

**ESTUDIO FUNDAMENTAL DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE
PIEZAS DE JOYERÍA**

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA METALÚRGICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2004**

**ESTUDIO FUNDAMENTAL DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE
PIEZAS DE JOYERÍA**

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS
Ingeniero Metalúrgico

**Trabajo de Investigación Para Optar al Título de
Magíster en Ingeniería Metalúrgica**

Director: Ph.D. DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS
Profesor UIS

CO-DIRECTOR: Ph.D. HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ
Profesor UIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
POSGRADO EN INGENIERIA METALURGICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2004

TABLA DE CONTENIDO

		Pág.
	Resumen Español	14
	Resumen Ingles	15
	INTRODUCCION	16
1	FUNDAMENTOS TEORICOS	18
1.1	Procesos utilizados en joyería	18
1.1.1	Pulimento químico (proceso bomba)	18
1.1.2	Aleaciones usadas en la industria joyera	19
1.2	La importancia de la luz en el brillo de los metales	22
1.2.1	La luz	22
1.2.2	El espectro electromagnético	22
1.2.3	Propiedades de la luz	23
1.2.3.1	Reflexión	23
1.2.3.2	Refracción	24
1.2.3.3	Transmisión	24
1.2.3.4	Absorción	25
1.2.4	Tipos de brillo en los metales	26
1.2.4.1	Brillo especular	26
1.2.4.2	Resplandor o brillo rasante	27
1.2.4.3	Lustre	27
1.2.4.4	Halo	28
1.3	Aleaciones especiales	28
1.3.1	Aleaciones del tipo AuCu ₃	29
1.3.2	Aleaciones del tipo AuCu	30
1.4	Proceso de cianuración	31
1.4.1	Química de las soluciones de cianuro	31
1.4.2	Cianuración de oro	33
1.4.2.1	Proceso de cianuración convencional	33

1.4.2.2	Proceso de cianuración con adición de peróxido de hidrógeno (proceso PAL)	41
1.5	Propiedades del peróxido de hidrógeno	43
1.5.1	Propiedades químicas	43
1.5.2	Propiedades físicas	43
1.6	Software HSC de equilibrio y reacción química	43
1.7	Técnicas electroquímicas utilizadas para el estudio de los procesos hidrometalúrgicos	46
1.7.1	Voltamperometría Cíclica	49
1.7.2	Voltamperometría con electrodo de disco rotatorio (RDE)	50
1.7.3	Polarización anódica potenciostática	53
2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	55
2.1	Etapa 1. Revisión bibliográfica	56
2.1.1	Actividad 1.1 Revisión bibliográfica	56
2.1.2	Actividad 1.2 Adquisición del material bibliográfico	56
2.1.3	Actividad 1.3 Análisis del material bibliográfico	56
2.2	Etapa 2. Caracterización del proceso de pulimento químico de joyas efectuado en Bucaramanga	57
2.2.1	Actividad 2.1 Reconocimiento del proceso en los talleres	57
2.2.2	Actividad 2.2 Caracterización fisicoquímica de efluentes	57
2.2.3	Caracterización fisicoquímica de la materia prima	57
2.3	Etapa 3. Estudio termodinámico del proceso de pulimento químico de aleaciones de oro amarillo de 18 quilates.	58
2.3.1	Actividad 3.1 Análisis de la información termodinámica actual	58
2.3.2	Actividad 3.2 Capacitación en el manejo del software HSC4.0	58
2.3.3	Actividad 3.3 Construcción de diagramas Eh – pH (Pourbaix)	58
2.4	Etapa 4. Determinación del brillo de las piezas sometidas al proceso de pulimento químico.	59
2.4.1	Actividad 4.1 Selección de la técnica de determinación del brillo	59
2.4.2	Actividad 4.2 Diseño del equipo utilizado en la técnica seleccionada	59
2.4.3	Actividad 4.3 Construcción del equipo	59

2.4.4	Actividad 4.4 Implementación de la técnica	60
2.4.5	Actividad 4.5 Validación de la técnica	60
2.5	Etapa 5. Estudio electroquímico del proceso de pulimento químico	60
2.5.1	Actividad 5.1 Capacitación en el manejo de equipos especializados	60
2.5.2	Actividad 5.2 Determinación y diseño de ensayos a realizar	64
2.5.3	Actividad 5.3 Elaboración y Preparación de electrodos	64
2.5.4	Actividad 5.4 Desarrollo de pruebas experimentales	65
2.5.5	Actividad 5.5 Análisis de resultados	66
2.6	Etapa 6. Estandarización del proceso de pulimento químico de aleaciones de oro amarillo de 18 quilates	67
2.7	Etapa 7. Elaboración del informe final y sustentación de los resultados del proyecto	67
2.7.1	Actividad 7.1 Formulación de conclusiones y recomendaciones	67
2.7.2	Actividad 7.2 Elaboración del informe final y memorias al CDP de joyería	68
2.7.3	Actividad 7.3 Presentación y sustentación oral de los resultados del proyecto	68
3	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	69
3.1.	Caracterización del proceso de pulimento químico de joyas efectuado en Bucaramanga	69
3.1.1.	Caracterización fisicoquímica de efluentes	69
3.1.1.1.	Balance teórico para identificar las concentraciones presentes	70
3.1.2.	Caracterización fisicoquímica de la materia prima	73
3.1.2.1.	Microscopia Electrónica	74
3.1.2.2.	Difracción de Rayos X	76
3.1.2.3.	Espectroscopia de Absorción Atómica	77
3.2	Estudio Termodinámico	79
3.2.1	Termodinámica del sistema Au-Cu-Ag	80
3.2.1.1	Diagramas de fase ternarios	80
3.2.2	Composición base	82
3.2.3	Diagrama ternario oro plata cobre (Au-Ag-Cu)	83

3.3	Termodinámica del proceso de pulimento químico de piezas de joyería.	89
3.3.1	Termodinámica del peróxido de hidrógeno	89
3.3.1.1	Estabilidad y descomposición	89
3.3.1.2	Electroquímica de las soluciones de peróxido de hidrógeno	91
3.3.1.3	Mezcla Oxígeno – Peróxido	93
3.3.1.4	Mezcla Agua- Peróxido	94
3.3.1.5	Ión Superóxido	94
3.3.2	Termodinámica del cianuro	96
4	DETERMINACIÓN DEL BRILLO DE LAS PIEZAS SOMETIDAS AL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO	100
4.1	Diseño del equipo para la medición del brillo de las piezas de joyería	100
4.2	Construcción del equipo	101
4.3	Escala de medición del brillo	102
4.3.1	Indicadores de calidad de brillo	102
5	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO	103
5.1	Polarización anódica y catódica potenciodinámica y potencioestática	104
5.1.1	Comportamiento Anódico	104
5.1.1.1	Efecto de la agitación	105
5.1.1.2	Efecto de la temperatura	107
5.1.1.3	Efecto de la concentración de cianuro	108
5.1.2	Comportamiento catódico	112
5.1.2.1	Efecto de la agitación	112
5.1.2.2	Efecto de la temperatura	116
5.1.2.3	Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno	117
5.1.2.4	Efecto de la aireación	120
5.2	Voltamperometría cíclica y con disco rotatorio	122
5.2.1	Efecto de la relación $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	122
5.2.2	Efecto de la temperatura	125

5.2.3	Efecto de la agitación	126
5.2.4	Efecto del sustrato	128
5.2.5	Efecto de la aireación	129
6	ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ALEACIONES DE ORO AMARILLO DE 18 QUILATES.	132
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	135
8	BIBLIOGRAFIA	138
9	ANEXO 1	142
9.1	Patrones para análisis de difracción de rayos x	142
10	ANEXO 2	147
10.1	Estandarización del proceso de pulimento químico	147
10.1.1	Registro de datos	148
10.1.2	Indicadores de calidad de brillo para el oro	149
10.2	Desarrollo Experimental	149
10.2.1	Elaboración de las probetas de oro	149
10.2.2	Diseño de experimentos de acuerdo al número de variables	150
10.2.3	Resultados del diseño factorial de experimentos	150
10.2.4	Análisis de significancia de las variables	152
10.2.4.1	Diagrama de Pareto	152
10.2.4.2	Brillo de las piezas de oro de 18 kilates	159
10.2.4.3	Caracterización fisicoquímica de las soluciones provenientes de la bomba	160

LISTADO DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Distribución espectral de los colores	25
Tabla 2.	Propiedades de compuestos simples de cianuro	32
Tabla 3.	Propiedades de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno	44
Tabla 4.	Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento anódico.	65
Tabla 5.	Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento catódico	65
Tabla 6.	Condiciones experimentales para el estudio voltamperométrico	66
Tabla 7.	Volúmenes de vertidos aportados por los talleres de Bucaramanga	70
Tabla 8.	Concentraciones de cianuro en los puntos de muestreo	72
Tabla 9.	Balance de masa de pérdidas de oro en la bomba	72
Tabla 10.	Caracterización fisicoquímica solución pulimento químico.	73
Tabla 11.	Composición aleaciones de oro por absorción atómica	77
Tabla 12.	Propiedades de compuestos simples de cianuro	97
Tabla 13.	Descriptores de calidad del brillo.	103
Tabla 14.	Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento anódico	104
Tabla 15.	Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento catódico	112
Tabla 16.	Condiciones experimentales para el estudio voltamperométrico	122
Tabla 17.	Relaciones $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ para el estudio voltamperométrico	123
Tabla 18.	Variables De Proceso Seleccionadas Para El Diseño Factorial	132
Tabla 19.	Variables de proceso seleccionadas para el diseño factorial	150
Tabla 20.	Pruebas de pulimento químico de probetas de oro amarillo de 18 kilates con cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno	151
Tabla 21.	Análisis fisicoquímico de las pruebas de pulimento químico de probetas de oro amarillo de 18 kilates	161
Tabla 22.	Análisis fisicoquímico de las pruebas de pulimento químico de probetas de oro amarillo de 18 kilates	162

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo para la elaboración de una pieza de joyería por el Proceso de Armado	20
Figura 2. Diagrama de flujo para la elaboración de piezas de joyería por el proceso de microfusión	21
Figura 3. Espectro Electromagnético	22
Figura 4. Tipos de reflexión	23
Figura 5. Ley de la reflexión	24
Figura 6. Refracción de la luz	25
Figura 7. Tipos de transmisión	26
Figura 8. Estructuras cristalinas de la aleación tipo AuCu ₃	29
Figura 9. Estructuras cristalinas de la aleación tipo AuCu	31
Figura 10. Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro en soluciones acuosas como una función del pH	32
Figura 11. Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H ₂ O a 25 °C	33
Figura 12. Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Au- CN ⁻ -H ₂ O a 25 C	34
Figura 13. Representación esquemática de la celda de corrosión local en una superficie de oro en contacto con una solución de cianuro aireada	39
Figura 14. Concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo	43
Figura 15. Onda de excitación para la técnica de voltamperometría Cíclica (a) y voltagrama cíclico teórico para un caso reversible (b).	49
Figura 16. (a). Vector que representa las velocidades del fluido cerca al disco. (b).Esquema de las líneas de flujo.	53
Figura 17. Curva de polarización anódica	54
Figura 18. Diagrama resumido de la metodología aplicada en este estudio.	55
Figura 19. Panel de control Bipotenciostato AFGBP1	61
Figura 20. (a) Dispositivo rotatorio analítico AFMSRX y (b) equipo controlador de revoluciones del Bipotenciostato Pine AFGBP1	62
Figura 21. Celda para ensayos electroquímicos	62

Figura 22.	Montaje electroquímico experimental para el estudio del proceso de pulimento químico de piezas de joyería	63
Figura 23.	Panel de control software PineChem	63
Figura 24.	Electrodos de oro de 24 kilates y oro de 18 kilates utilizados en este estudio	64
Figura 25.	Preparación solución cianurada para pulimento químico	71
Figura 26	Balance proceso pulimento químico aleaciones de oro	71
Figura 27	Microscopia electrónica Aleacion oro de 24 kilates	74
Figura 28	Microscopia electrónica Aleacion oro de 18 kilates	74
Figura 29	Microscopia electrónica Plata 1000 milésimas.	75
Figura 30	Microscopia electrónica Cobre electrolítico	75
Figura 31	Difracción de rayos x de aleaciones en estudio	76
Figura 32	Diagramas binarios para los sistemas oro- plata, oro-cobre y plata cobre	81
Figura 33	Diagrama de equilibrio ternario para el sistema oro plata y cobre	82
Figura 34	Diagrama de fases ternarios para la aleación Au-Cu-Ag.	84
Figura 35.	Secciones isotérmicas mostrando la extensión del intervalo de miscibilidad con la temperatura en la aleación Au-Cu-Ag	85
Figura 36.	Diagrama de estabilidad de fases del sistema Au-Cu-Ag a 300°C.	86
Figura 37	Triangulo de colores del sistema Au-Ag-Cu	87
Figura 38.	Estructuras típicas (a) oro 24 quilates y (b) oro de 18 quilates	88
Figura 39.	Densidades medidas (ρ) y calculadas (Δ) para el sistema ternario Au-Cu-Ag según ecuación (1).	88
Figura 40.	Diagrama Eh-pH para el sistema O_2 - H_2O a 25°C	92
Figura 41.	Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro en soluciones acuosas como una función del pH	97
Figura 42.	Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H ₂ O a 25 y 85 °C	98
Figura 43	Diagrama óptico del equipo de medición de brillo	100
Figura 44.	Equipo de medición de brillo	101
Figura 45.	Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del oro 24, oro 18, plata y cobre electrolítico en soluciones de cianuro 5 g/L a 25°C	105

Figura 46.	Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del oro 24, oro 18, plata y cobre electrolítico en soluciones de cianuro 5 g/L a 85°C .	106
Figura 47.	Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica del oro 24, oro 18, plata y cobre electrolítico en soluciones de cianuro 12 g/L a 25 y 85°C 0 rpm.	107
Figura 48.	Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del oro 24 a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.	108
Figura 49.	Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica de la plata a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.	109
Figura 50.	Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del cobre a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.	110
Figura 51.	Figura 52. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del oro 18 a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.	111
Figura 52.	Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro de 24 quilates a 25 y 85°C	113
Figura 53.	Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre plata 1000 milésimas a 25 y 85°C	114
Figura 54.	Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre cobre electrolítico a 25 y 85°C	115
Figura 55.	Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 18 quilates a 25 y 85°C	116
Figura 56.	Efecto de la temperatura sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 24, 18 quilates, plata y cobre	117
Figura 57.	Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 24 y 18 quilates	118
Figura 58.	Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre plata y cobre	119
Figura 59.	Efecto de la aireación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 24 y 18 quilates	120
Figura 60.	Efecto de la aireación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre plata y cobre	120
Figura 61.	Efecto de la relación [NaCN]/[H ₂ O ₂] sobre el comportamiento voltamperométrico del oro 24 kilates	123
Figura 62.	Efecto de la relación [NaCN]/[H ₂ O ₂] sobre el comportamiento voltamperométrico del oro 18 kilates.	124
Figura 63.	Efecto de la temperatura sobre el comportamiento voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates	126

Figura 64.	Efecto de la agitación sobre el comportamiento voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C	127
Figura 65.	Efecto de la composición de la aleación de oro sobre el comportamiento voltamperométrico de disolución de oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C	128
Figura 66.	Efecto de la aireación sobre el comportamiento voltamperométrico de la disolución de oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C	130
Figura 67.	Efecto del tipo de cianuro utilizado sobre la oxidación de la aleación de oro de 18 kilates a 25°C	133
Figura 68.	Efecto del tipo de cianuro utilizado sobre la oxidación de la aleación de oro de 18 kilates a 85°C	134
Figura 69	Patrón para difracción de rayos x de plata	142
Figura 70.	Patrón para difracción de rayos x de oro	143
Figura 71.	Patrón para difracción de rayos x de cobre	143
Figura 72	Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo AuCu	144
Figura 73.	Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo CuAu	145
Figura 74.	Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo Cu ₃ Au ₂	145
Figura 75	Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo Au ₃ Cu	145
Figura 76.	Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo AuCu ₃	146
Figura 77.	Probetas de oro para pulimento químico	150
Figura 78	Diagrama de Pareto para el proceso de pulimento químico de oro de 18 kilates.	151
Figura 79.	Brillo en función de la temperatura	154
Figura 80.	Brillo en función de R2	155
Figura 81	Brillo en función del número de bombazos	156
Figura 82.	Brillo en función de la interacción Temperatura - R2	157
Figura 83.	Brillo en función de la interacción temperatura, número de bombas, R2 y R1	158
Figura 84	Variación del oxígeno disuelto con el tiempo en soluciones H ₂ O ₂ – Au.	160

TITULO: ESTUDIO FUNDAMENTAL DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE PIEZAS DE JOYERÍA*.

AUTOR: ING. OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS**.

PALABRAS CLAVES: Oro 24 kilates, oro 18 kilates, peróxido de hidrógeno, pulimento químico, cianuro, polarización anódica potenciodinámica, voltametría cíclica, electrodo de disco rotatorio (RDE).

RESUMEN: Tradicionalmente el sector de la joyería viene empleando en sus procesos de pulimento químico de aleaciones de oro y plata tecnologías rudimentarias transmitidas de generación a generación; produciendo un mayor afianzamiento hacia sus técnicas de trabajo, y dificultando la implementación de nuevas tecnologías. Debido a la falta de un proceso de pulimento estandarizado, se presenta una gran cantidad de desechos de joyería que contienen elevadas concentraciones de cianuro y metales pesados, los cuales se movilizan a través de las fuentes hídricas, convirtiéndose en una fuente potencial de contaminación para todo el ambiente incluido el hombre.

En este trabajo de investigación se estudiaron los aspectos fundamentales a nivel electroquímico, cinético y termodinámico del proceso de pulimento químico (proceso bomba) con el propósito de determinar las condiciones mas favorables y así definir desde el punto de vista electroquímico y termodinámico las mejores condiciones para una posterior estandarización del proceso de pulimento químico.

El comportamiento de la disolución de aleaciones de oro de 24, 18 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico ha sido investigado usando un electrodo de disco rotatorio. Las reacciones anódicas de disolución de las aleaciones en soluciones de cianuro y las reacciones catódicas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre las superficies metálicas fueron estudiadas separadamente. El comportamiento del proceso "Bomba" de aleaciones de oro de 24 y 18 kilates ha sido investigado usando técnicas de voltametría cíclica. Electroquímicamente se determinaron las mejores condiciones de operación para el proceso de pulimento químico de piezas de joyería: 5 g/L NaCN, 0.95M H₂O₂, 0 rpm y 85°C.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Postgrado en Ingeniería Metalúrgica, Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

TITLE: FUNDAMENTAL STUDY OF CHEMICAL POLISHING PROCESS JEWELLER'S PIECES*.

AUTHOR: ING. OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS **.

KEY WORDS: 24 carat gold, 18 carat gold, hydrogen peroxide, chemical polishing, cyanide, potentiodynamic anodic polarization, voltammetry cyclic, rotating disc electrode (RDE).

SUMMARY: Traditionally the jeweller's sector comes using in its processes of chemical polishing of gold alloys and silver transmitted rudimentary technologies of generation to generation; producing a bigger establishment toward their work techniques, and hindering the implementation of new technologies.

Due to the lack of a process of standardized chemical polishing, a great quantity of jeweler's waste that contain high cyanide concentrations and heavy metals are presented, which are mobilized through the sources stream, becoming a potential source of contamination for all environment included the man.

In this investigation work the fundamental aspects were studied at electrochemical, kinetic and thermodynamic level of the process of chemical polishing (Bombing process) with the purpose of determining the conditions but favorable and this way to define from the electrochemical and thermodynamic point of view the best conditions for a later standardization of the process of chemical polishing.

The dissolution behavior of 24 carat gold, 18 carat gold, silver and electrolytic copper in cyanide solutions has been investigated using a rotating disc electrode. The anodic reactions of alloys dissolution in cyanide solutions and cathodic reactions of reduction of hydrogen peroxide on metal surface were studied separately. The "Bombing" process behavior of 24 carat gold, 18 carat gold has been investigated using cyclic voltammetry techniques.

Electrochemically was determined the best operation conditions for the process of chemical polishing of jeweler's pieces: 5 g/L NaCN, 0.95M H₂O₂, 0 rpm and 85°C

*Research paper.

** Fisical-Chemistry Engineering Faculty, Metallurgical Engineering Postgrade, Director: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria joyera en Colombia se realiza en forma artesanal debido a que muchos de los talleres de joyería no cuentan con la infraestructura física y técnica adecuada, ni con los sistemas de control suficientes para mitigar los impactos ocasionados al medio ambiente y al artesano. Este panorama muestra los escasos niveles científico y técnico con los que son llevados a cabo los procesos empleados actualmente, los cuales por otra parte conllevan al desperdicio de reactivos químicos y a su inadecuada manipulación que afecta la salud de los trabajadores y aumenta los volúmenes de sustancias tóxicas que son vertidas a los alcantarillados de la ciudad.

Tradicionalmente el sector de la joyería viene empleando en sus procesos de pulimento químico de aleaciones de oro y plata tecnologías rudimentarias transmitidas de generación a generación; produciendo un mayor afianzamiento hacia sus técnicas de trabajo, y dificultando la implementación de nuevas tecnologías.

Debido a la falta de un proceso de pulimento estandarizado, se presenta una gran cantidad de desechos de joyería que contienen elevadas concentraciones de cianuro y metales pesados, los cuales se movilizan a través de las fuentes hídricas, convirtiéndose en una fuente potencial de contaminación para todo el ambiente incluido el hombre.

En este trabajo de investigación se estudiaron los aspectos fundamentales a nivel electroquímico, cinético y termodinámico del proceso de pulimento químico (proceso bomba). Con estos estudios fundamentales se pretendió cumplir varios objetivos, como, predecir las mejores condiciones operativas al obtener las probabilidades termodinámicas más favorables; estudiar el

comportamiento de los sistemas de iones complejos con el fin de aumentar la eficiencia del pulimento; analizar en la solución acuosa de pulimento los iones metálicos a nivel de trazas, que pueden influir positiva o negativamente en el proceso, con el propósito de determinar las condiciones mas favorables y así definir desde el punto de vista electroquímico y termodinámico las mejores condiciones para una posterior estandarización del proceso de pulimento químico.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. PROCESOS UTILIZADOS EN JOYERÍA. ^(17, 18,19)

El trabajo de la joyería aún se realiza de modo muy artesanal obteniendo piezas únicas, bien trabajadas y de alta competitividad en el mercado nacional. Actualmente en los talleres de joyería son utilizados dos procesos: el de armado, mas artesanal y, el proceso de microfusión, método muy difundido a nivel mundial e indispensable en la joyería moderna; los cuales aparecen descritos a continuación en los diagramas de la Figura 1 y de la Figura 2.

