores de manga.
- Realizar la operación en una cabina de bombeo para evitar que el operario esté en contacto directo con los vapores y el líquido desprendido durante el bombeo.
- Usar las cantidades de reactivos indicadas para evitar la formación de vapores letales de cianuro de hidrógeno.(Ver tabla No 2)

Riesgos Físicos

En la operación de pulimento químicos se pueden presentar riesgos físicos como consecuencia de la realización de esta tarea en áreas de trabajo carentes de la ventilación e iluminación adecuadas.

Dentro de las medidas preventivas se encuentran:

- Usar las cantidades de reactivos indicadas para evitar la formación de vapores letales de cianuro de hidrógeno. (Ver tabla No 2)
- Realizar la operación en zonas eficientemente iluminadas.
- Realizar la operación en cabinas extractoras, áreas provistas de extractores de tiro o zonas con suficiente ventilación natural.
- No efectuar operaciones de pulimento en horas nocturnas.

Riesgos de Almacenamiento

Los reactivos químicos y efluentes del proceso representan un peligro potencial por la utilización de envases carentes de cierre seguro y la disposición de lugares inadecuados para su almacenamiento.

Dentro de las medidas preventivas se encuentran:

- Utilizar recipientes que impidan el paso de la luz y estén provistos de un tapón de seguridad.
- Los reactivos y efluentes del proceso se deben almacenar en un área que evite el contacto de estos con ácidos, agua o óxidos de carbono, pues se libera cianuro de hidrógeno.
- Almacenar al nivel del piso.

Riesgos Mecánicos

Se pueden presentar riesgos mecánicos por el contacto entre las partes móviles de la cabina de bombeo y las manos del operario.

Dentro de las medidas preventivas se encuentran:

- Retirar con cuidado las piezas de los ganchos sujetadores.
- Cerrar con cuidado la cabina de bombeo
- No introducir las manos en cabina mientras se efectúa la reacción.

Se recomienda la realización de actividades periódicas de capacitación destinadas a la detección y el control de los riesgos que puedan presentarse en los talleres de joyería en las diferentes etapas que con llevan a la elaboración de piezas de joyería.