1.1.1. Pulimento químico (proceso bomba). Este proceso se basa en que bajo condiciones oxidantes y pHs básicos, el oro y la plata pueden ser disueltos y acomplejados por soluciones diluidas de cianuro para posteriormente ser recuperados de la solución. Se logran más altos niveles de oxígeno disuelto, generados por la adición controlada de solución diluida de peróxido de hidrógeno, que aceleran el proceso de disolución y disminuyen las pérdidas de oro y de cianuro.

Entre los factores que afectan el proceso de cianuración, se mencionan:

- Concentración de cianuro de sodio.
- pH: Básico entre 9.5-12.
- Concentración de oxígeno: al aumentar el nivel de oxígeno, se incrementa la velocidad de disolución debido a la oxidación del oro en mayor proporción. El permanganato de potasio, el dióxido de manganeso, el ozono, los halógenos y los peróxidos de sodio e hidrógeno son los principales oxidantes.
- Temperatura y presión: Los aumentos en T y P desalojan el hidrógeno de la superficie del material incrementando la velocidad de disolución, pero la acción de agentes cianicidas se hace también mayor.

- Tamaño del material y densidad: Afectan la cinética del proceso, las partículas finas se lixivian más rápidamente.
- Agitación: Una mayor agitación aumenta la velocidad de disolución.

1.1.2. Aleaciones usadas en la industria joyera. Los metales nunca se trabajan absolutamente puros, por dos razones:

- Porque la pureza total, la perfección, no existe. A veces las impurezas son aparentemente insignificantes, de solo algunas partes por millón, pero suficientes para impedir que el metal sea químicamente puro.
- No siempre los metales más puros son los que ofrecen mejores propiedades mecánicas o químicas. Generalmente, suele ser lo contrario.

El metal más trabajado en joyería es, sin duda alguna, el oro al que le siguen la plata y el platino. En base a estos metales se probaron distintas combinaciones con otros metales con el fin de obtener oro de diferentes colores y, efectivamente, se consiguieron tonalidades exóticas que nunca se han podido trabajar por no reunir un mínimo de propiedades mecánicas indispensables.

Así pues, la aleación del oro con el aluminio produce aleaciones de color violeta. El oro con el hierro, según las proporciones, puede dar tonos, pardo claro, pardo oscuro o pardo azulado. El oro y la plata dan tonos de color verdosos. También se obtienen colores verdosos con aleaciones oro/plata/cadmio y oro/cobre/plata e incluso oro/plata/cobre/cadmio. Con aleaciones oro/cobre/plata se consiguen colores amarillo fuertes "rose". El color rosado americano, también llamado Hamilton, se consigue con aleaciones oro/plata/cobre/zinc/níquel. El color rojo con oro/cobre. El oro blanco, con aleaciones en las que interviene el níquel, el paladio o ambos al mismo tiempo.

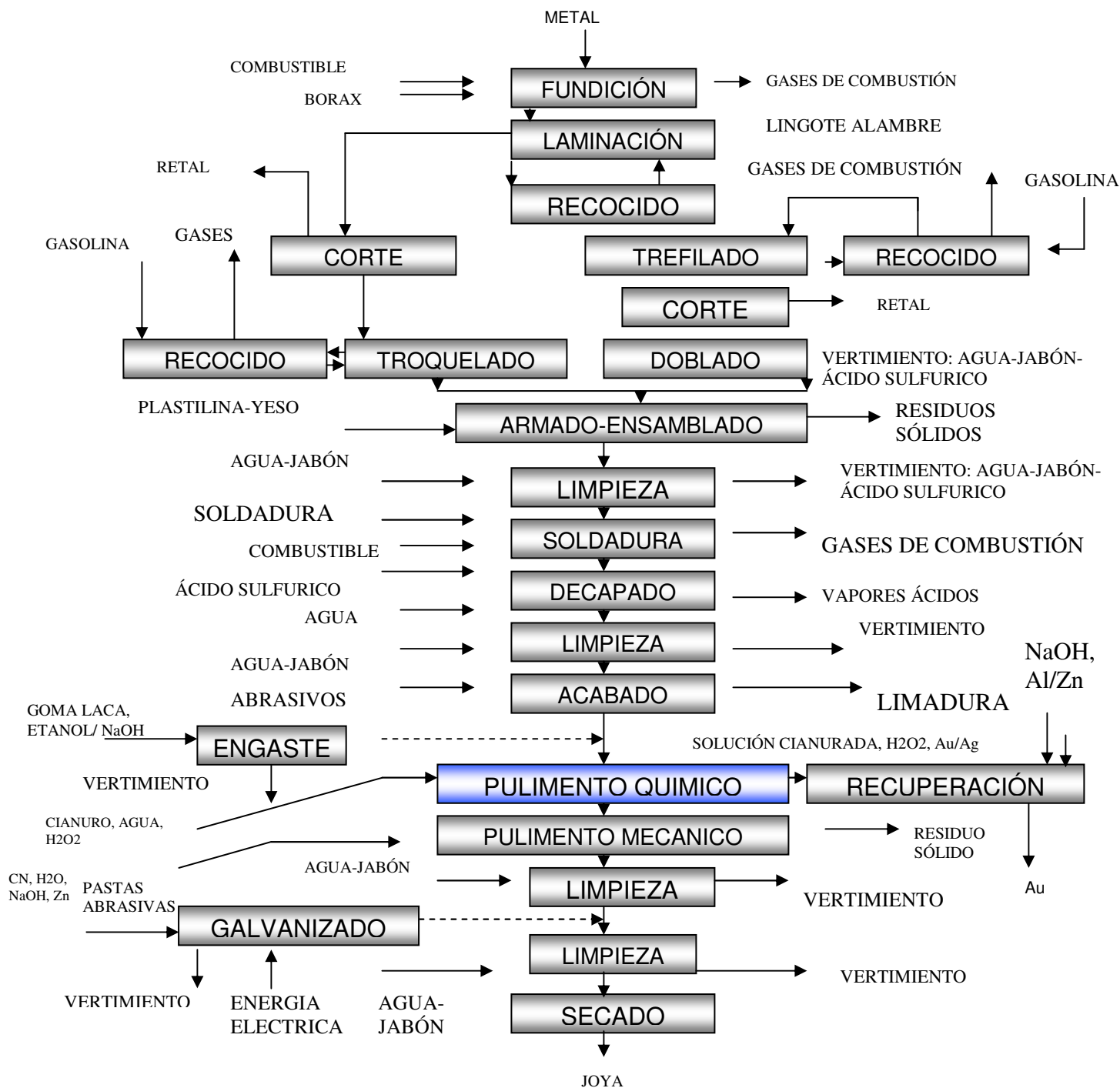


Figura 1. Diagrama de flujo para la elaboración de una pieza de joyería por el Proceso de Armado ⁽¹⁷⁾

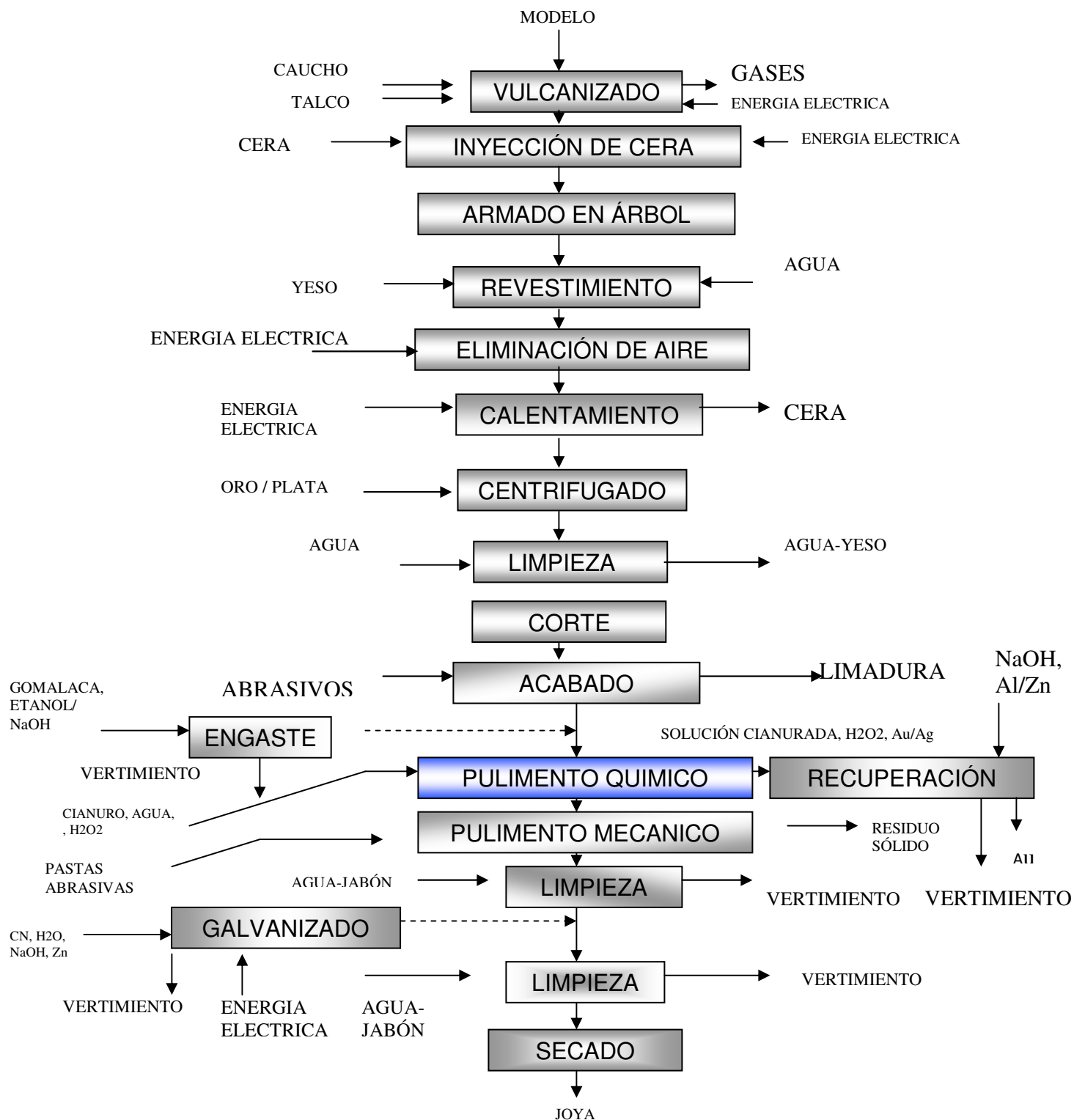


Figura 2. Diagrama de flujo para la elaboración de piezas de joyería por el proceso de Microfusión. (17)

1.2. LA IMPORTANCIA DE LA LUZ EN EL BRILLO DE LOS METALES ⁽²³⁾

1.2.1. La luz. La luz tiene una naturaleza dual, y obedece leyes que pueden explicarse a partir de una corriente de partículas o paquetes de energía, los llamados fotones, o a partir de un tren de ondas transversales. La luz, que llega a nuestros ojos y nos permite ver, es un pequeño conjunto de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre los 380 nm y los 770 nm.

1.2.2. El espectro electromagnético. La luz forma parte del espectro electromagnético que comprende tipos de ondas tan dispares como los rayos cósmicos, los rayos gamma, los ultravioletas, los infrarrojos y las ondas de radio o televisión entre otros, como se observa en la Figura 3. Cada uno de estos tipos de onda comprende un intervalo definido por una magnitud característica que puede ser la longitud de onda (λ) o la frecuencia (f). Recordemos que la relación entre ambas es:

$$\lambda = c/f \quad (1)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s).

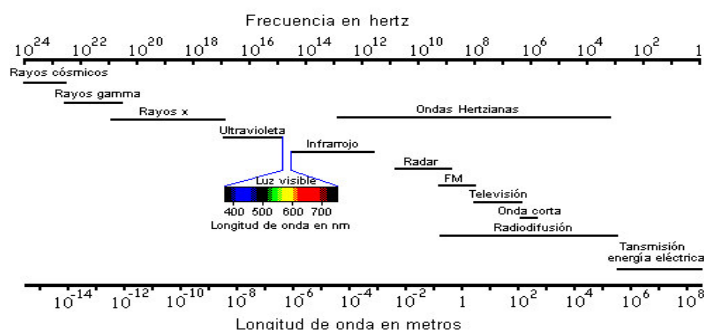


Figura 3. Espectro Electromagnético ⁽²³⁾

1.2.3. Propiedades de la luz. Cuando la luz encuentra un obstáculo en su camino choca contra la superficie de este y una parte es reflejada. Si el cuerpo es opaco el resto de la luz será absorbida. Si es transparente una parte será absorbida como en el caso anterior y el resto atravesará el cuerpo transmitiéndose. Así pues, se tienen tres posibilidades:

- Reflexión.
- Transmisión-refracción.
- Absorción.

1.2.3.1. Reflexión. Es un fenómeno que se produce cuando la luz choca contra la superficie de separación de dos medios diferentes (ya sean gases como la atmósfera, líquidos como el agua o sólidos) y está regida por la ley de la reflexión. La dirección en que sale reflejada la luz viene determinada por el tipo de superficie. Si es una superficie brillante o pulida se produce la reflexión regular en que toda la luz sale en una única dirección. Si la superficie es mate y la luz sale desperdigada en todas direcciones se llama reflexión difusa. Por último, está el caso intermedio, reflexión mixta, en que predomina una dirección sobre las demás. Esto se da en superficies metálicas sin pulir, barnices, papel brillante, etc., como se observa en la Figura 4.

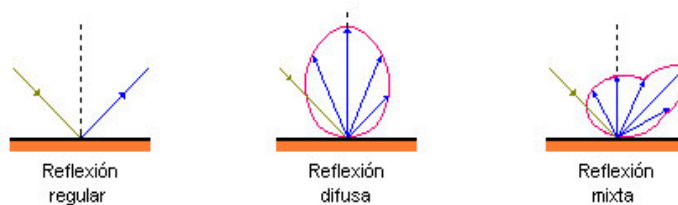


Figura 4. Tipos de reflexión. (23)

Cuando un rayo de luz llega a la superficie de separación de dos medios, una parte de esta es reflejada alejándose de la barrera y el resto penetra dentro del material, como se observa en la Figura 5.

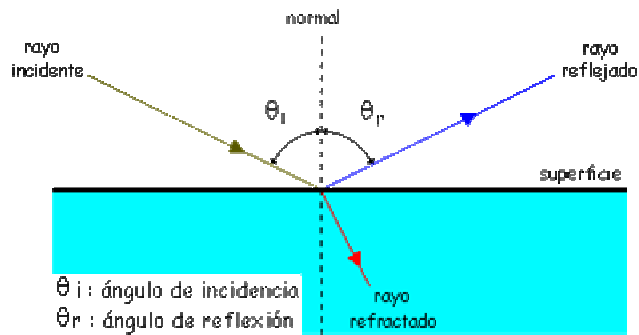


Figura 5. Ley de la reflexión. (23)

En la reflexión, el rayo incidente y el reflejado están en lados opuestos a la normal y sobre el mismo plano que esta. ($\theta_i = \theta_r$).

1.2.3.2. Refracción. Se produce cuando un rayo de luz es desviado de su trayectoria al atravesar una superficie de separación entre medios diferentes según la ley de la refracción (Figura 6). Esto se debe a que la velocidad de propagación de la luz en cada uno de ellos es diferente.

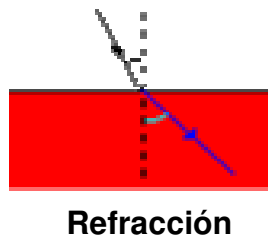


Figura 6. Refracción de la luz. (23)

1.2.3.3. Transmisión. Se puede considerar una doble refracción. Si se piensa en un cristal; la luz sufre una primera refracción al pasar del aire al vidrio, sigue su camino y vuelve a refractarse al pasar de nuevo al aire. Si después de este proceso el rayo de luz no es desviado de su trayectoria se dice que la transmisión es regular como pasa en los vidrios transparentes. Si se difunde en todas direcciones se tiene la transmisión difusa que es lo que pasa en los vidrios translúcidos. Y si predomina una dirección sobre las

demás se tiene la mixta como ocurre en los vidrios orgánicos o en los cristales de superficie labrada, como se observa en la Figura 7.

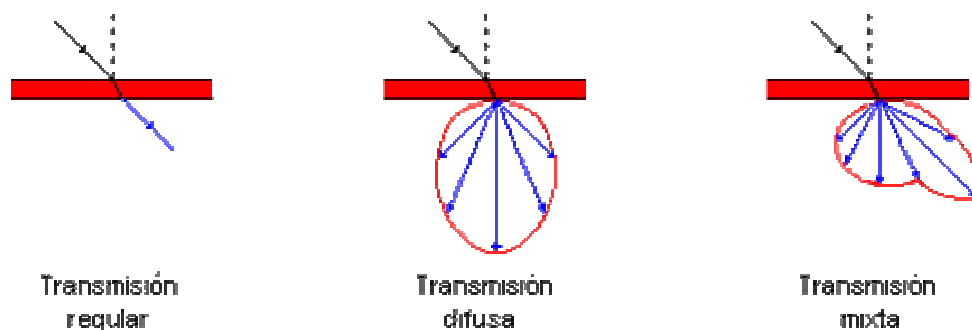


Figura 7. Tipos de transmisión. ⁽²³⁾

1.2.3.4. Absorción. Es un proceso muy ligado al color. El ojo humano sólo es sensible a las radiaciones pertenecientes a un pequeño intervalo del espectro electromagnético. Son los colores que mezclados forman la luz blanca. Su distribución espectral aproximada es dada en la Tabla 1.

Tabla 1 Distribución espectral de los colores ⁽²³⁾

Tipo de radiación	Longitudes de onda (nm)
Violeta	380-436
Azul	436-495
Verde	495-566
Amarillo	566-589
Naranja	589-627
Rojo	627-770

Cuando la luz blanca choca con un objeto una parte de los colores que la componen son absorbidos por la superficie y el resto son reflejados. Las componentes reflejadas son las que determinan el color que percibimos. Si la refleja toda es blanca y si las absorbe todas es negro. Un objeto es rojo porque refleja la luz roja y absorbe las demás componentes de la luz blanca. Si se ilumina el mismo objeto con luz azul se verá negro porque el cuerpo absorbe esta componente y no refleja ninguna. Queda claro, entonces, que el color con que se percibe un objeto depende del tipo de luz que le enviamos y de los colores que este sea capaz de reflejar.

1.2.4. TIPOS DE BRILLO EN LOS METALES ⁽²³⁾

1.2.4.1. Brillo especular. El brillo especular es el más común de las formas de apariencia conocidas y de la cual tenemos una buena idea de qué se trata. Está relacionado con el pulido de la superficie que observamos. Usualmente lo comparamos con un espejo pero normalmente no se analiza como vemos este efecto. Lo que importa, en realidad, es cómo refleja la superficie del elemento observado.

La luz no se refleja fundamentalmente en forma *especular* sino que una gran parte lo hace en forma *difusa*. La reflexión especular es la que sigue las leyes de la óptica geométrica. Esta 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.

En los materiales, por razones físicas a medida que uno 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° (casi con luz rasante).

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. Estos deben ser los especificados por las normas pertinentes, de otro modo, los resultados obtenidos pueden no ser válidos.

1.2.4.2. Resplandor o brillo rasante. El brillo rasante o resplandor es una forma de apariencia no bien entendida y de la cual no se tiene, en general, una idea clara de que se trata. Como todo el brillo está relacionado con el acabado de la superficie que observamos. En especial, puede observarse en pinturas *mates* y *semi-mates* observándolas contra una luz en forma casi rasante. La medición del resplandor o brillo rasante se realiza con brillómetros que miden la luz reflejada a un ángulo de 85°.

1.2.4.3. Lustre. El brillo denominado lustre se aplica a materiales como algunas telas con brillo. También puede aplicarse en papeles satinados, metales no muy pulidos, pelo, pieles, etc. Lo que el observador percibe, cuando observa el material curvado es un contraste entre los brillos intensos de algunas partes con otros más débiles. Ese cuadro le hace percibir graduaciones continuas del brillo percibido. Este "*degrade*" se percibe muy bien en los terciopelos.

Para medir el lustre se emplea un método simple: se mide el brillo especular a 45° y se lo compara con la reflectancia difusa a 0° para realizar este tipo de mediciones se requiere el uso de un reflectómetro y un brillómetro de 45° o un instrumento especial que permita realizar ambas mediciones.

1.2.4.4. Halo. El halo es una forma de apariencia relacionada con el brillo que tiene entidad propia. La realidad física es que el halo se produce por difusión de la luz por partículas o irregularidades de la superficie pulida. Para entender mejor. Si se tiene por ejemplo, una parte de una superficie lisa (por ejemplo una madera pulida) se la recubre con una capa delgada de un buen barniz. Una vez secado, el brillo aumentará considerablemente. Si observamos en ella la luz de una lámpara cualquiera vemos en esa superficie que la misma se refleja con una "*aureola*" de luz. Si ponemos sobre el madera pulida sin barniz un vidrio transparente y volvemos a mirar la luz reflejada como antes, el halo habrá desaparecido o casi.

En la práctica, lo que se hace es comparar la medición de la reflectancia especular con la de aquella medida con poca diferencia angular de la dirección especular. Por ejemplo, para incidencia y medición a 30° se mide también a 35° o para 20° se mide a $18,2^\circ$ y a $21,8^\circ$ (Como se indica en las normas ASTM D523, DIN 67530 e ISO 13803).

1.3. ALEACIONES ESPECIALES DE ORO ⁽³⁴⁾

Tammann en 1919 descubrió que las aleaciones oro cobre con 50 % o menos de átomos de cobre no fueron completamente atacadas por el ácido nítrico concentrado. Por otro lado las aleaciones que contenían mas del 50% de átomos de cobre fueron atacadas, disolviendo el cobre pero no el oro. Se concluyó que la composición estequiometrica AuCu consistía de un arreglo ordenado de átomos de oro y cobre. A altas concentraciones, los átomos extra de cobre no se sitúan en el arreglo regular y consecuentemente fueron fácilmente removidos. Tales evidencias fueron confirmadas por Johansson y Linde en su trabajo de difracción de rayos X sobre aleaciones cobre oro. Donde revelaron la presencia de reflexiones "extra" en los modelos Debye.

Scherrer de AuCu_3 y AuCu las cuales podrían ser atribuidas directamente al arreglo ordenado de átomos en posiciones preferentes de la red cristalina.

1.3.1. Aleaciones del tipo AuCu_3 . Las aleaciones de cobre y oro forman una serie de soluciones sólidas sustitucionales cúbicas de caras centradas desde el oro puro al cobre puro. Por encima de su temperatura crítica, 391°C una aleación con la composición AuCu_3 esta completamente desordenada Figura 8(a). Cuando la aleación se enfría lentamente por debajo de la temperatura crítica, 226°C , los átomos de oro se sitúan en las esquinas de la celda unitaria cúbica de caras centradas y los átomos de cobre ocupan las caras del cubo. Figura 8(b).

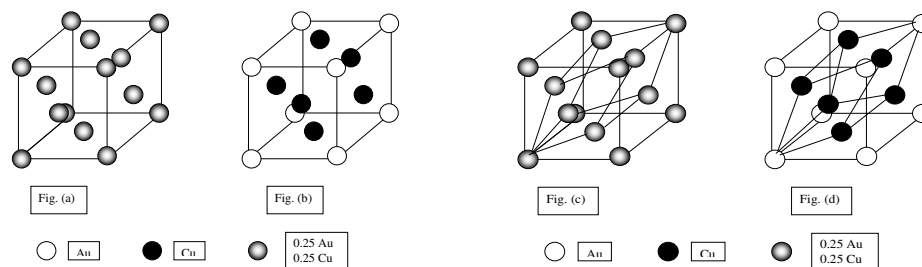


Figura 8 Estructuras cristalinas de la aleación tipo AuCu_3 . ⁽³⁴⁾

Los cambios estructurales los cuales toman lugar sobre el ordenamiento pueden ser descritos en un número de formas. En primera instancia se puede observar sobre la aleación ordenada como retiene la celda unitaria original cúbica centrada en las caras de la estructura desordenada, pero ahora la red es una cúbica primitiva y no centrada como en la estructura desordenada. Esto es efectivamente una reducción en la simetría de las reflexiones. Por otro lado se puede observar sobre la red cúbica de caras centradas como se forma por la interpenetración de cuatro redes cúbicas simples con sus orígenes a (000) , $(1/2, 1/2, 0)$, y $(0, 1/2, 1/2)$, respectivamente.

La estructura esta completamente ordenada cuando los átomos de oro se separan de una de las cuatro redes, de aquí la simetría de la estructura de un cubo simple.

Actualmente la celda unitaria de la estructura centrada en las caras desordenada es el romboedro simple, mostrado en la figura 8(c) con los ejes mutuamente inclinados a 60° . En el ordenamiento Cu_3Au , los átomos de cobre y oro ocupan las posiciones mostradas en la figura 8(d). La verdadera celda unitaria romboedral de la estructura ordenada es centrada en el cuerpo y los lados tienen el doble en longitud que los del romboedro simple.

1.3.2. Aleaciones del tipo AuCu. Cuando este tipo de aleaciones es enfriada desde 429°C esta aleación posee un estructura cúbica de caras centradas en el cual los átomos están arreglados aleatoriamente. Cuando la aleación es templada a bajas temperaturas, los átomos 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 9(e). 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 ha sido destruido y consecuentemente la estructura ya no tiene la simetría cúbica completa de la estructura desordenada pero es, por lo tanto tetragonal.

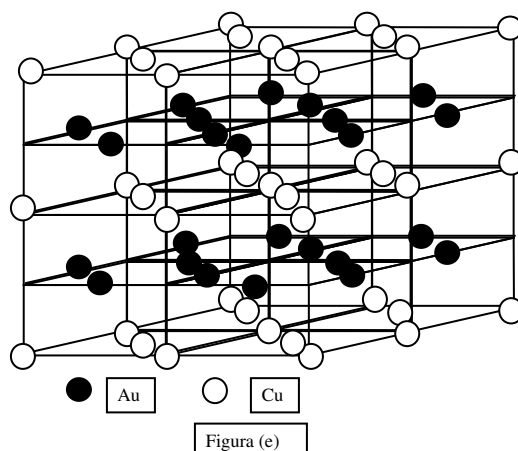


Figura 9 Estructuras cristalinas de la aleación tipo AuCu. ⁽³⁴⁾

1.4. PROCESO DE CIANURACIÓN ⁽²⁾

1.4.1. Química de las soluciones de cianuro ⁽²⁾. Sales simples de cianuro, tales como cianuros de sodio, potasio y calcio, disueltos e ionizados en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre:



La solubilidad y el contenido de cianuro relativo de las diferentes sales de cianuro son dados en la Tabla 2. Todas las tres sales han estado efectivamente en una escala comercial como fuentes de cianuro para la lixiviación. Los cianuros de sodio y potasio son más fácilmente solubles que el cianuro de calcio y están generalmente disponibles en forma pura, el cual es una ventaja para manejar y distribuir los reactivos en los sistemas de lixiviación. El cianuro de sodio está también extensamente disponible en solución en algunas regiones del mundo, el cual evita la necesidad de disolver el reactivo reduciendo los requerimientos en los procesos.

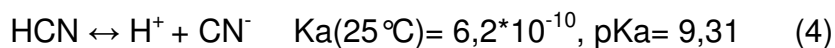
Tabla 2. Propiedades de compuestos simples de cianuro. ⁽²⁾

Componente	Cianuro disponible	Solubilidad en agua a 25°C(g/100cc)
NaCN	53,1	48
KCN	40	50
Ca(CN) ₂	56,5	DESCOMPUESTO

Los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidroxilo (OH⁻), con un correspondiente incremento en el pH:



El cianuro de hidrógeno es un ácido débil el cual se disocia incompletamente en agua:



En la Figura 10 se muestra la extensión de esta reacción en equilibrio como una función del pH.

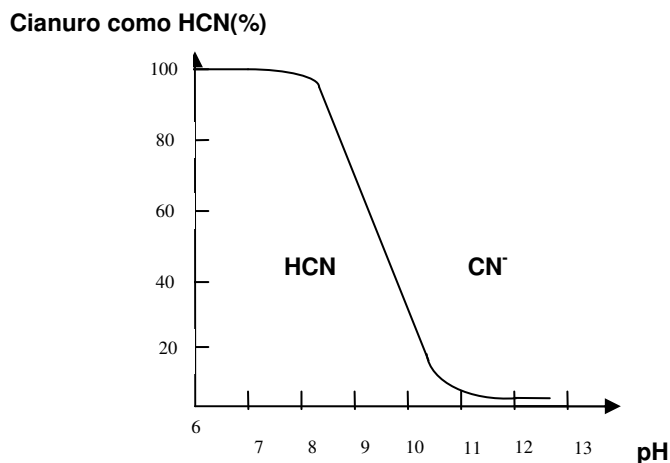


Figura 10. Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro en soluciones acuosas como una función del pH ⁽²⁾.

Tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre pueden ser oxidados a cianato en la presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas, como se ilustra en el diagrama Eh-pH para el sistema CN-H₂O, dado en la Figura 11:

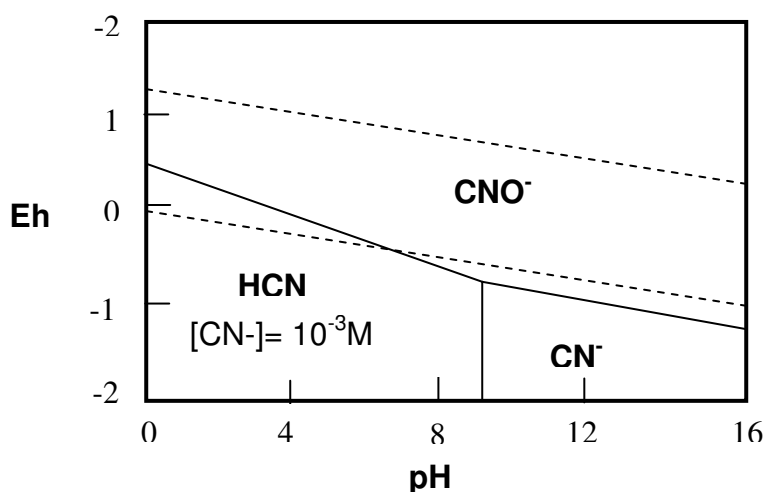
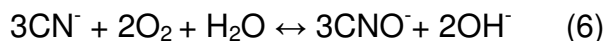
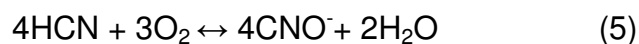


Figura 11 .Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H₂O a 25 °C ⁽²⁾.

Estas reacciones son indeseables durante la lixiviación ya que reducen la concentración de cianuro libre y las especies de cianuro formadas no disuelven los metales básicos.

1.4.2. Cianuración de oro

1.4.2.1. Proceso de cianuración convencional. Proceso en el cual una solución de cianuro débilmente alcalina tiene una acción preferencial para disolver el oro. En medio acuoso, en soluciones de cianuro el oro es oxidado y disuelto a Au (I) en un complejo de cianuro $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, como se muestra en la Figura 12. El Au(III) en el complejo de cianuro $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, es también

formado pero el complejo Au(I) es mas estable que la especie Au(III) por 0,5V.

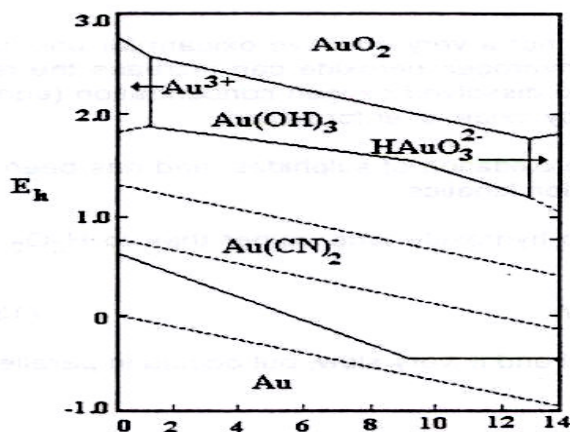
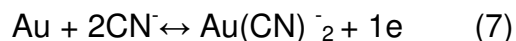
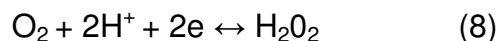


Figura 12 Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Au- CN⁻- H₂O a 25 C. ⁽²⁾

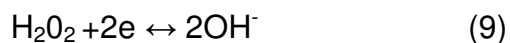
Para propósitos prácticos la estequiometría de la reacción de disolución puede ser asumida como:



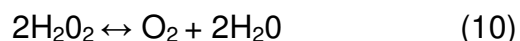
En soluciones de cianuro alcalinas la reacción de disolución anódica es acompañada por la reacción catódica del oxígeno. El mecanismo de esta reacción ha tenido una gran controversia y envuelve varias reacciones catódicas paralelas. Investigaciones experimentales de la estequiometría de disolución de oro han mostrado que la mejor reacción es:



El peróxido de hidrógeno formado es un agente oxidante fuerte el cual puede tomar parte en las reacciones de reducción, así:

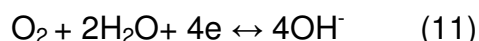


Sin embargo, se ha demostrado que la reducción de estas especies sobre las superficies de las partículas de oro está cinéticamente impedida, y la velocidad de disolución de oro en soluciones con oxígeno libre conteniendo peróxido de hidrógeno es muy lenta. De otro lado, el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua como sigue:



Ya que un 85% del peróxido de hidrógeno formado por la reducción del oxígeno se difunde desde el lugar de la reacción, solo una pequeña proporción se reduce a iones hidroxilo. Consecuentemente, el peróxido de hidrógeno solo no es un oxidante muy efectivo para usar en la lixiviación de oro. La adición de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno puede incrementar ligeramente la velocidad de disolución, como un resultado del incremento de la concentración del oxígeno disuelto, pero también puede pasivar la superficie de oro por la formación de una capa de óxido.

Finalmente, el oxígeno puede ser directamente reducido a iones hidrófilo:



Esta reacción requiere un gran sobrepotencial y es muy lenta, pero ocurre en paralelo hasta una extensión limitada.

Así mismo, existen elementos que forman compuestos insolubles en la superficie del oro y pasivan su disolución. Entre los elementos o sustancias nocivas están el cobre, zinc, arsénico y antimonio. Los complejos son compuestos solubles en agua o iones que tienen propiedades químicas propias cuando se les compara con el ión no-complejado.

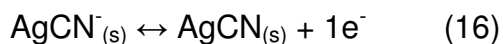
La disolución del oro en soluciones de cianuro es un proceso electroquímico en el cual la reacción anódica es la oxidación del oro mientras la reacción catódica es la reducción del oxígeno.

En cuanto a la reacción anódica se tienen los siguientes pasos en la formación del complejo de oro.



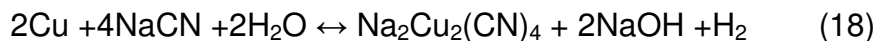
Donde (s) se refiere a las especies adsorbidas y AuCN es una especie neutra adsorbida sobre la superficie del oro.

En cuanto a los complejos cianurados de plata, ellos tienen el mismo comportamiento que los complejos cianurados de oro, o sea:



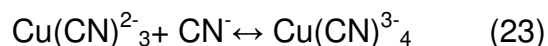
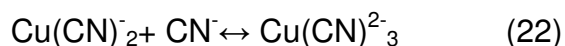
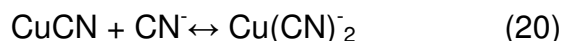
Algunas reacciones en las que participan los cianicidas (substancias que consumen cianuro) se indican a continuación:

El cobre reacciona con el cianuro formando un complejo de cianuro de cobre, aumentando el consumo de cianuro e inhibiendo la extracción de oro y plata o requiriendo una mayor cantidad de cianuro en la solución.



En cuanto a la formación de complejos cianurados de cobre se puede decir que el CuCN puede ser disuelto en la presencia de exceso de cianuro para formar iones cianocuprosos $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ en solución acuosas.

Estas especies siguen los siguientes pasos sucesivos de equilibrio en reacción con cianuro libre:



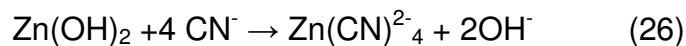
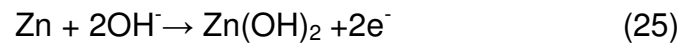
Cuando la relación molar del cianuro a cobre es menor que 3, el cianuro de cobre es rápidamente oxidado por el aire, o sea el $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ es menos estable en aire.

Los iones cúpricos reaccionan con el CN^- y forman complejos cúpricos, los cuales son inestables y se descomponen rápidamente. Se ha reportado que cuando la relación molar de CN:Cu no es alta, los iones cúpricos reaccionan con el cianuro en solución acuosa para producir dicianato cúprico, el cual se descompone en cianuro cuproso y cianógeno. Cuando la relación molar de

cianuro a cobre es alta, se forma el tetracianuro cúprico, el cual rápidamente se descompone en cianógeno y una especie de cobre.

Las distribuciones y los potenciales de equilibrio de las especies de cianuro de cobre son función de la relación molar cianuro: cobre, concentración total de cianuro, pH y temperatura.

El zinc se disuelven en soluciones cianuradas alcalinas en diferentes grados; pero el complejo de zinc no causa mayores perjuicios al proceso de cianuración. La oxidación del zinc sucede a través de un producto intermedio de $Zn(OH)_2$, el cual es mas importante a bajas concentraciones de cianuro, así:



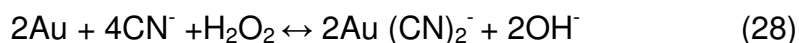
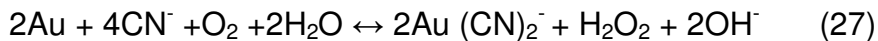
En resumen, la disolución de oro en soluciones cianuradas alcalinas puede ser retardada debido a:

- Consumo de cianuro libre de la solución por:
 - Formación de complejos de cianuro con iones metálicos, por ejemplo: Fe, Cu, Zn, Ni.
 - Formación de tiocianatos inertes debido a la reacción del azufre con el cianuro libre.
 - Pérdida por descomposición en ausencia de la alcalinidad protectora.
 - Adsorción de minerales de la ganga.

- Formación de películas de pasivación en la superficie.

- Consumo de oxígeno desde la solución por los iones sulfurados.

La disolución global de oro en soluciones de cianuro aireadas, considerando todas las reacciones tanto anódicas como catódicas es descrita por las siguientes ecuaciones, las cuales ocurren en paralelo:



Las principales reacciones son ilustradas esquemáticamente en la Figura 13.

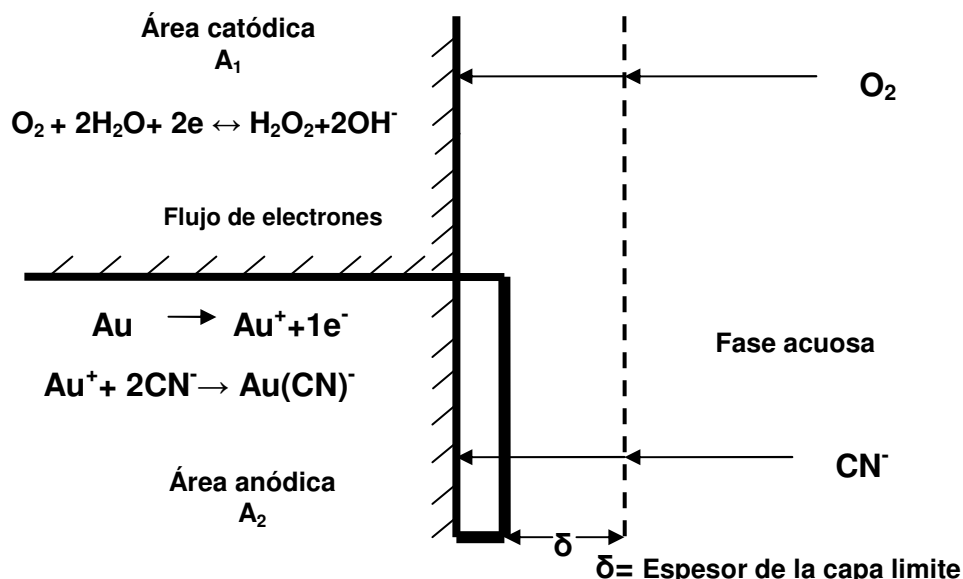


Figura 13. Representación esquemática de la celda de corrosión local en una superficie de oro en contacto con una solución de cianuro aireada. ⁽²⁾

Las etapas secuenciales del proceso de disolución de oro y plata por cianuración son:

1. Absorción o solubilización del oxígeno por la solución.

2. Mezcla turbulenta de los reactantes.
3. Transporte del oxígeno disuelto y del cianuro desde el seno de la solución hasta la interfase sólido-líquido.
4. Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
5. Reacción electroquímica.
6. Desorción de los complejos solubles de oro y plata cianurado y otros productos desde la superficie del sólido.
6. Transporte de los productos desorbidos hacia el seno de la solución.
7. Mezcla de los productos.

Las reacciones heterogéneas tienen lugar en la interfase sólido-líquido durante el proceso de disolución de oro y plata.

La cianuración está gobernada por las leyes de Fick, expresadas matemáticamente de la siguiente manera:

$$d(O_2)/dt = D_{O_2} A_1/\delta ([O_2]-[O_2]_s) \quad (29)$$

$$d(CN^-)/dt = D_{CN^-} A_2/\delta ([CN^-]-[CN^-]_s) \quad (30)$$

Donde: $d(CN^-)/dt$ y $d(O_2)/dt$ son las velocidades de difusión de O_2 y CN^- respectivamente, expresadas en moles/s.

D_{CN^-} y D_{O_2} son los coeficientes de difusión en cm^2/s , que han sido estimados en $1.83E^{-09}$ y $2.76E^{-09}$ respectivamente.

A_1 y A_2 superficies anódicas y catódicas sobre las cuales se lleva a cabo la reacción, ambas en cm^2 .

δ ancho de la capa limite de Nernst en cm.

$[O_2]$ y $[CN^-]$ concentraciones de oxígeno y cianuro en la solución, en moles/ml.

$[O_2]_s$ y $[CN^-]_s$ concentraciones sobre la superficie de reacción.

Si igualamos $d(O_2)/dt$ con $d(CN^-)/dt$ nos producirá:

$$4D_{O_2} [O_2] = D_{CN^-} [CN^-] \quad (31)$$

Resultando la siguiente relación:

$$[CN^-] / [O_2] = 6 \quad (32)$$

Los valores encontrados en las experiencias de laboratorio varían de 4.6 a 7.4; por lo que aquél obtenido en el cálculo teórico se considera representativo.

1.4.2.2. Proceso de cianuración con adición de peróxido de hidrógeno (proceso PAL) ⁽²²⁾. Debido a los problemas que se presentan con la aireación en el proceso de cianuración convencional, puesto que los niveles de oxígeno disuelto son muy bajos, debido a que es insuficiente la transferencia de oxígeno de la fase gaseosa (aire) a la fase líquida; esto lleva a una baja cinética de lixiviación y por lo tanto a una baja recuperación de oro y plata (Figura 14). Por este motivo fue necesario buscar un método alternativo para introducir el oxígeno al sistema "Lixiviación asistida por peróxido, PAL".

Ya que el propósito del proceso PAL es introducir el oxígeno necesario para la cianuración, se deben cumplir algunas condiciones para evitar que el oxígeno se consuma en reacciones laterales.

- El H_2O_2 debe ser diluido momentos antes de ser agregado a la pulpa.
- La dosificación de H_2O_2 debe ser convenientemente regulada, basada en el nivel de oxígeno en la pulpa.

Con la adición de peróxido de hidrógeno a la pulpa de lixiviación, se obtienen las siguientes ventajas con relación al proceso de cianuración convencional.

- El nivel de oxígeno disuelto con H_2O_2 es de 50 a 200% mas alto que con las técnicas convencionales de aireación y se alcanza dentro de un 20% del tiempo requerido para lograr el nivel de O_2 deseado usando métodos convencionales.
- Como la velocidad de disolución del oro y de la plata esta directamente relacionada con la concentración del oxidante en la pulpa, la cinética de extracción es extremadamente rápida.
- Se disminuye en gran cantidad las perdidas de oro. debido a que se disminuye el tiempo de residencia.
- La aplicación del proceso PAL, además puede conducir a una disminución del consumo de cianuro debido a que hay menos pérdidas de HCN ya que no es necesaria la aireación.

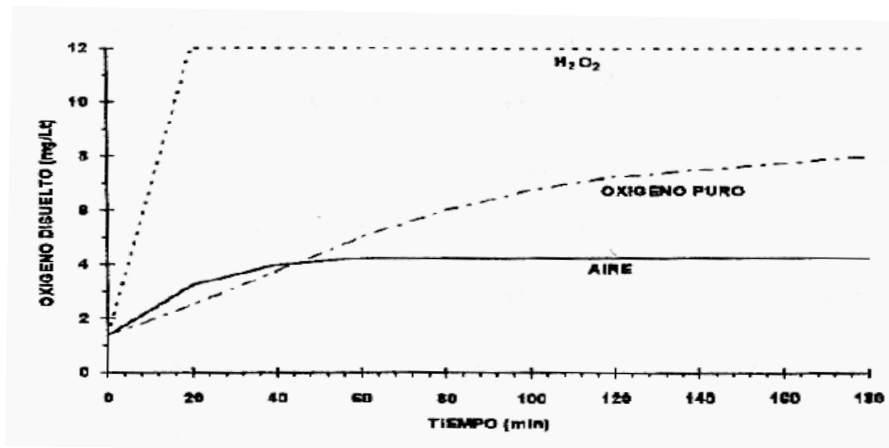


Figura 14. Concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo. ⁽²²⁾

1.5. PROPIEDADES DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO ^(2,22,25)

1.5.1. Propiedades químicas. El peróxido de hidrógeno se usa principalmente como un agente oxidante para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, cuando el peróxido de hidrógeno se usa con oxidantes más fuertes puede actuar como un agente reductor. El principal subproducto de las reacciones del peróxido de hidrógeno es el agua. Toda vez que el peróxido de hidrógeno no genera residuos peligrosos es un oxidante preferido en muchas industrias.

Es importante que las mezclas de sustancias orgánicas y de peróxido de hidrógeno se traten con precaución extrema. La química compleja de tales reacciones requiere un estudio exhaustivo de los peligros potenciales de seguridad. El peróxido de hidrógeno y muchos materiales orgánicos pueden crear mezclas explosivas si no se siguen las precauciones de seguridad adecuadas.

1.5.2. Propiedades físicas. El peróxido de hidrógeno es más denso que el agua, pero es mezclable en el agua, en todas las proporciones. Las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno parecen agua, pero tienen un olor picante, débil. Es un líquido incombustible, pero el calor y oxígeno

liberados durante la descomposición pueden encender materiales combustibles (Tabla 3).

Tabla 3. Propiedades de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno.
(25)

Contenido (en peso) de H ₂ O ₂		31%	50%
Oxígeno activo	% peso	14.6	23.5
Punto de congelación	°C	-26	-52
Punto de ebullición	°C a 760 mm Hg	106	114
Densidad	g/mL a 20 °C	1.12	1.2
	lb/gal a 20 °C	9.34	9.98
Viscosidad	cP a 20 °C	1.08	1.17
Presión de vapor total	mm Hg a 20 °C	13	10.1
Calor de descomposición	Kcal/mol H ₂ O ₂ a 25 °C	22.7	22.8
	BTU/lb. solución a 25 °C	360	603

1.6. SOFTWARE HSC DE EQUILIBRIO Y REACCIÓN QUÍMICA ⁽²⁰⁾.

EL HSC Chemistry fue diseñado para varias clases de reacciones químicas y cálculos de equilibrio. La versión actual contiene 12 módulos de cálculo resumidos en 12 opciones en el menú principal del HSC.

1. Ecuaciones de reacción.
2. Balance de calor y materia.
3. Composiciones de equilibrio
4. Equilibrio de celda electroquímica.
5. Peso formula.
6. Diagramas de estabilidad de fases (versiones Tpp y Lpp).
7. Diagramas Eh-pH con concentraciones y temperaturas variables.
8. Diagramas de Entalpía, Entropía, Capacidad calorífica, Energía de Gibbs y Ellingham.
9. Interacciones mineralógicas.
10. Conversiones de composición.
11. Conversión de unidades.
12. Propiedades de los elementos en formato tabular y gráfico.

El software químico HSC permite al usuario simular las reacciones químicas y procesos sobre bases termodinámicas. Este método no toma en cuenta todos los factores necesarios, tales como velocidades de reacción, resultados sobre transferencia de calor y de masa, etc. Sin embargo, en muchos casos las aproximaciones termoquímicas puras pueden fácilmente dar una información útil y versátil para desarrollar nuevos procesos químicos y mejorar los antiguos.

Con el software HSC es posible calcular el equilibrio químico entre sustancias puras y las ideales y también, algunos alcances en soluciones no ideales. Para estos cálculos solamente los datos de Entalpía (H), Entropía(S) y capacidad calorífica (Cp) para todos los compuestos predominantes o sustancias puras son necesarios. En muchos casos estos cálculos resultantes pueden simular las reacciones químicas reales y los procesos con una suficiente exactitud para las aplicaciones prácticas. Una ventaja

importante es también la especificación de los sistemas químicos, recuperación de datos y cálculos finales pueden ser realizados en un computador personal en pocos minutos. Desde luego, el trabajo experimental es necesario para verificar los resultados, porque el HSC no toma en cuenta los fenómenos cinéticos. Sin embargo, el HSC ayuda a evitar pruebas costosas y el error químico, porque rápidamente nos da alguna clase de pista o indicación como el efecto de los parámetros del proceso sobre los productos de reacción y las condiciones del proceso. Usualmente los cálculos termodinámicos por lo menos muestran que es físicamente posible y que es imposible, lo cual es una información altamente valiosa cuando se planean investigaciones experimentales.

La solución de modelos está disponible en la literatura para describir la no idealidad de la mezcla de fases. Los problemas prácticos son a menudo por la falta de datos válidos para la solución de los parámetros. Aunque la solución de modelos no ha sido instalada en el HSC, la no idealidad de soluciones puede ser tomada en cuenta en los cálculos de equilibrio hasta cierto punto por la inclusión de las constantes de coeficientes de actividad o coeficientes de actividad simples formulados en el equilibrio de Gibbs.

1.7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS. ^(10,12)

Las mediciones electroquímicas a un determinado sistema químico pueden buscar el logro de varios objetivos por parte de los investigadores, como obtener datos termodinámicos de una reacción, generar un estado inestable tales como un ión radical y estudiar su velocidad de decaimiento o sus propiedades espectroscópicas. El fin puede ser el análisis de una solución a nivel de trazas de iones metálicos o especies orgánicas. ⁽¹²⁾

Las celdas electroquímicas consisten primariamente de los electrodos y los electrolitos, junto con un recipiente. Comúnmente un separador de vidrio, o membrana puede ser incorporada para aislar el anolito del catolito. Tres electrodos son comúnmente empleados: un electrodo de trabajo el cual define la interfase bajo estudio, un electrodo de referencia el cual mantiene un potencial de referencia constante, y un contra electrodo el cual suministra la corriente.

Básicamente, en las técnicas electroquímicas se obliga a que el potencial del electrodo de trabajo siga un comportamiento predeterminado según unas condiciones impuestas. Este comportamiento predeterminado del potencial puede ser constante o variar con el tiempo, lo que origina dos formas de realizar los ensayos: barridos con pasos de potencial y barridos con rampas de potencial.

En estas técnicas se utilizan microelectrodos y se debe garantizar que el volumen de la solución sea lo suficientemente grande, para que el paso de la corriente, no altere las concentraciones de las especies electroactivas en el seno de la solución. Es decir, que se deben utilizar valores pequeños de la relación área/volumen.

Las reacciones electroquímicas, a diferencia de las reacciones químicas, involucran a electrones que reaccionan en la interfase de una fase sólida, susceptible de conducción electrónica y una solución de electrolitos. Este elemento particular del proceso de electrodo global se denomina reacción de transferencia. Mas específicamente, la carga eléctrica se transfiere entre el electrodo y el electrolito por medio de electrones en las reacciones redox y por iones metálicos cargados positivamente en el caso de electrodos metal-ión.

En el proceso total pueden intervenir equilibrios relacionados y reacciones químicas secuenciales y también puede suceder que sean reacciones no electroquímicas las que controlen la cinética. El transporte de iones por difusión puede también ser controlante si bien influido por los potenciales asociados con la doble capa eléctrica localizada en la interfase electrodo-electrolito. La influencia del potencial en la doble capa eléctrica es una característica fundamental de las reacciones del electrodo, ya que aumentará o disminuirá las energías libres de activación de las reacciones individuales, dependiendo del signo y la magnitud de la carga de las especies reactivas y de su posición dentro de la doble capa eléctrica.

Estos procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones y de especies electroactivas a la superficie de los electrodos desde el seno de la solución, por esto la velocidad del proceso electroquímico será controlada por la velocidad con que llegue este material electroactivo sobre los electrodos.

Existen varios modos de transporte de masa mediante los cuales una sustancia electroactiva puede llegar al electrodo:

- Migración. Movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de potencial eléctrico).
- Difusión. Movimiento de especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (por ejemplo un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la solución).
- Convección. El movimiento se realiza por agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente el flujo de fluido ocurre por convección natural (convección causada por gradientes de densidad) y por convección forzada.

Entre las técnicas aplicables a este estudio se tienen:

1.7.1. Voltamperometría Cíclica: Su principal ventaja en electroanálisis es su habilidad para caracterizar un sistema electroquímico. Esta técnica se puede aplicar para una variedad de aplicaciones, incluyendo: La determinación de la reversibilidad o irreversibilidad de un par redox; la determinación del número de electrones transferidos en una reacción de oxidación-reducción; determinación del potencial formal, constantes de velocidad, constantes de formación, mecanismos de reacción y coeficientes de difusión. En esta técnica se aplica una rampa de potencial al electrodo de trabajo cambiando gradualmente el potencial y entonces devolver el barrido, retornando al potencial inicial. (Figura 15).

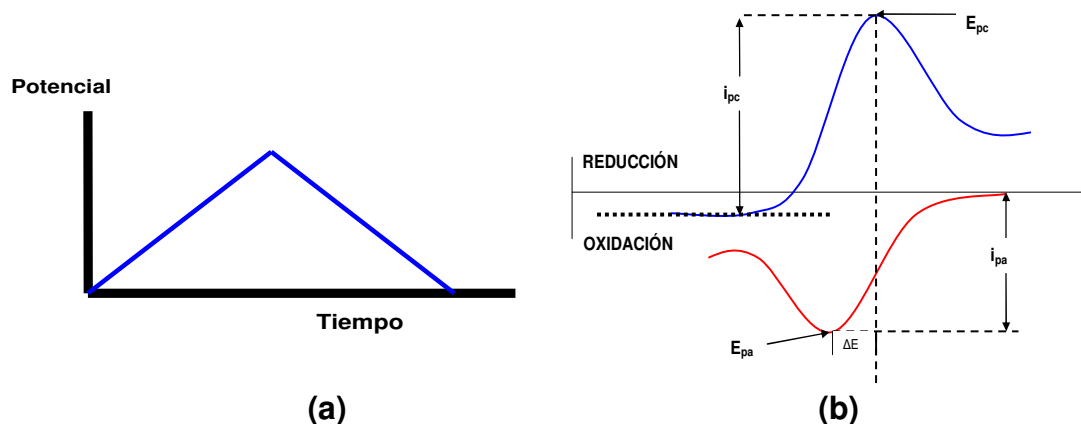


Figura 15. Onda de excitación para la técnica de voltamperometría Cíclica (a) y voltograma cíclico teórico para un caso reversible (b) ⁽¹⁰⁾.

Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante al potencial aplicado. Estos valores son usados para graficar corriente vs potencial aplicado. (Figura16b).

$$\Delta E = (57-63) \text{mV} / n \quad (33)$$

Donde:

n: número de electrones transferidos

Ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 269 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_b \quad (34)$$

i_p : Altura del pico (Amp)

A: Área (cm²)

D: Coeficiente de difusión (cm²/seg)

V: Velocidad de barrido (V/seg)

C_b : Concentración de la solución (molar).

1.7.2. Voltamperometría con electrodo de disco rotatorio (RDE): Las teorías de RDE se aplican para superficies planas delgadas, tan grandes en diámetro que los bordes pueden ser despreciables con respecto a la superficie total. Esta superficie plana es rotada con velocidad angular constante alrededor de un eje perpendicular al plano. En la práctica esto toma la forma de un disco de 1 mm a varios centímetros en diámetro rotado a velocidad constante en un tanque a tamaño de laboratorio.

Es muy utilizado en rutinas de determinación analítica y su gran aplicabilidad radica en el estudio de mecanismos de electrodo.

Nernst en 1904 estableció los fundamentos teóricos del transporte de masa en los procesos de electrodo, planteando que sobre la superficie del electrodo existe una delgada capa dentro de la cual la difusión está

controlada únicamente por la transferencia de sustancias al electrodo, a esta zona se denomina capa de difusión de Nernst.

Esta fue la base para determinar que sobre el RDE existe una delgada capa dentro de la cual se producen grandes variaciones de la velocidad del fluido como resultado de las propiedades viscosas del líquido y que dan origen a un gran gradiente de velocidad. A esta zona se le denomina capa límite hidrodinámica (δ_o) y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\delta_o = 3 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{0.5} \quad (35)$$

Donde

ν : es viscosidad cinemática del fluido

ω : es la velocidad angular del disco.

Este concepto teórico es muy importante para comprender los fenómenos que ocurren sobre el RDE y facilita en gran manera la solución matemática de las ecuaciones hidrodinámicas y las ecuaciones de difusión convectiva.

Levich en 1942 planteó las ecuaciones de transporte de masa para el RDE y encontró la densidad de corriente límite (mA) para una reacción controlada solamente por la transferencia de masa (reversible) y la expresó así:

$$i_L = 0,62nFAC^b D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (36)$$

Donde

ω : Velocidad angular del disco dada por $\omega = 2\pi N$, con $N = \text{rps}$

ν : Viscosidad cinemática, cm^2/seg

C^b : concentración de las especies electroactivas, moles/litro.

Una interpretación física del flujo de solución hacia el RDE es la siguiente:

- Cuando el disco rota, el líquido en una capa delgada adyacente adquiere el movimiento rotacional del disco.
- Luego de lo anterior, el líquido adquiere una velocidad tangencial y a partir de una fuerza centrífuga también desarrolla una velocidad radial que sale del centro del disco.
- Este modelo de flujo hace que el fluido se mueva horizontalmente hacia afuera y desde el centro del disco y además se produce un flujo axial ascendente para que el fluido vuelva a ser suministrado a la superficie del disco.

Los parámetros que rigen la operación del RDE están encaminados a obtener el comportamiento de la corriente ante una señal de voltaje aplicado. Para ello es muy importante establecer el perfil de velocidad de flujo, el perfil de concentración y la distribución de corriente sobre el RDE. El perfil de velocidad se consigue resolviendo las ecuaciones hidrodinámicas en estado estacionario y en términos de las coordenadas cilíndricas, de donde se deduce que cuando el RDE es empleado en estudios electroquímicos, es muy importante caracterizar las velocidades v_r y v_y que se muestran en la Figura 16. El perfil de concentración sobre el RDE se estudia para la condición de corriente límite y para su solución matemática se debe acudir al empleo de números adimensionales.

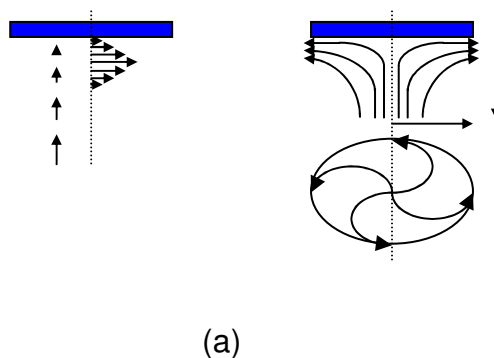


Figura 16. (a). Vector que representa las velocidades del fluido cerca al disco. (b).Esquema de las líneas de flujo. ⁽¹¹⁾

1.7.3. Polarización anódica potenciodinámica. utiliza un barrido de potencial que típicamente inicia a E_{corr} y se varía en una dirección positiva, normalmente a un potencial positivo suficiente para oxidar la solución de prueba. La velocidad de barrido es típicamente de 0.1 mV a 5 mV/seg. Los datos más confiables generalmente se adquieren a velocidades de barrido lentas. En la gráfica se trazan el potencial aplicado vs el logaritmo de la corriente medida.

Existe un parámetro muy importante durante el trazado de una curva de polarización: el tiempo. En una medición que usa las técnicas potenciodinámicas, el potencial se varia de manera uniforme con respecto al tiempo, y esto se puede hacer de dos maneras: 1) variando el potencial en escalones de igual valor, esperando un mismo intervalo de tiempo antes de registrar el valor de la corriente que fluye y, 2) variando el potencial a una velocidad constante, registrando Simultáneamente la variación de la corriente. En este caso, la única información confiable es aquella dada por el trazado de una curva en donde las mediciones se hagan tan lentamente como sea posible o aun mejor, potencioestáticamente. La forma completa de una curva indica el comportamiento de la corrosión del espécimen en la solución de prueba y fácilmente se puede determinar si la muestra se

pasivara completamente. Además, fácilmente se puede determinar si la pasivación es espontánea o si se requiere de una polarización para inducir la. Valores críticos de E e i . Los valores de potencial y corriente en puntos críticos en la curva potenciodinámica pueden revelar mucho acerca de las tendencias a la pasivación. Considerando la condición máxima de la transición activo-pasivo de la curva en la Figura 17, la corriente anódica crítica que baja en el máximo de esta curva indica que el espécimen se pasiva rápidamente. La proximidad del potencial pasivo primario a E_{corr} indica la tendencia a la pasivación.

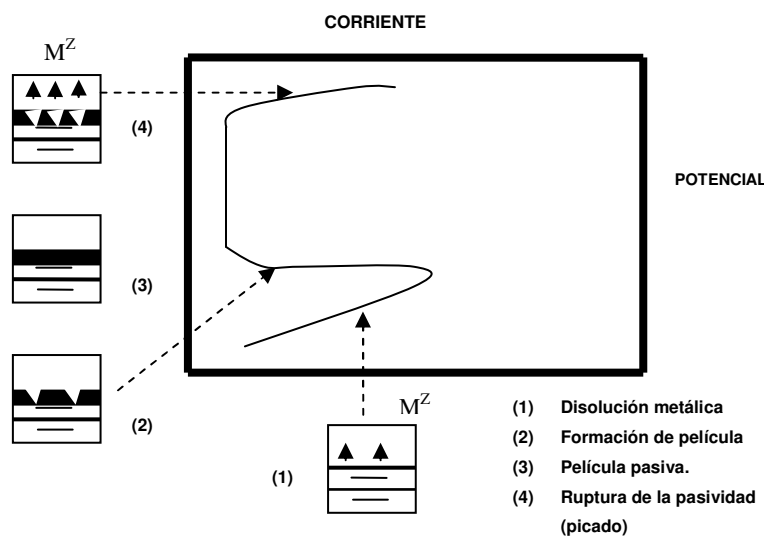


Figura 17 Curva de polarización anódica ⁽¹⁰⁾.

Región pasiva de corriente y región transpasiva de potencial. Se puede tasar el grado de pasivación y la estabilidad de la capa pasiva observando la región pasiva de corriente y la región transpasiva del potencial. Corrientes pequeñas en la región pasiva indican un alto grado de pasivación. Una región transpasiva a un potencial más positivo indica que la capa película pasiva tiene mayor estabilidad.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología que se llevó a cabo en este trabajo de investigación está encaminada a realizar un estudio teórico experimental del proceso de pulimento químico de joyas, cuyos resultados servirán para influir en la industria de la joyería ya que proveerán los fundamentos técnico científicos sobre este proceso para poder ejercer un mejor control operativo, y así disminuir la contaminación ambiental y aumentar la eficiencia técnica de este proceso.

La metodología experimental que se planteó para la realización de este trabajo de investigación se encuentra resumida en la Figura 18.

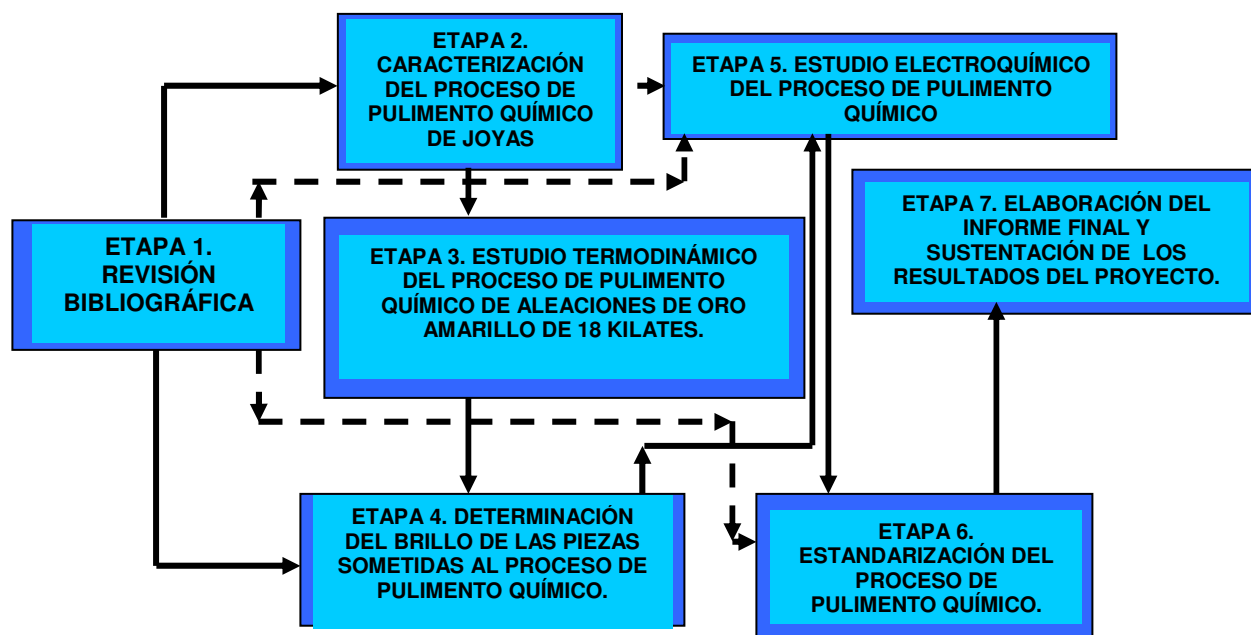


Figura 18. Diagrama resumido de la metodología aplicada en este estudio.

2.1. ETAPA 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1.1. Actividad 1.1 Revisión bibliográfica. Se buscó información referente al tema en la biblioteca del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, biblioteca central de la UIS, CDP de joyería y artículos provenientes de la universidad de Iztapalapa (México).

2.1.2. Actividad 1.2 Adquisición del material bibliográfico. Se recolectó la mayor cantidad de información referente al proceso de cianuración intensiva desde el punto de vista termodinámico, cinético y electroquímico; además, sobre el proceso de pulimento químico de piezas de joyería, especialmente, el concepto de brillo de metales y en especial de piezas de joyería y sobre técnicas de medición del brillo en el proceso de pulido químico que actualmente se dispone.

2.1.3. Actividad 1.3 Análisis del material bibliográfico. Debido a que en la revisión bibliográfica hasta ahora realizada, todas las publicaciones se han encaminado hacia el área de cianuración de minerales, se buscó su adaptación para el estudio del proceso de pulimento químico en el sector joyero. Además la información acerca de estudios electroquímicos de procesos de cianuración será complementada durante el desarrollo del trabajo de investigación con el objetivo de profundizar en la parte fundamental electroquímica que rige el proceso de cianuración aplicado al proceso de pulimento químico de joyas.

2.2. ETAPA 2. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE JOYAS EFECTUADO EN BUCARAMANGA.

2.2.1. Actividad 2.1 Reconocimiento del proceso en los talleres. Para la realización de esta actividad se realizaron varias visitas a diferentes talleres de joyería para hacer un reconocimiento de los procesos de fabricación de joyas utilizados en Bucaramanga. En estas visitas se conocieron los procesos de fabricación de joyas, desde la materia prima hasta cuando se obtiene la joya para su posterior venta. Dentro de este proceso productivo se observó con mayor interés el proceso de pulimento químico con el fin de determinar el grado de contaminación y el grado de desconocimiento por parte del artesano de las condiciones mas favorables del proceso para hacerlo mas eficiente tanto desde el punto de vista económico como ambiental. Además, se determinaron los problemas que se presentan con cierta frecuencia en el proceso de pulimento químico, tales como pérdidas de las piezas por un tiempo excesivo dentro de la solución cianurada, mayor grado de contaminación de un taller a otro, etc.

2.2.2. Actividad 2.2 Caracterización fisicoquímica de efluentes. Para efectos del estudio se visitaron alrededor de 18 talleres de joyería de los tres estratos de producción con el objetivo de conocer las técnicas empleadas en el proceso de pulimento químico y proceder a la toma de las muestras para análisis fisicoquímico.

2.2.3. Actividad 2.3 Caracterización fisicoquímica de la materia prima. Se realizó la caracterización del material (aleaciones) empleado para la fabricación de las piezas de joyería mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos x y espectroscopia de absorción atómica, previa digestión de las muestras. Estos análisis químicos fueron realizados para determinar la presencia de diferentes metales y sus

concentraciones en las piezas de joyería. Se realizó la caracterización de aleaciones de oro de 24 kilates, oro de 18 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico.

2.3. ETAPA 3. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ALEACIONES DE ORO AMARILLO DE 18 KILATES.

2.3.1. Actividad 3.1 Análisis de la información termodinámica actual.

Con el fin de estudiar el equilibrio termodinámico del proceso de pulimento químico de piezas de joyería y poder determinar las condiciones más favorables, se analizó la información termodinámica existente sobre el proceso de cianuración de minerales auroargentíferos con el propósito de adaptarla al proceso de pulimento químico de piezas de joyería.

2.3.2. Actividad 3.2 Capacitación en el manejo del software HSC4.0.

Se realizó un estudio detallado del software termoquímico HSC4.0 con el fin de conocer sus fortalezas y debilidades desde el punto de vista termodinámico con el propósito de lograr sacarle el mayor provecho en el estudio del equilibrio termodinámico del proceso de pulimento químico de piezas de joyería. Este software permite al usuario simular las reacciones químicas y procesos sobre bases termodinámicas. Este software está disponible en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS. Con esta herramienta se construirán diferentes diagramas de estabilidad termodinámica con el fin de conocer las especies estables en las diferentes fases que conforman un sistema bajo ciertas condiciones de operación.

2.3.3. Actividad 3.3 Construcción de diagramas Eh – pH (Pourbaix).

Se construyeron diagramas Eh-pH para los sistemas Au-Ag-Cu-CN-H₂O, CN-

H₂O los cuales serán son usados para estimar las especies que prevalecen en soluciones acuosas como una función del pH y del potencial químico.

Además, se pueden seleccionar diferentes escalas de potencial de electrodo, hidrógeno, calomel y Ag/AgCl.

Con base en estos diagramas se analizarán las posibles combinaciones presentes en las distintas aleaciones utilizadas en joyería, con el fin de determinar cuales compuestos o especies están presentes, bajo ciertas condiciones de operación, desde el punto de vista termodinámico.

2.4. ETAPA 4. DETERMINACIÓN DEL BRILLO DE LAS PIEZAS SOMETIDAS AL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO.

2.4.1. Actividad 4.1 Selección de la técnica de determinación del brillo.

Se seleccionó la técnica para la determinación de brillo de piezas de joyería sometidas al proceso de pulimento químico. La técnica escogida fue la de reflexión de la luz. La determinación del brillo de las piezas sometidas al proceso de pulimento químico por la técnica de reflexión de la luz se implementó con base en las siguientes normas: ASTM D523, ASTM D4039, ASTM E430.

2.4.2. Actividad 4.2 Diseño del equipo utilizado en la técnica seleccionada. Se diseñó un equipo para la determinación del brillo de piezas sometidas al proceso de pulimento químico basado en la técnica de reflexión de la luz.

2.4.3. Actividad 4.3 Construcción del equipo. Se construyó el equipo diseñado en la actividad anterior para la determinación del brillo de piezas de joyería sometidas al proceso de pulimento químico.

2.4.4. Actividad 4.4 Implementación de la técnica. Se realizaron pruebas tomando las diferentes aleaciones y sometiéndolas al proceso de pulimento químico, con el fin de evaluar la técnica seleccionada.

2.4.5. Actividad 4.5 Validación de la técnica. Se probó la técnica implementada en un taller de joyería, midiendo el brillo de las joyas sometidas al proceso de pulimento químico, con el fin de validarla para su uso posterior en la etapa de estandarización del proceso de pulimento químico.

2.5. ETAPA 5. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO.

El proceso de pulimento químico es un proceso de cianuración intensiva y conociendo ampliamente que el proceso de cianuración es un proceso electroquímico de disolución, se estudió desde el punto de vista electroquímico el proceso de pulimento químico de joyas. Para este estudio se seleccionaron las siguientes técnicas: Voltamperometría Cíclica, Voltamperometría con disco rotatorio, Polarización anódica y catódica potenciodinámica y potencioestática. Estas técnicas se seleccionaron de acuerdo a los equipos existentes en la UIS y a la información requerida para el estudio del proceso de pulimento químico de piezas de joyería.

2.5.1. Actividad 5.1 Capacitación en el manejo de equipos especializados. Se realizó la capacitación en el manejo de los equipos disponibles en el Grupo de Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente y en otros grupos y laboratorios de la UIS, que serán utilizados en los estudios

electroquímicos. Esta capacitación se llevo a cabo realizando pruebas preliminares en las cuales se le midió la ventana de potencial al electrolito (solución NaCN).

- **BIPOTENCIOSTATO AFCBP1**

Para las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato AFCBP1 análogo de alta calidad que ofrece beneficios en la adquisición digital de datos; el cual se representa en la Figura 19.



Figura 19 Panel de control Bipotenciostato AFCBP1

- **ROTAMETRO ANALÍTICO AFMSRX**

Para los experimentos hidrodinámicos se utilizó un rotámetro analítico AFMSRX con su respectivo panel de control, el cual tiene como fin modificar las condiciones de agitación durante la experimentación (Figura 20).



(a)



(b)

Figura 20 (a) Dispositivo rotatorio analítico AFMSRX y (b) equipo controlador de revoluciones del Bipotenciostato Pine AFCBP1.

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio con las especificaciones que se muestran en la Figura 21.

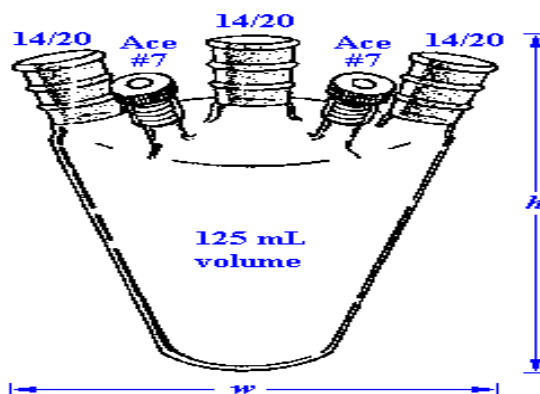


Figura 21. Celda para ensayos electroquímicos.

Para evitar interacciones de corriente durante los experimentos se utilizó una celda de Faraday de dimensiones 65x55x55cm.

El montaje general del proceso se ilustra en la Figura 22.

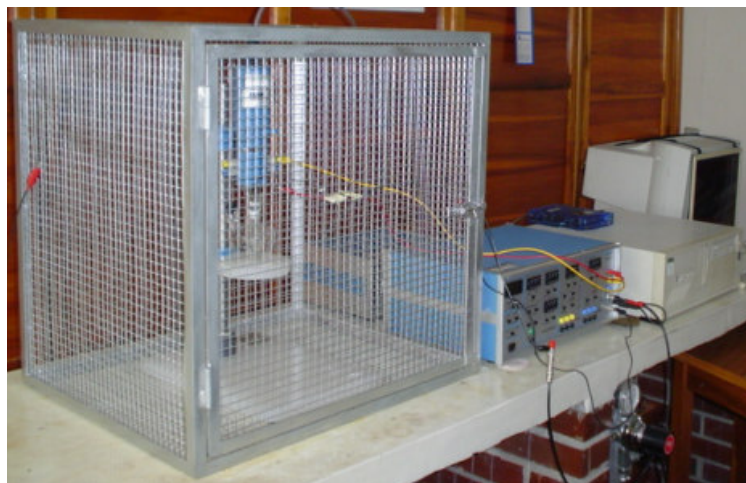


Figura 22. Montaje electroquímico experimental para el estudio del proceso de pulimento químico de piezas de joyería.

Para la adquisición de datos se utilizó el software PineChem el cual presenta el panel de control, que se esquematiza en la Figura 23, que permite la variación de las condiciones de potencial, de corriente y del número de barridos de potencial que se le quieran dar al sistema en estudio.

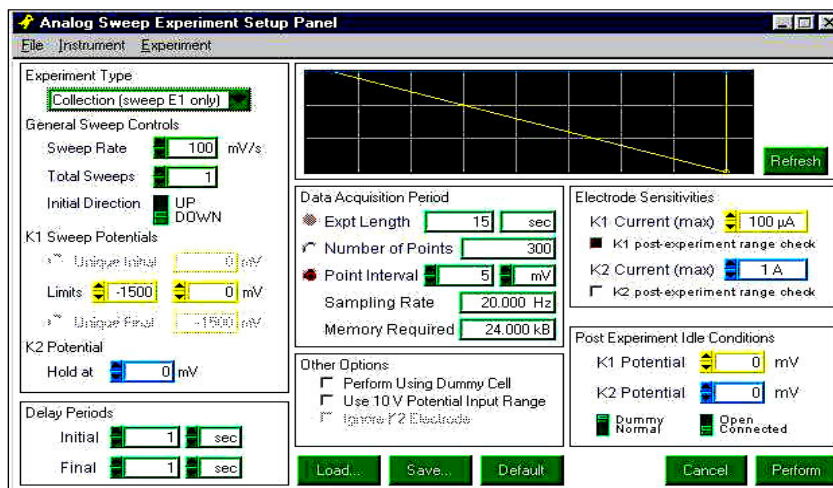


Figura 23. Panel de control software PineChem.

2.5.2. Actividad 5.2 Determinación y diseño de ensayos a realizar. De acuerdo a las técnicas seleccionadas para el estudio del proceso de pulimento químico junto con los objetivos planteados se determinaron los ensayos electroquímicos a realizar con miras a estudiar los fundamentos que rigen el proceso de cianuración. Las soluciones de cianuro y de peróxido de hidrógeno se prepararon con reactivos grado analítico y agua destilada con el fin de minimizar las interacciones de las impurezas en el comportamiento electroquímico.

2.5.3. Actividad 5.3 Elaboración y Preparación de electrodos. Para los ensayos experimentales se elaboraron electrodos de oro de 24 kilates, oro de 18 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico. Para la fabricación de los electrodos se fundieron barras de cada aleación de diámetro 8 mm y se cortaron cilindros de 6 mm de altura. Posteriormente se soldaron con soldadura de plata a una matriz de cobre y se recubrieron en teflón. Con el fin de obtener discos de cada material de 8 mm de diámetro. Los electrodos de oro de 24 kilates y oro de 18 kilates utilizados en este estudio se ilustran en la Figura 24.



Figura 24. Electrodos de oro de 24 kilates y oro de 18 kilates utilizados en este estudio.

2.5.4. Actividad 5.4 Desarrollo de pruebas experimentales. Se realizaron pruebas de polarización anódica potenciodinámica y potencioestática con el fin de evaluar el comportamiento de la disolución de las aleaciones en estudio en soluciones de cianuro desaireado. Las variables y los rangos utilizados son resumidos en la Tabla 4:

Tabla 4. Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento anódico.

Metales	Oro 24	Oro 18	plata	cobre
[NaCN]	5g/L 12g/L 30g/L	5g/L 12g/L 30g/L	5g/L 12g/L 30g/L	5g/L 12g/L 30g/L
Temperatura	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C
Aireación	No	No	No	No
Agitación	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm

Además, se realizaron pruebas de polarización catódica potenciodinámica y potencioestática con el fin de evaluar el comportamiento de la reducción electroquímica de soluciones de peróxido de hidrógeno sobre cada aleación en estudio. Las variables y los rangos utilizados son resumidos en la Tabla 5:

Tabla 5. Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento catódico.

METALES	ORO DE 24	ORO DE 18	PLATA	COBRE
[H2O2]	0.95M 5M	0.95M 5M	0.95M 5M	0.95M 5M
TEMPERATURA	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C
AGITACIÓN	0 rpm 450 rpm	0 rpm 450 rpm	0 rpm 450 rpm	0 rpm 450 rpm
AIREACIÓN	SI NO	SI NO	SI NO	SI NO

Luego de estudiar el comportamiento anódico de las aleaciones en soluciones de cianuro libre de oxígeno y el comportamiento catódico del peróxido de hidrógeno sobre cada aleación se procedió a realizar pruebas de Voltamperometría cíclica y Voltamperometría de disco rotatorio con el fin de evaluar el proceso de disolución de las aleaciones, en soluciones de cianuro con peróxido de hidrógeno aireadas y desaireadas. Las variables y los rangos utilizados son resumidos en la Tabla 6:

Tabla 6. Condiciones experimentales para el estudio voltamperométrico.

METALES	ORO 24	ORO 18
[NaCN]	5 g/L 12 g/L 30 g/L	5 g/L 12 g/L 30 g/L
[H ₂ O ₂]	0.95 M 5M	0.95 M 5M
TEMPERATURA	25°C 85°C	25°C 85°C
AGITACIÓN	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm
AIREACIÓN	Si No	Si No

2.5.5. Actividad 5.5 Análisis de resultados. Se evaluaron los resultados experimentales para concluir sobre los fundamentos cinéticos y electroquímicos que rigen el proceso de pulimento químico. En conclusión lo que se espera obtener de estos ensayos es determinar los rangos de operación en donde el proceso de pulimento químico de piezas de joyería sea más eficiente técnicamente, conociendo el comportamiento electroquímico del sistema. La determinación de estos rangos de operación se realizó comparando y analizando las diferentes curvas electroquímicas obtenidas.

2.6. ETAPA 6. ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ALEACIONES DE ORO AMARILLO DE 18 KILATES.

Luego de analizar el comportamiento electroquímico de las aleaciones en soluciones de cianuro desaireadas y del peróxido de hidrógeno sobre cada aleación en estudio, mediante las técnicas de polarización anódica y catódica potenciodinámicas y potencioestáticas. Se determinaron las mejores condiciones desde el punto de vista electroquímico para el proceso de pulimento químico de piezas de joyería de oro de 18 kilates. Debido a que el comportamiento de la disolución del oro en soluciones de cianuro es tan complejo y está influenciado en gran medida por las impurezas presentes en las soluciones se procedió a realizar pruebas de polarización anódica potenciodinámica y potencioestática bajo las mismas condiciones del estudio electroquímico anterior pero con reactivos grado comercial con el fin de determinar el comportamiento de la aleación de oro de 18 kilates y así poder determinar las mejores condiciones de operación.

El estudio del comportamiento del proceso de pulimento químico de piezas de joyería es realizado por estudiantes de pregrado en Ingeniería Química teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio.

2.7. ETAPA 7. ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL Y SUSTENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL PROYECTO.

2.7.1. Actividad 7.1 Formulación de conclusiones y recomendaciones.

Se analizó toda la información recopilada con el fin de formular las conclusiones de este trabajo de investigación, bajo los lineamientos de las normas ambientales y la premisa de buscar la viabilidad económica de esta técnica, basados en el conocimiento de los fundamentos que rigen el proceso de cianuración de minerales auroargentíferos.

2.7.2. Actividad 7.2 Elaboración del informe final y memorias al CDP de joyería. Se elaborará el informe final del proyecto donde irán consignados los resultados del estudio del proceso de pulimento químico de joyas, con el fin de dar cumplimiento a las normas establecidas por la universidad para optar al título de Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Además, se elaborará un informe de los resultados del proyecto que será entregado al CDP de joyería.

2.7.3. Actividad 7.3 Presentación y sustentación oral de los resultados del proyecto. Se realizará la sustentación oral de los resultados del proyecto ante el postgrado en Ingeniería Metalúrgica de la Universidad dando cumplimiento a los objetivos trazados al comienzo del proyecto.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Caracterización del proceso de pulimento químico de joyas efectuado en Bucaramanga.

Se caracterizaron tanto los efluentes generados por esta actividad productiva como las aleaciones utilizadas para este estudio.

3.1.1. Caracterización fisicoquímica de efluentes. Se analizaron los resultados provenientes de la caracterización de los efluentes generados en el proceso de pulimento químico, realizados por los estudiantes de pregrado en Ingeniería Química. Estos datos servirán para la determinación de rangos de operación para el estudio del proceso. En este proceso se proporciona el brillo sumergiendo la pieza en una solución de cianuro de sodio (10g/L) o de cianuro de potasio (25g/l) y peróxido de hidrógeno al 50% de pureza, este proceso denominado “**Bomba**” el agua se deja hervir hasta disolver todo el cianuro, se retira de la llama y se agrega 10 ml de peróxido de hidrógeno por cada 50 ml de solución de cianuro. Este proceso se realiza hasta tres veces por cada pieza, solo una de ellas se deja explotar en un tiempo aproximado de 30 segundos (producido por la reacción de el cianuro con el peróxido). Las otras dos veces se sumerge sin dejar explotar para dar un poco más de brillo (a criterio de cada taller).

Existen en Bucaramanga y su área metropolitana cerca de 1000 talleres de joyería adscritos al Centro Productivo de Desarrollo de Joyería CDPJ de distintos tamaños. Todos los talleres en su mayoría realizan los procesos de forma artesanal produciendo altos valores en cuanto a carga contaminante debido a la falta de técnicas de estandarización. En la Tabla 7 se presentan los volúmenes y la periodicidad de los vertidos de las soluciones provenientes del proceso de pulimento químico en Bucaramanga.

Según el CDP de joyería los 1000 talleres adscritos producirían aproximadamente 40.017,5 litros de soluciones cianuradas al mes.

Tabla 7 Volúmenes de vertidos aportados por los talleres de Bucaramanga.

NUMERO	VOLUMEN	Volumen (L)	Periicidad mensual	Volumen (L/mes)
1	10 gal	37,85	2	18,925
2	180 L	180	12	15
3	128L	128	0,5	256
4	25 gal	94,625	6	15,77083333
5	10 gal	37,85	4	9,4625
6	50 gal	189,25	12	15,77083333
7	20 gal	75,7	3	25,23333333
8	5 gal	18,925	1	18,925
9	2.5 gal	9,4625	0,5	18,925
10	5 gal	18,925	12	1,577083333
11	10 gal	37,85	1,5	25,23333333
12	128 l	128	1	128
13	35 gal	132,475	6	22,07916667
14	20 L	20	2	10
15	20 gal	75,7	2	37,85
16	11 gal	41,635	1	41,635
17	10 gal	37,85	12	3,154166667
18	15 gal	56,775	1	56,775
			PROMEDIO	40,01756944

3.1.1.1. Balance teórico para identificar las concentraciones presentes.

Se procede a realizar un balance teórico del proceso tomando como base un taller de la ciudad con el fin de identificar las diferentes concentraciones de

reactivos y desechos generados durante el proceso de pulimento químico. Además, se identificaron los niveles de pérdidas de metales y cianuro durante el proceso (Figuras 25 y 26).

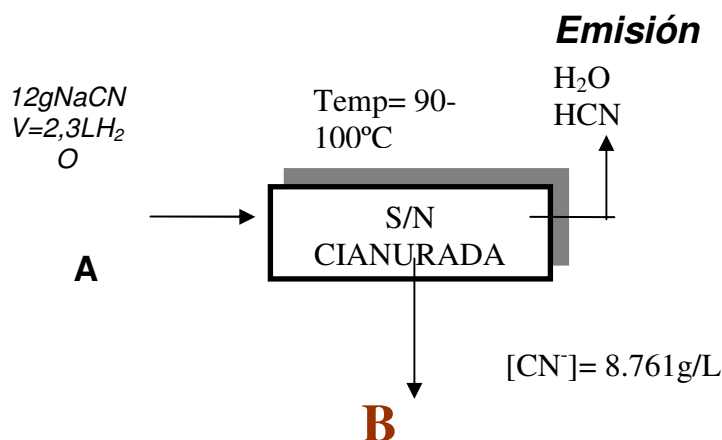


Figura 25. Preparación solución cianurada para pulimento químico.

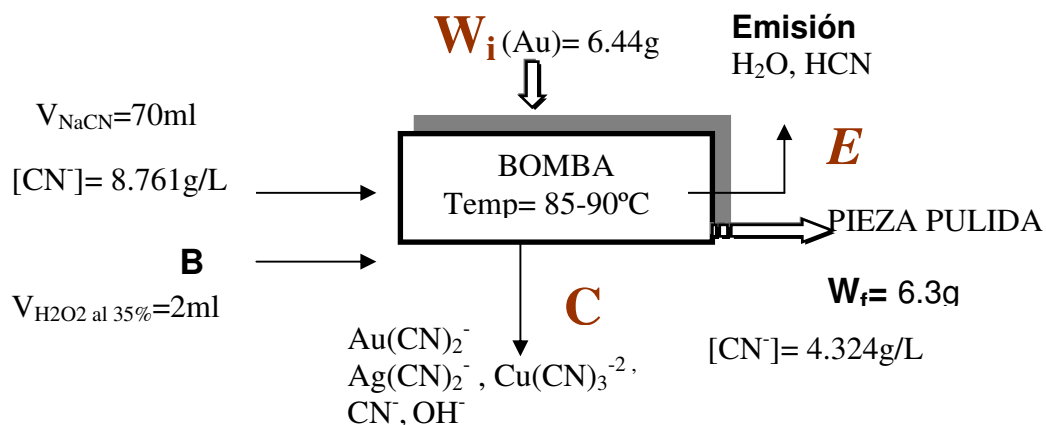


Figura 26. Balance proceso pulimento químico aleaciones de oro.

En las Tablas 8 y 9 se resumen las concentraciones de cianuro en los puntos de muestreo y el balance de masa de las pérdidas de oro en la bomba.

Tabla 8. Concentraciones de cianuro en los puntos de muestreo.

Punto muestreo A			Punto de muestreo C	Diferencia
Concentración aproximada NaCN (g/l)	Concentración aproximada NaCN (ppm)	Concentración medida (ppm) CN ⁻	Concentración medida (ppm) CN ⁻	Cianuro Volatilizado+ complejoado
5,2173913	5217,3913	8761	4324	4437

Concentración de solución CN/gr metal : 70ml / 6,44gr

Volumen de peróxido de hidrógeno: 2ml al 35 %en peso

Numero de veces bombeado 2-3

Tabla 9. Balance de masa de pérdidas de oro en la bomba.

Entrada	salida	Diferencia
W pieza oro-plata	W pieza después bomba	W retirado en 3 bombazos
6,44g	6,30g	0,14

[ppm] de metales en la solución (C) :

[] Metales = (W retirado/ volumen solución)*1000/3

[] Metales =**648,146ppm**

Se realizó este balance para un taller representativo en donde se pulen aleaciones de oro amarillo, oro blanco y plata. En la Tabla 10 se resume la caracterización de un efluente del proceso bomba. De acuerdo a lo anterior se puede observar que las cargas metálicas son elevadas puesto que este balance es solo para la labor de un día en cada taller, lo cual indica que la producción mensual o anual va ser altísima.

Estos efluentes son almacenados durante meses para al final llevarlos a un proceso de recuperación de oro por cementación con zinc y aluminio. Dicho proceso tampoco esta estandarizado lo cual también genera altos niveles de contaminación.

Tabla 10 Caracterización fisicoquímica solución pulimento químico.

METALES	CONCENTRACIÓN [ppm]
ORO	308.95
PLATA	53.94
COBRE	69.32
HIERRO	52.24
ZINC	0.504
NIQUEL	1.8
PLOMO	<0.19
CADMIO	>0.028
ALUMINIO	0.5
SODIO	4700

3.1.2. Caracterización fisicoquímica de la materia prima. Se realizó la caracterización del material (aleaciones) empleado para la fabricación de las piezas de joyería mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos x y espectroscopia de absorción atómica, previa digestión de las muestras.

3.1.2.1. Microscopia Electrónica.

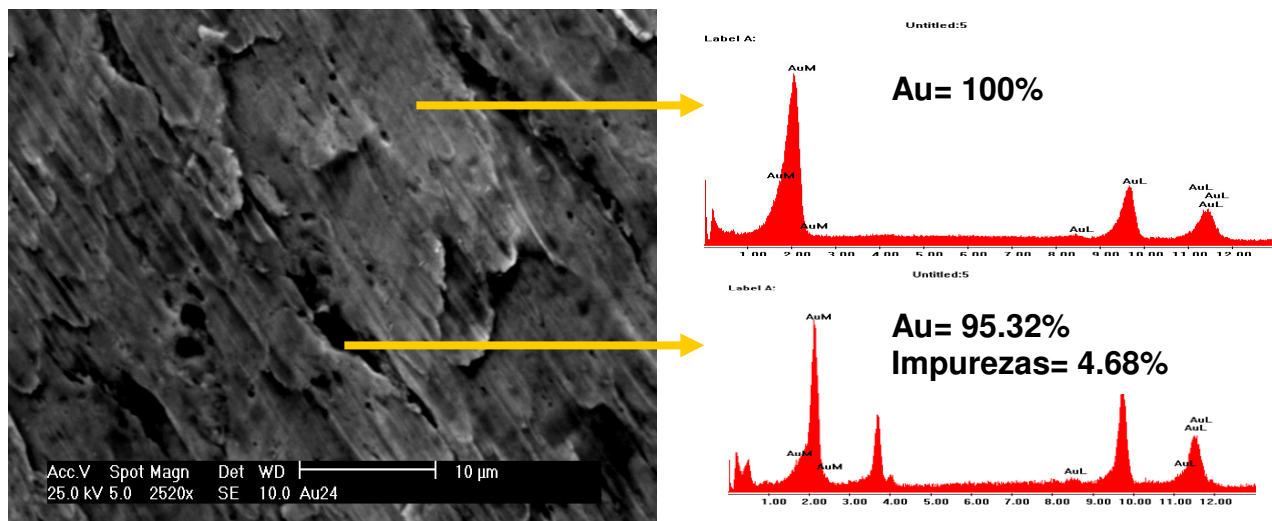


Figura 27 Microscopia electrónica de la Aleacion oro de 24 kilates

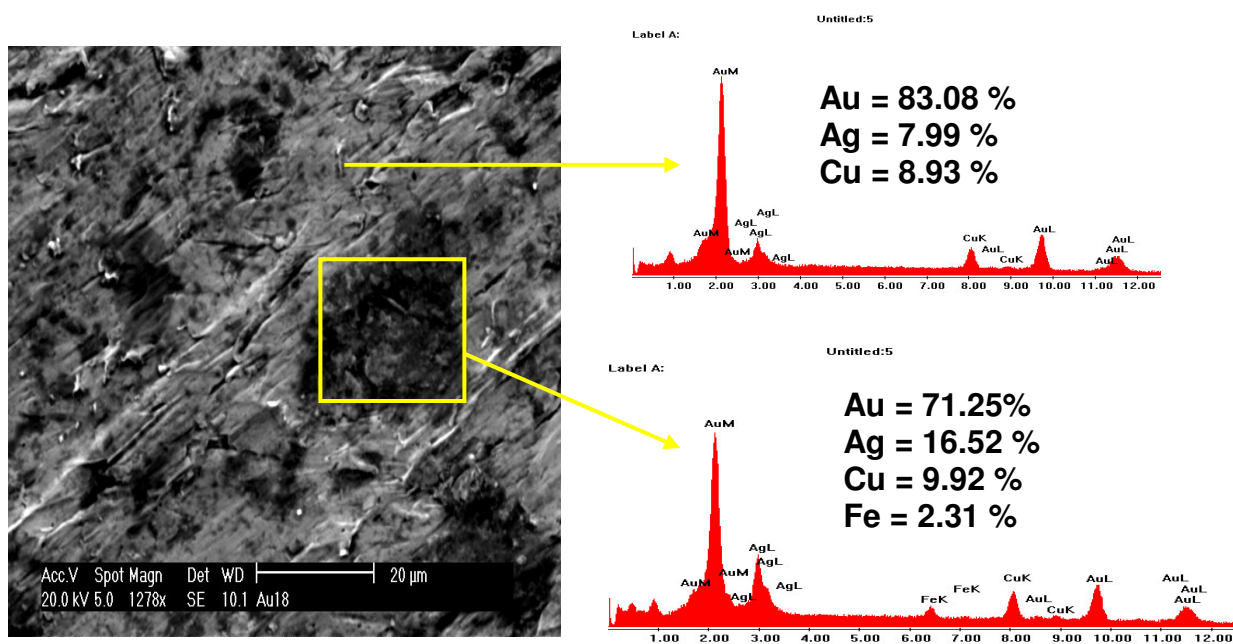


Figura 28 Microscopia electrónica de la Aleacion oro de 18 kilates

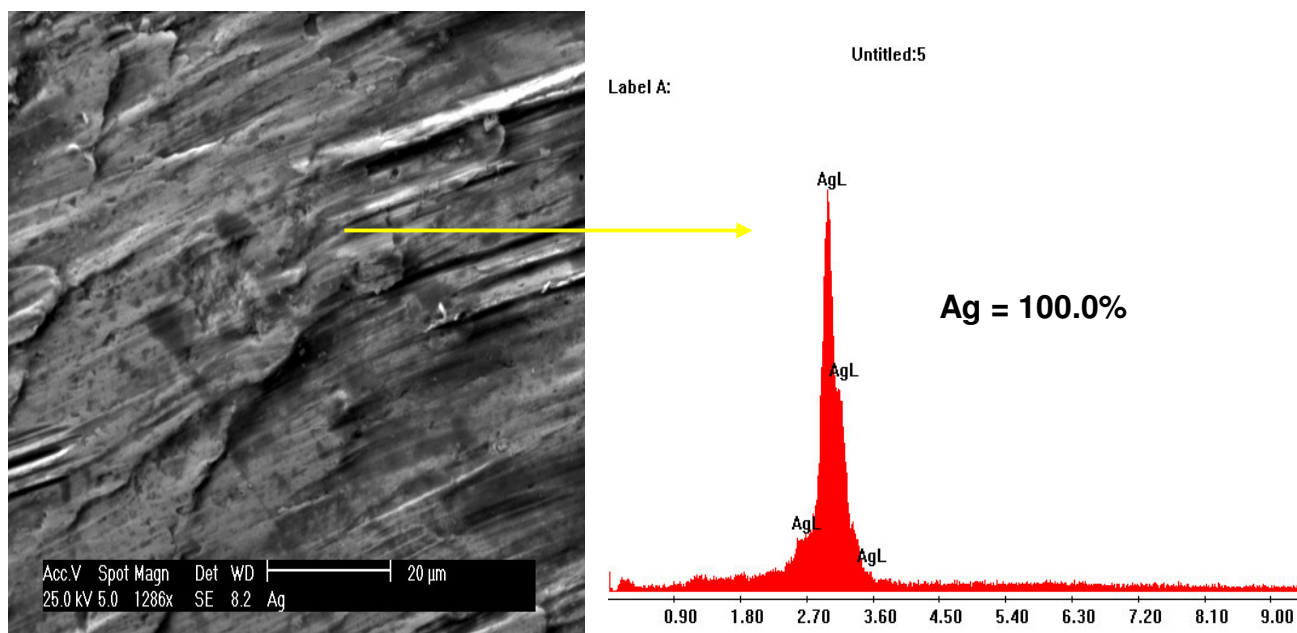


Figura 29 Microscopía electrónica de la Plata 1000 milésimas.

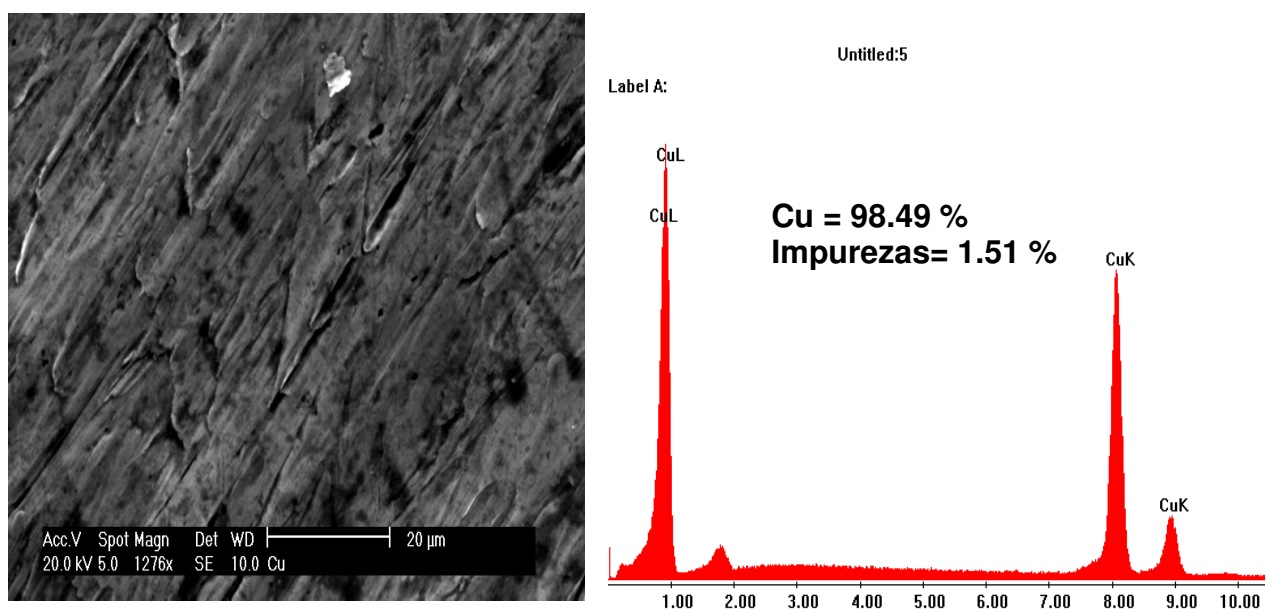


Figura 30 Microscopía electrónica del Cobre electrolítico.

Se observa en las Figuras 27- 30 que la composición de las aleaciones varía según la posición que se analice. Esto es un factor determinante en la medición del brillo, ya que el nivel de brillo óptimo se le atribuye a la mayor cantidad de oro presente en la aleación. Por lo tanto podemos obtener niveles de brillo promedio durante las mediciones en el equipo de brillo.

3.1.2.2. Difracción de Rayos X.

Se realizó el análisis de las muestras de oro de 24, oro de 18 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico. Los análisis se realizaron utilizando una longitud de onda de 1.54056, los resultados son ilustrados en la Figura 31.

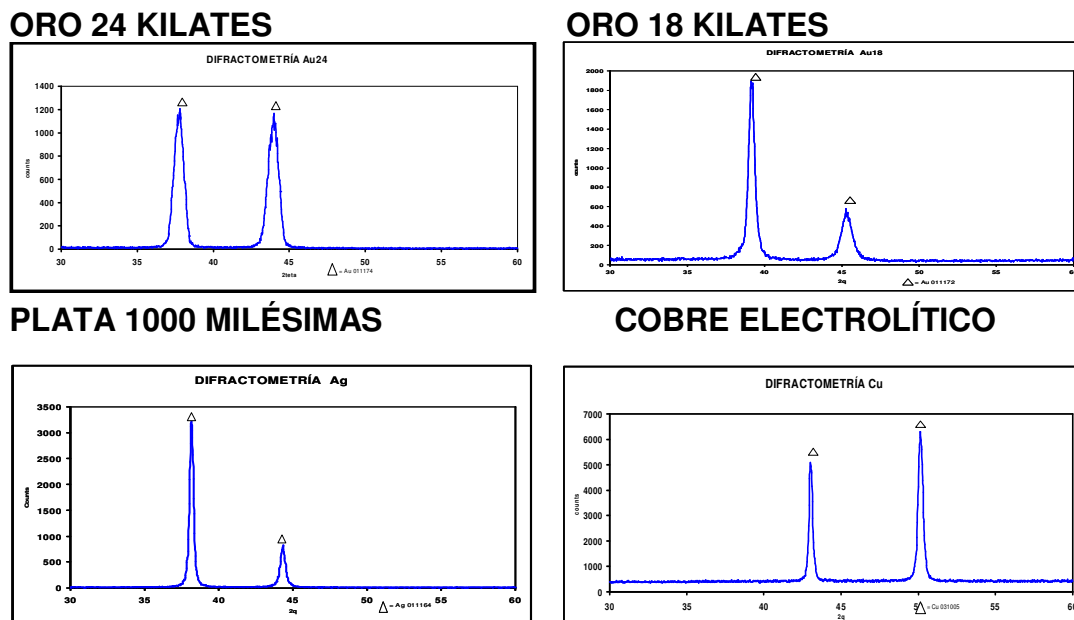


Figura 31 Difracción de rayos x de las aleaciones en estudio.

En la Figura 31 se muestran las difracciones de rayos x para las diferentes aleaciones utilizadas en este estudio. Analizando los difractogramas y realizando las comparaciones con los patrones para cada metal y sus aleaciones (ver anexo1), se concluyó tanto el oro de 24 kilates, plata 1000 milésimas y el cobre electrolítico presentan un comportamiento de metal 100% puro, aunque se observa un pequeño corrimiento en cuanto al ángulo

de difracción que puede ser debido por hacerse el análisis en una muestra laminada. El comportamiento de la aleación de oro de 18 kilates es muy complejo debido a que no se conoce su estequiometría exacta por lo tanto puede presentar similitudes a las aleaciones AuCu, CuAu, Au₃Cu y AuCu₃ por esta razón es muy importante el análisis termodinámico de las fases presentes en las aleaciones ternarias.

3.1.2.3. Espectroscopia de Absorción Atómica

Se realizó la caracterización de las aleaciones de oro 24 kilates y oro de 18 kilates previa digestión de las muestras primero con ácido nítrico concentrado para disolver la plata presente y posteriormente con agua regia, luego se aforó a 100 ml y se procedió a su lectura previa dilución. Los análisis se realizaron utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER. En la Tabla 11 se muestran los porcentajes de metales presentes en cada aleación.

Tabla 11. Composición aleaciones de oro por absorción atómica.

% METAL TIPO DE MUESTRA	ORO	PLATA	COBRE
ORO 24 QUILATES	99.75	0.12843	0.13157
ORO 18 QUILATES	82.2	11.4842	6.3158

Como se puede observar en la caracterización de los efluentes provenientes del proceso de pulimento químico de piezas de joyería se presenta una pérdida aproximada del 3% del oro que se somete a dicho proceso generando pérdidas para el artesano joyero desde el punto de vista económico. Además se observó la alta concentración de cianuro libre que queda en la solución después de realizada la Bomba, estos efluentes son

ricos en metales pesados y van a ser vertidos a las alcantarillas de la ciudad produciendo un gran impacto desde el punto de vista ambiental y desde el punto de vista económico para el artesano joyero debido al gasto excesivo de reactivos.

En cuanto a la materia prima se observa cómo la composición de la aleación varía según la posición en que se analice. Estos cambios de composición van a afectar el grado de brillo obtenido después del proceso de pulimento químico debido a que el brillo depende de las propiedades ópticas de cada metal por lo tanto si hay presencia de metales los cuales sus propiedades ópticas son inferiores al oro se obtendrán niveles de brillo bajos. Lo que requerirá un número mayor de bombazos, lo que nos acarreará mayor pérdida de metal de interés (oro).

3.2. ESTUDIO TERMODINAMICO

Debido a que los procesos de corrosión son en esencia electroquímicos, es decir, transformaciones químicas que se llevan a cabo en presencia de diferencias de potencial eléctrico, también se puede alterar la velocidad de corrosión de un metal al modificar las diferencias de potencial eléctrico existentes. Se quiere poner énfasis en que la estabilidad de los metales está determinada por lo que sucede en la interfase entre el metal y el medio agresivo y que, en muchos casos, la resistencia interna de un metal está influenciada a largo plazo por los sucesos que suceden en esta interfase. La mayor parte de las degradaciones que un metal o aleación sufren en su apariencia o en su resistencia mecánica comienza pues en su superficie. La termodinámica permite realizar los balances de energía que, para el caso de los metales puros colocados en una situación bien determinada, permitirán predecir su comportamiento; en este caso, si aparecerá o no en ellos tendencia a la corrosión.

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre. Se pueden presentar tres casos:

a) la energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber deterioro. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común (hierro, aluminio, zinc);

b) la energía libre es positiva, pero el metal en vez de presentar deterioro, permanece inatacado aparentemente. Se dice que el metal está pasivo ó pasivado;

c) la energía libre es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de deterioro. Es el caso de los metales nobles.

Se puede resumir todo lo anterior diciendo que es posible prever el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado, ayudándonos de las predicciones que aporta la termodinámica. Así, si el sistema formado por el metal y el medio ambiente posee una energía libre positiva, es posible que tenga lugar la corrosión. Si bien los entornos o ambientes para un metal pueden ser muy específicos, uno de los más generales, es el más común a la vida humana: *la atmósfera*.

La primera parte de este estudio es describir la construcción de los diagramas de equilibrio de fase binarios y explicar como se pueden interpretar en términos de la solidificación de la aleación y su microestructura. Además, se describirá los diagramas de fase ternarios para sistemas de aleación y su uso en la joyería.

3.2.1. Termodinámica del sistema Au-Cu-Ag.

3.2.1.1. Diagramas de fase ternarios. Los diagramas de fase ternarios para aleaciones contienen tres componentes metálicos y los diagramas de equilibrio de fases ternarios relevantes describen su comportamiento al ser aleados dichos metales. Estos diagramas pueden presentar algunos de los siguientes compuestos: soluciones sólidas simples, intervalos de miscibilidad, eutecticos binarios, etc. En los diagramas binarios nunca pueden tener más de dos fases coexistiendo en el equilibrio mientras hasta tres fases pueden coexistir en un sistema ternario. Consecuentemente, es posible tener diagramas con campos de tres fases y eutecticos ternarios. Hay otras diferencias importantes. En lugar de una línea de composición como en los sistemas binarios, la composición de alguna aleación en un sistema tiene que ser encontrada sobre una base horizontal bidimensional, la cual por convención es un triangulo equilátero.

En la Figura 32 se muestran los diagramas binarios para las aleaciones, oro-plata, oro-cobre y plata-cobre.

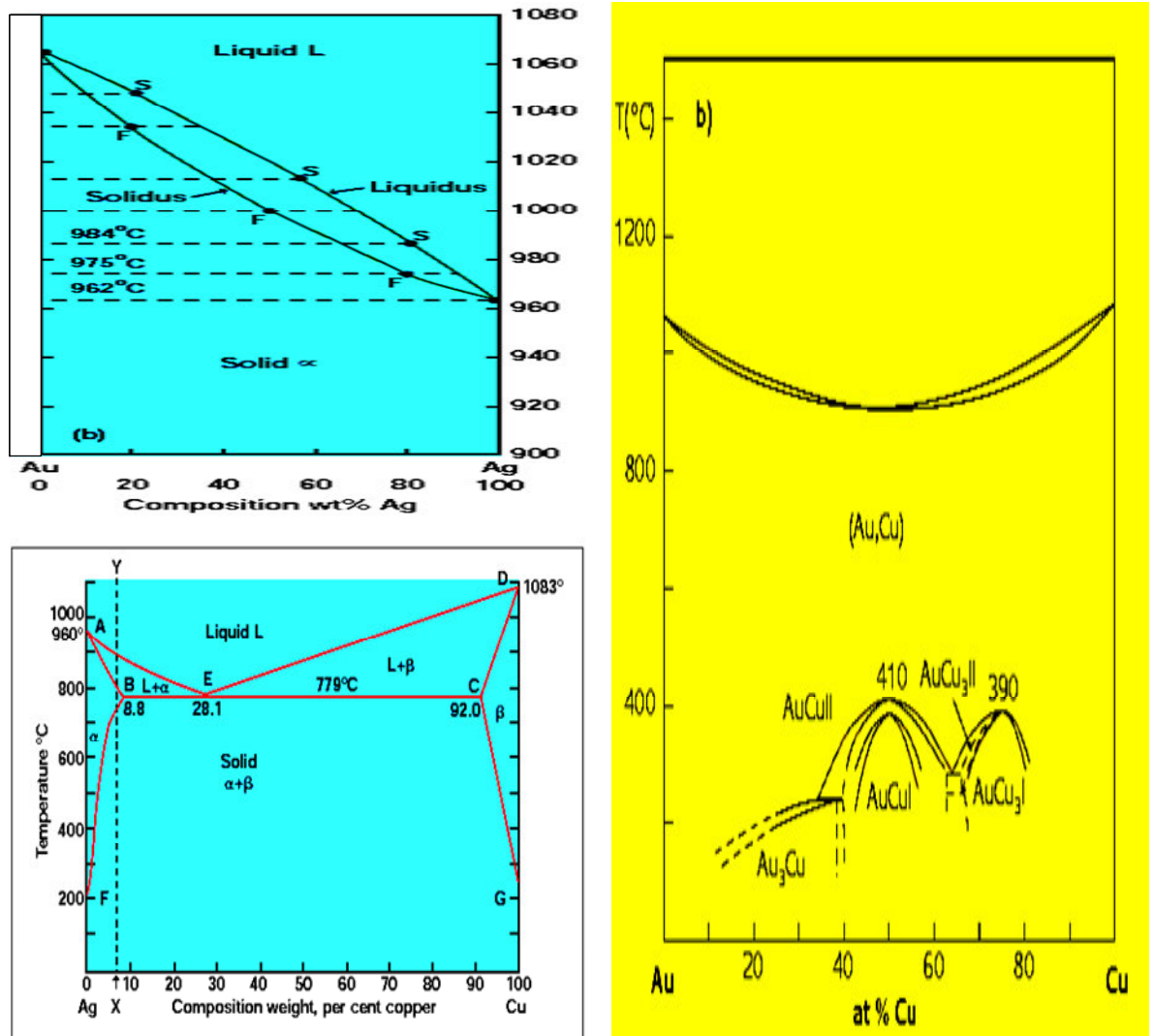


Figura 32 Diagramas binarios para los sistemas oro-plata, oro-cobre y plata-cobre. ⁽³⁴⁾

El diagrama para el sistema ternario oro plata cobre que se muestra en la Figura 33 es un buen ejemplo para considerar

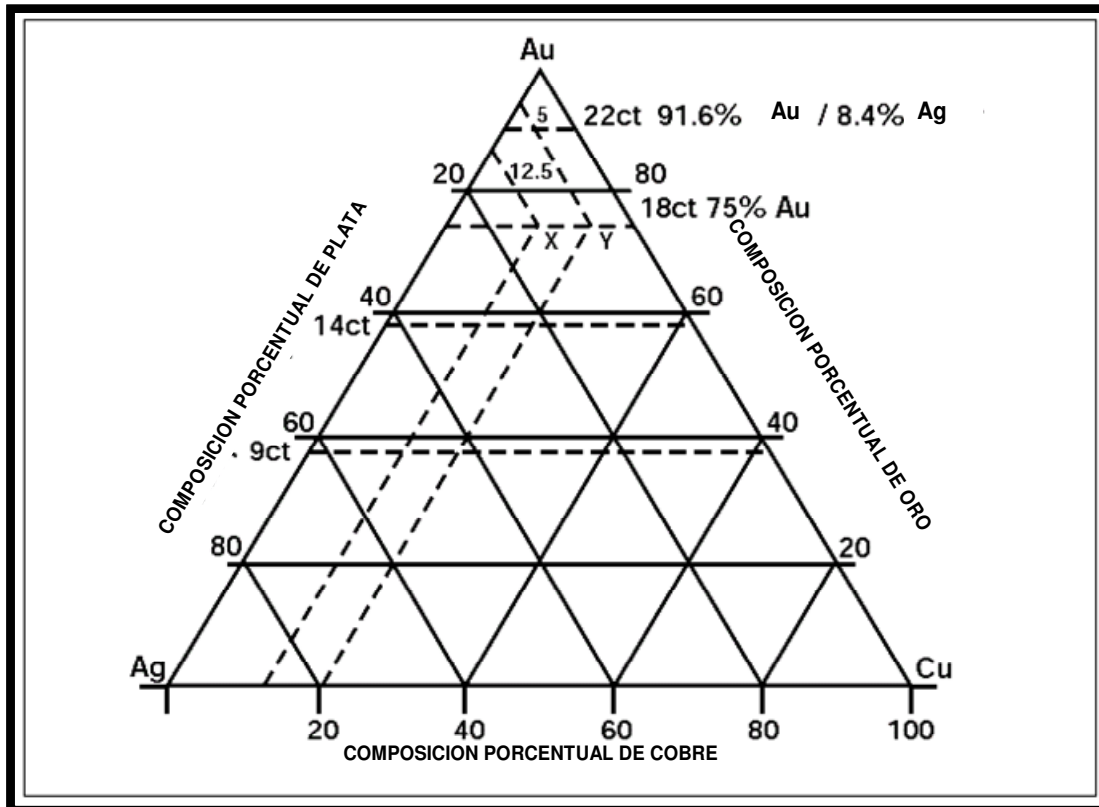


Figure 33. Diagrama de equilibrio ternario para el sistema oro plata y cobre. ⁽³⁴⁾

3.2.2. Composición base. En las esquinas del triángulo se representan los metales 100% en su composición. Los lados de los triángulos dan los ejes de composición para los sistemas binarios. Los puntos de unión de oro y plata dan las composiciones de todas las aleaciones oro plata (Au-Ag).

Similarmente los otros dos lados dan la composición de los sistemas binarios plata cobre (Ag-Cu) y oro cobre (Au-Cu).

Si se sitúa el punto 75% Au-25% Ag a lo largo del lado Au-Ag, representará un oro amarillo verdoso de 18 kilates. Si se sitúa punto para 75% Au - 25% Cu a lo largo del lado Au-Cu, representará un oro rojo de 18 kilates. Uniendo los dos puntos de 18 kilates a través del triángulo representará la aleación ternaria de oro 18 kilates. En la Figura 33 se observa que seleccionando un punto intermedio "X" a lo largo de esta línea dará una composición que contiene cantidades iguales de Ag y Cu con 75% Au, es decir 12.5% de cada uno. Líneas dibujadas en paralelo a través de X al eje de composición de los sistemas binarios, es decir los lados del triángulo, se encontrará los lados a 12.5% Ag, 12.5% Cu y 75% Au.

Similarmente, si queremos determinar con precisión una aleación de 18 kilates conteniendo 5% Ag y 20% Cu las líneas son dibujadas paralelamente a los lados superiores desde los puntos de 20% Cu y 5% Ag para encontrar un punto Y, el cual obviamente se encontrara con la línea de 75% Au. Lo mismo se puede hacer con otras aleaciones.

3.2.3. Diagrama ternario oro plata cobre (Au-Ag-Cu). El eje de temperatura es dibujado verticalmente desde la composición base y se observa que el diagrama no se puede representar de forma bidimensional sino tridimensional como un prisma, como se representa en la Figura 34.

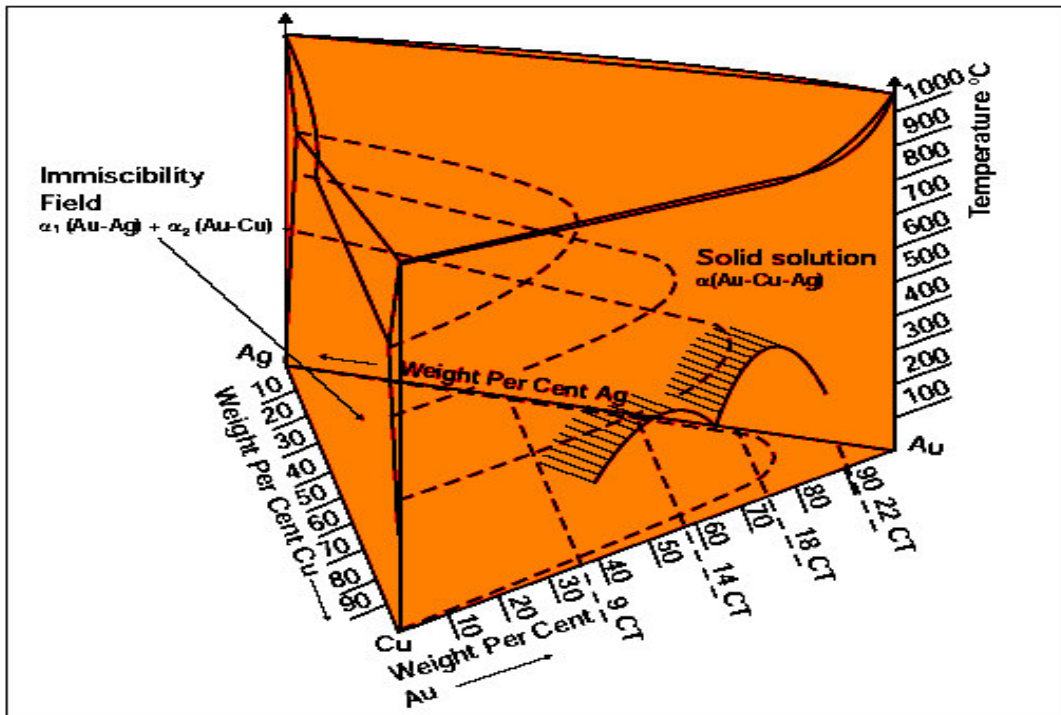


Figura 34. Diagrama de fases ternarios para la aleación Au-Cu-Ag ⁽³⁴⁾.

La influencia del eutéctico binario de Ag-Cu sobre la superficie líquida puede verse claramente como un valle extendiéndose en el triángulo. El campo de las dos fases alfa y beta ($\alpha + \beta$) en el mismo sistema binario se extiende en el prisma para producir un intervalo de miscibilidad limitado por las líneas punteadas. A menor temperatura mayor es la extensión de este campo binario en el prisma. Esto puede ser demostrado convenientemente haciendo una serie de cortes horizontales a diferentes temperaturas, conocidos como secciones isotérmicas, y sobreponiéndolos sobre el mismo diagrama, Figure 35.

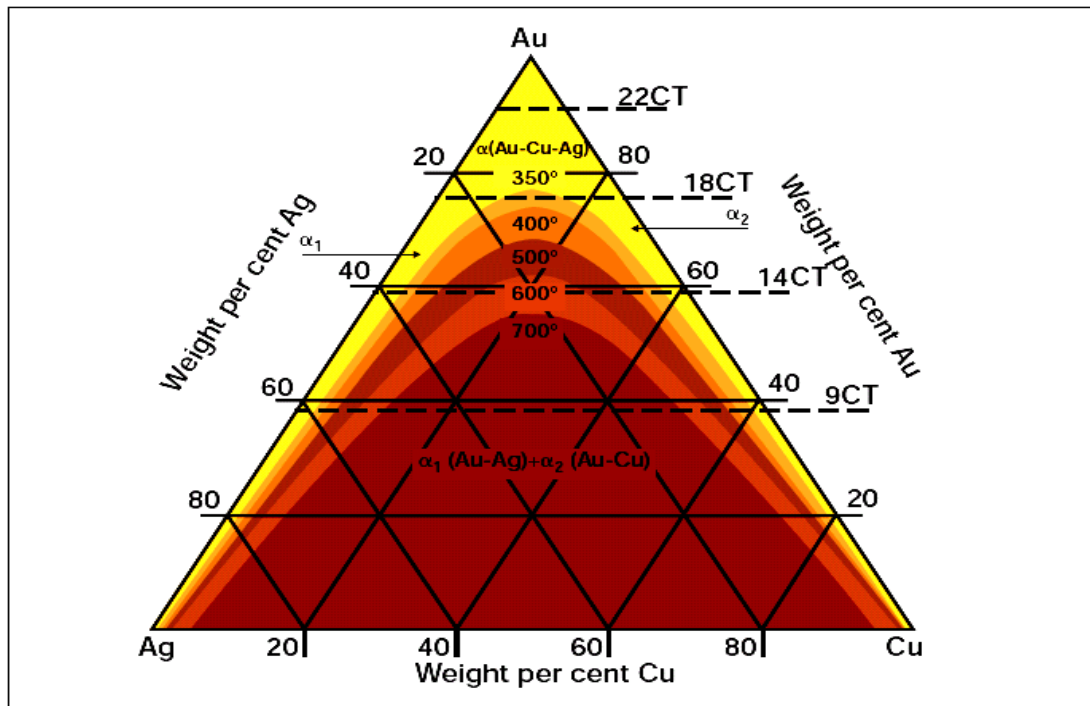


Figura 35. Secciones isotérmicas mostrando la extensión del intervalo de miscibilidad con la temperatura en la aleación Au-Cu-Ag. ⁽³⁴⁾

Se puede ver que toda la aleación de 22 kilates siempre tendrá una sola fase y será una solución sólida α . El intervalo de miscibilidad solo aparece en la línea de composición de 18 kilates a temperaturas por debajo de 350°C mientras en aleaciones de 14,10 y 9 quilates se encuentran dos fases por debajo de 600-700°C excepto composiciones ricas en Ag y ricas en Cu.

La convención usada para entender más fácilmente los niveles del campo de miscibilidad en el sistema Au-Cu-Ag es la siguiente. Cuando el sistema se sitúa en la intersección del campo de una sola fase y el campo de dos fases, como la temperatura está disminuyendo la fase α se separa en α_1 , fase rica en Au-Ag, y α_2 , fase rica en Au-Cu. Se debe tener cuidado en la nomenclatura utilizada, ya que algunas veces estas fases separadas son expresadas como $\alpha_{\text{Au-Ag}}$ y $\alpha_{\text{Au-Cu}}$.

Sin embargo, en el caso actual el intervalo de miscibilidad es más complicado porque las fases ordenadas AuCu y AuCu₃, también se pueden presentar en una pequeña extensión, localizada en el prisma que representa el sistema binario Au-Cu. Esto significa que la fase α_2 se puede transformar ella misma a AuCu II, AuCu I o AuCu₃, dependiendo de la composición. La Figura 36 muestra una versión simplificada del comportamiento del sistema Au-Cu-Ag a 300°C.

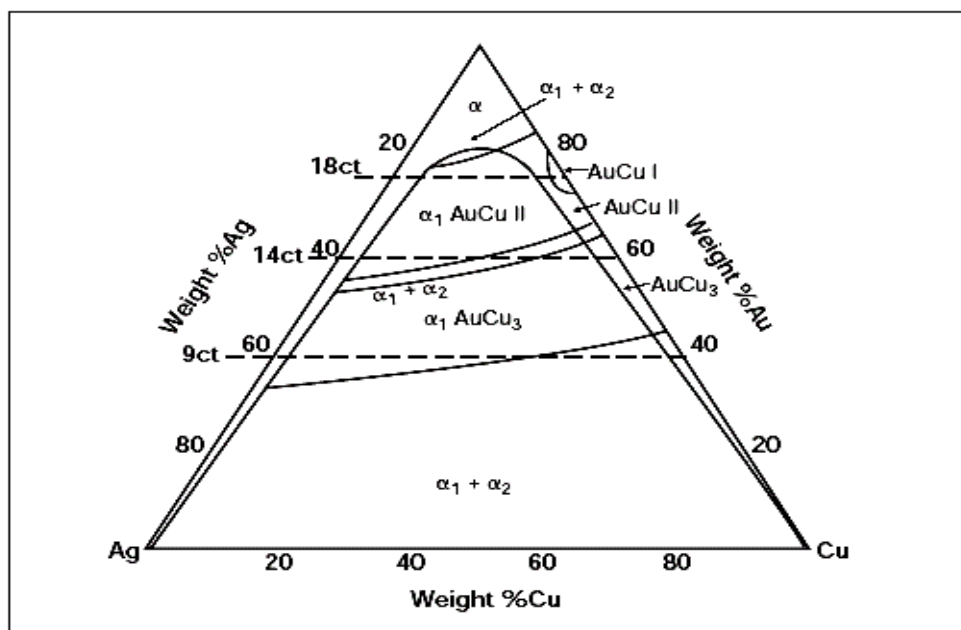


Figura 36. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Au-Cu-Ag a 300°C. ⁽³⁴⁾

Se observa en la Figura 36 que la aleación de oro amarillo verdoso de 18 kilates rica en plata presentara una sola fase de solución sólida α . Cuando el contenido de cobre es incrementado, el consumo de dicho cobre produce que la aleación se convierta a dos fases $\alpha_1 + \text{AuCu II}$ y esta será la estructura del oro amarillo de 18 kilates. A medida que se incrementa el contenido de cobre se incrementara la cantidad de AuCu II y disminuirá la cantidad de α_1 . Eventualmente a altos contenidos de cobre obtendremos oro rojo de 18 kilates y su estructura será AuCu II + AuCu I o AuCu I. En las Figuras 8 y 9

se observan las estructuras típicas del cobre y sus variantes (AuCu_3 y AuCu II). Pequeñas cantidades de oro pueden ser incorporadas en las fases ricas en cobre y plata el cual desarrolla por encima de concentraciones de plata del 15% en analogía con el intervalo de miscibilidad del sistema Ag-Cu . De acuerdo a la relación de los elementos se pueden presentar AuCu y AuCu_3 junto con fases ricas en plata. El AuCu y el AuCu_3 son estables a bajas temperaturas solamente, y a altas temperaturas la formación de las distintas fases AuCu y de las superestructuras es suprimida cuando el contenido de plata excede el 5%. A contenidos de plata menores del 5% y a temperaturas por debajo de los 360°C , la fase tetragonal de AuCu es la más estable. Entre 360 y 385°C la estructura ortorrómbica ocurre y por encima de 385°C la estructura cúbica es formada.

En el sistema ternario Au-Cu-Ag el color de sus aleaciones depende del porcentaje de sus componentes, Aunque en algunas aleaciones comerciales de oro pueden contener otros elementos por ejemplo el Zinc que puede afectar las propiedades mecánicas y el color de la aleación. En la Figura 37 se muestra triángulo de colores de las aleaciones del sistema Au-Ag-Cu .

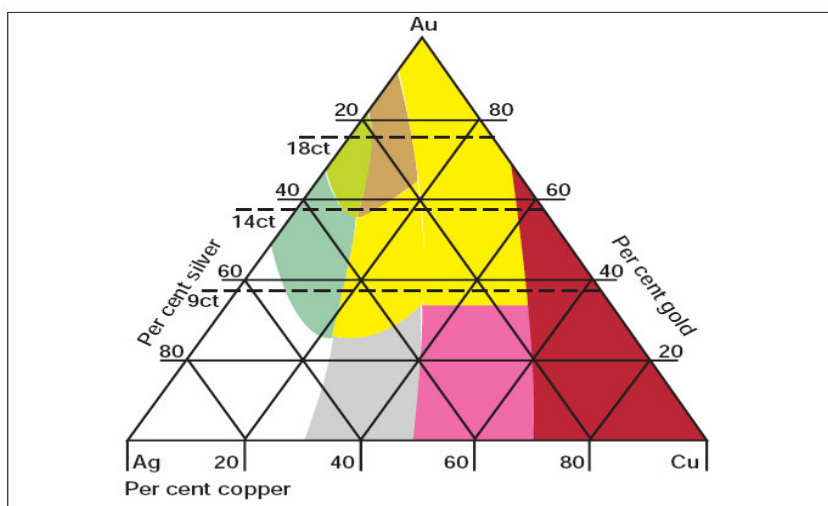


Figura 37. Triángulo de colores del sistema Au-Ag-Cu .⁽³⁴⁾

En la Figura 38 se observan las microestructuras típicas para aleación de oro de 24 kilates y oro de 18 kilates.

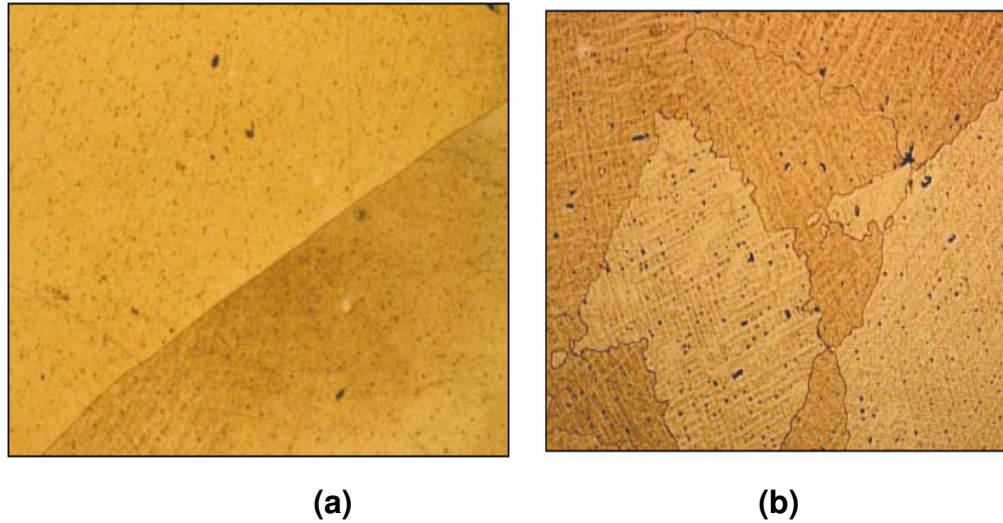


Figura 38. Estructuras típicas (a) oro 24 kilates y (b) oro de 18 kilates. ⁽³⁴⁾

Por ultimo, la densidad de las aleaciones ternarias puede ser representada en forma tridimensional como se muestra en la Figura 39. La densidad puede ser calculada usando la siguiente ecuación (37):

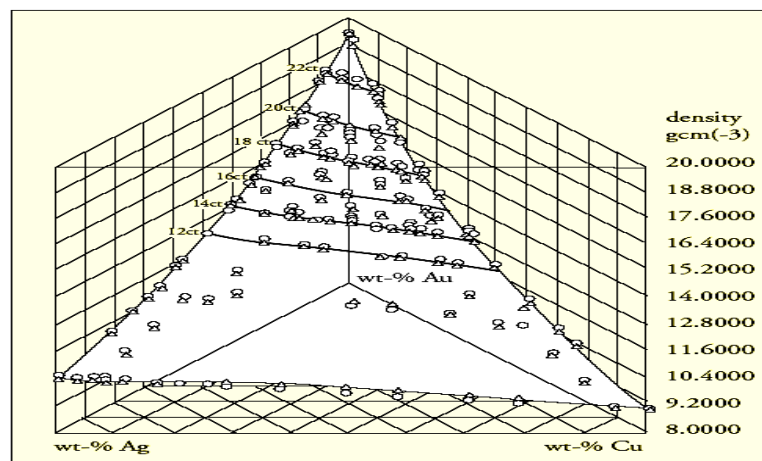


Figura 39 Densidades medidas (o) y calculadas (Δ) para el sistema ternario Au-Cu-Ag según ecuación (37). ⁽³⁴⁾

$$D = 1.004a'D_{Au} + 1.03b'D_{Ag} + 0.096c'D_{Cu} + x - y \quad (37)$$

$$x = 0.35 [\cos (45+0.45a') + \cos (45+0.45b') + \sin (a')] \quad (38)$$

$$y = 0.005 * (a' + b') * \cos (0.9c') + 0.2 * \cos (3.2c') \quad (39)$$

Donde: $a' = \text{Au}\%$; $b' = \text{Ag}\%$; $c' = \text{Cu}\%$

D_{Au} = Densidad del oro, en g/cm^3

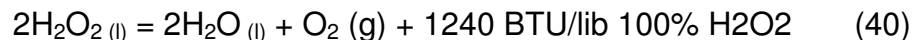
D_{Ag} = Densidad de la plata, en g/cm^3

D_{Cu} = Densidad del cobre, en g/cm^3

3.2. TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE PIEZAS DE JOYERÍA. ^(1, 2,22,)

3.3.1. Termodinámica del peróxido de hidrógeno

3.3.1.1. Estabilidad y descomposición. La descomposición del peróxido de hidrógeno para formar oxígeno y agua con la evolución de calor se expresa con la ecuación (40):



Los grados comerciales de peróxido de hidrógeno son bastante estables, normalmente pierden menos del 1% de concentración por año. A esta velocidad de descomposición, el calor se disipa fácilmente en los alrededores y el peróxido de hidrógeno permanece a temperatura ambiente. Sin embargo, varios factores pueden aumentar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno por unidad de tiempo, misma que

normalmente es lenta. Las consecuencias de un aumento en la velocidad pueden variar desde una deterioración de la concentración del producto en un período de días o semanas, o en un caso extremo, hasta una reacción descontrolada generando grandes cantidades de calor y gas (oxígeno y vapor).

Los factores primarios que deben ser controlados para impedir un aumento en la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno son la temperatura, la contaminación y el pH. La temperatura de la solución de peróxido de hidrógeno es una variable importante ya que la velocidad de descomposición se duplica aproximadamente por cada 10°C de aumento. Dado el calor generado por la descomposición, una reacción autoacelerante puede evolucionar si la transferencia de calor a las inmediaciones es más lenta que la velocidad de generación de calor por unidad de tiempo. Las instalaciones de almacenamiento y tuberías de peróxido de hidrógeno deben estar localizadas lo suficientemente lejos de las fuentes de calor, tales como calderas, líneas de vapor, etc.

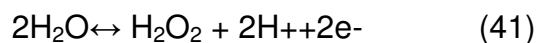
La contaminación de las soluciones de peróxido de hidrógeno es una segunda causa principal de la descomposición acelerada, ya que muchos materiales comunes actúan como catalizadores para la reacción de descomposición. Algunos contaminantes pueden crear una descomposición rápida del peróxido de hidrógeno si están presentes aún en concentraciones tan bajas como de 0.1 partes por millón. La descomposición homogénea se incita por los contaminantes disueltos, tales como álcalis, ácidos fuertes y sales de metales de transición (níquel, cromo, cobre, hierro, etc.). La descomposición homogénea frecuentemente comienza cuando otra sustancia química se coloca equivocadamente en un recipiente de peróxido de hidrógeno (o viceversa), o por el contraflujo del fluido de proceso a través

de un sistema de suministro de peróxido de hidrógeno con un mal diseño o funcionamiento.

La descomposición heterogénea del peróxido de hidrógeno está localizada en la superficie de contaminantes catalíticos sólidos, usualmente metales. El contacto del peróxido de hidrógeno con materiales de construcción impropios (cobre, latón, zinc, acero dulce, etc.) es una causa primaria de la descomposición heterogénea. La introducción accidental de residuos, tales como herramientas, linternas y cosas similares dentro de los recipientes de almacenamiento frecuentemente es causa de la descomposición heterogénea.

La estabilidad inherente del peróxido de hidrógeno también es afectada por el pH. Normalmente, la estabilidad es mejor en la región del pH neutro. La disminución de estabilidad a un pH menor normalmente no es considerable, pero a un pH más alto ésta se deteriora muy rápidamente y el peróxido de hidrógeno alcalino puede ser muy inestable. Por consiguiente, la contaminación del peróxido de hidrógeno ocasionada por ácidos, y particularmente por álcalis, debe evitarse.

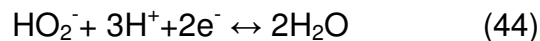
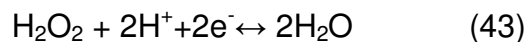
3.3.1.2. Electroquímica de las soluciones de peróxido de hidrógeno. El comportamiento electroquímico de las soluciones de peróxido de hidrógeno, no es tan simple como:



El peróxido de hidrógeno puede actuar, no solamente como un oxidante sino como un agente reductor, acorde a la reacción:



- Reducción con formación de agua.



- Oxidación con formación de oxígeno.

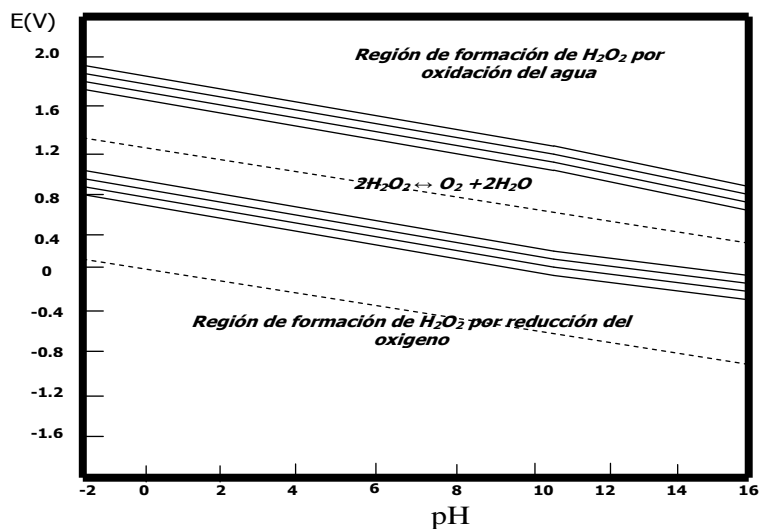
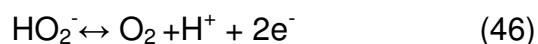
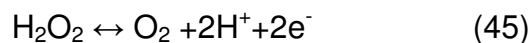
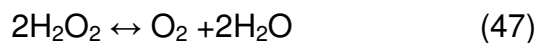
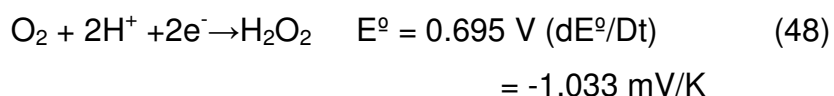


Figura 40. Diagrama Eh-pH para el sistema O₂- H₂O a 25°C

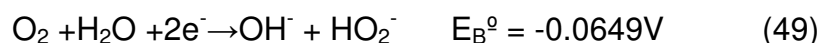
En la Figura 40 se observa la zona de estabilidad en la cual una solución de peróxido de hidrógeno entra en contacto con una superficie metálica, donde el potencial de electrodo se encuentra en la región de la doble inestabilidad, el H₂O₂ puede descomponerse espontáneamente en agua más oxígeno por la reacción:



3.3.1.3. Mezcla Oxígeno – Peróxido. Aunque el peróxido nunca se encuentra en solución durante la oxidación anódica del agua a oxígeno, esto se puede observar durante la reducción catódica del oxígeno a agua. Aparentemente, el peróxido es un compuesto intermedio en el proceso catódico pero no en anódico debido a la gran dificultad encontrada en el rompimiento del enlace doble de O-O. Estos factores son factores contribuyentes a la irreversibilidad del electrodo de O₂. Cuando el oxígeno es reducido en un cátodo metálico, las moléculas de oxígeno son adsorbidas sobre la superficie del electrodo con adsorción disociativa. Si la velocidad de transferencia de electrones es mayor que la velocidad de disociación del O₂ a átomos de O adsorbidos, el peróxido será formado como un intermedio estable y el O₂ será reducido por un proceso de 2 electrones. Sin embargo la velocidad de disociación del O₂ es mayor que la velocidad de transferencia de electrones, el peróxido no será un producto intermedio y el O₂ será reducido por un proceso de 4 electrones. El valor de la energía de formación de Gibbs del H₂O_{2 (aq)}, -134.1KJ/mol. Calculando para la reducción de oxígeno en soluciones ácidas:

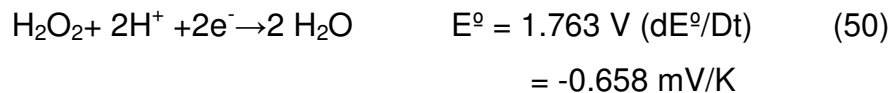


En soluciones alcalinas el valor de $\Delta G^\circ = -67.4 \text{ KJ/mol}$ para el HO₂⁻_(aq).



El peróxido de hidrógeno es un ácido débil con un $\text{p}K = 11.7$ y la segunda constante de ionización es muy pequeña ($16 < \text{p}K < 18$).

3.3.1.4. Mezcla Agua- Peróxido. Calculando los potenciales estándar en la mezcla peróxido- agua e soluciones ácidas.



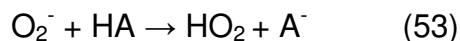
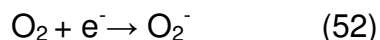
En soluciones alcalinas



Estos potenciales positivos tan altos sitúan al peróxido en el grupo de los mas poderosos agentes oxidantes. No solamente este peróxido es inestable con respecto a la oxidación del agua, pero también a su propia oxidación y reducción en ambas soluciones ácidas y alcalinas.

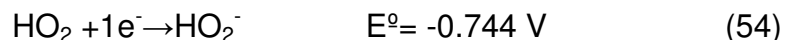
Agentes oxidantes fuertes pueden oxidar el peróxido a O_2 , pero la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ tiene altos potenciales que en muchas instancias las a especies reducidas del agente oxidante son oxidadas nuevamente a su estado original. El resultado de este comportamiento es la descomposición del peróxido a O_2 y H_2O .

3.3.1.5. Ión Superóxido. Cuando el ión superóxido es formado en solución de cualquiera de las dos formas heterogéneamente por catodización un electrodo metálico o homogéneamente por radiolisis o fotolisis de un solución alcalina saturada de oxígeno. Esto puede reaccionar con el solvente para formar un radical peroxil.



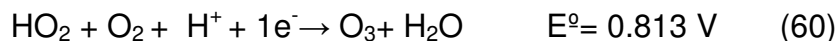
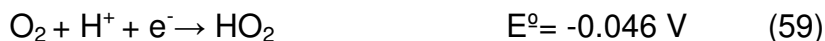
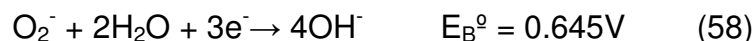
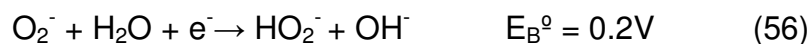
El cual puede ser reducido a un ión peroxil por transferencia de electrones, $\text{HO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$ o reacciona con otro radical como una etapa de cadena rota, $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Para estabilizar el ión O_2^- en solución, el segundo paso puede ser grandemente retardado por cualquiera de los dos por el uso de solventes aproticos o sistemas de sales fundidas o por adición de surfactantes a la solución acuosa. La capa adsorbida porosa de surfactante sobre la superficie del electrodo inhibe fuertemente la reacción entre protones y los radicales aniónicos para minimizar la disponibilidad de protones.

Para la mezcla $\text{O}_2 / \text{O}_2^-$ ($E^\circ = -0.33\text{V}$), de la ionización del radical peroxil ($\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$, $\text{pk} = 4.8$), de la mezcla $\text{O}_2 / \text{HO}_2^-$ ($E_B^\circ = -0.0649\text{V}$), y la ionización del agua ($\text{pk} = 13.995$), el ΔG° de la reacción $\text{HO}_2 / \text{HO}_2^-$ da:

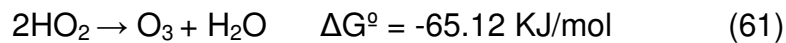


Desde estos datos, el ΔG° para el radical HO_2 en solución es 4.44KJ/mol .

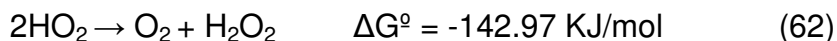
Los potenciales estándar de un número de otras mezclas que envuelven los radicales HO_2 y O_2^- .



En soluciones ácidas, el radical perhidroxil no es solamente inestable con respecto a la descomposición del ozono.



Pero también con respecto a la descomposición a oxígeno



Sin embargo, en soluciones alcalinas, el ión O_2^- es mucho más estable:



Estos resultados indican que la descomposición del radical HO_2 o el ion O_2^- sigue un camino a peróxido y O_2 en lugar de ozono.

3.3.2. Termodinámica del cianuro. Sales simples de cianuro, tales como cianuros de sodio, potasio y calcio, disueltos e ionizados en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre:

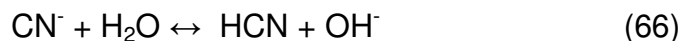


La solubilidad y el contenido de cianuro relativo de las diferentes sales de cianuro son dados en la Tabla 12. Todas las tres sales han estado efectivamente en una escala comercial como fuentes de cianuro para la lixiviación. Los cianuros de sodio y potasio son más fácilmente solubles que el cianuro de calcio y están generalmente disponibles en forma pura, el cual es una ventaja para manejar y distribuir los reactivos en los sistemas de lixiviación. El cianuro de sodio está también extensamente disponible en solución en algunas regiones del mundo, el cual evita la necesidad de disolver el reactivo reduciendo los requerimientos en los procesos.

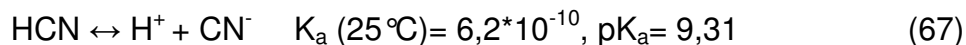
Tabla 12. Propiedades de compuestos simples de cianuro. ⁽²⁾

COMPONENTE	CIANURO DISPONIBLE	SOLUBILIDAD EN AGUA A 25°C (g/100cm ³)
NaCN	53.1	48
KCN	40	50
Ca(CN) ₂	56.5	DESCOMPUESTO

Los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidroxilo (OH⁻), con un correspondiente incremento en el pH:



El cianuro de hidrógeno es un ácido débil el cual se disocia incompletamente en agua:



En la Figura 41 se muestra la extensión de esta reacción en equilibrio como una función del pH.

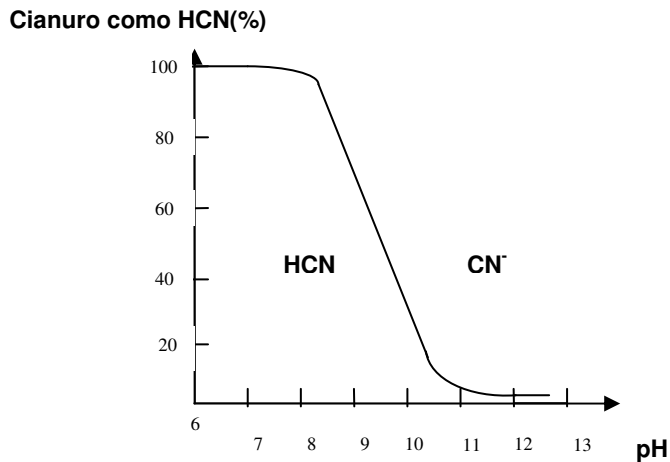


Figura 41. Formación de cianuro de hidrógeno y cianuro en soluciones acuosas como una función del pH ⁽²⁾.

Tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre pueden ser oxidados a cianato en la presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas, como se ilustra en el diagrama Eh-pH para el sistema CN-H₂O, dado en la Figura 42:



Estas reacciones son indeseables durante la lixiviación ya que reducen la concentración de cianuro libre y las especies de cianuro formadas no disuelven los metales básicos.

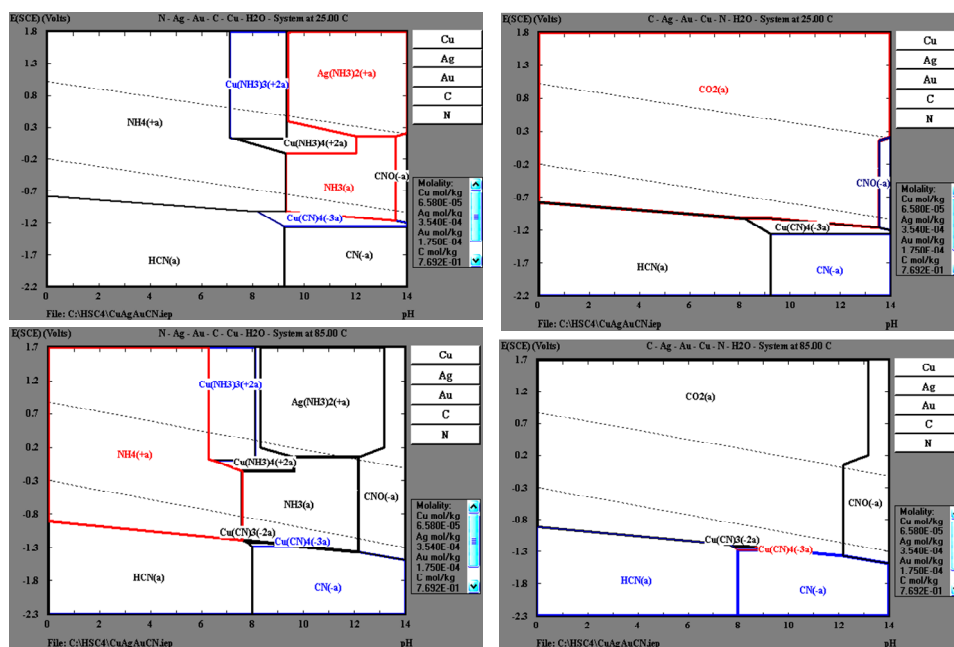


Figura 42. Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H₂O a 25 y 85 °C (20).

En la Figura 42 se observan los diagramas para el sistema CN-H₂O a 25°C y 85°C en donde se pueden observar como la temperatura juega un papel muy importante ya que la zona de estabilidad del cianuro libre al aumentar la

temperatura pasa del intervalo de pH de 9.2 -14 a un intervalo de pH de 8- 14 favoreciendo el proceso. Además, se observa la presencia del amoniacó en el rango de pH en estudio este compuesto se presenta al hidrolizarse el cianuro proceso que ocurre muy lentamente.

4. DETERMINACIÓN DEL BRILLO DE LAS PIEZAS SOMETIDAS AL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO.

Para la construcción del equipo se utilizaron las normas técnicas basadas en la reflexión de la luz. Las normas utilizadas para el diseño y construcción del equipo de brillo son: ASTM D523, ASTM D4039, ASTM E430,

4.1. Diseño del equipo de brillo. ^(31, 32,33)

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 ángulo fijo de incidencia de 20° , y las direcciones del ángulo de reflexión de la probeta se registra mediante una escala de ángulos. Un diagrama óptico del equipo de medición de brillo se presenta en la Figura 43.

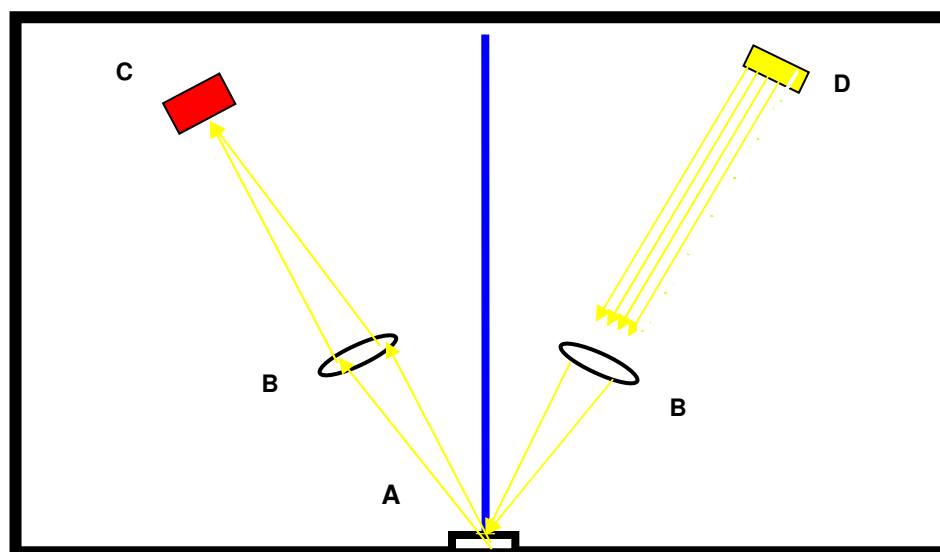


Figura 43. Diagrama óptico del equipo de medición de brillo.

A: Porta probetas.

B: Lentes colimadores.

C: Sensor luxómetro

D: Fuente de luz halógena

- Condiciones Geométricas: Angulo de incidencia 20° y ángulo de recolección del haz reflejado 20°
- Condiciones Espectrales: Las longitudes de onda de la radiación empleada se encuentran en el rango del espectro electromagnético que pertenece al visible, con el fin de dar los resultados de acuerdo a los estándares internacionales.
- Polarización: El flujo incidente no está polarizado y el receptor será insensible al estado de polarización del flujo luminoso reflejado.

Cuando se realizan mediciones de brillo se debe registrar la siguiente información:

- El brillo especular a 20° .
- La intensidad del haz de luz reflejado.
- Identificación de la escala brillo con sus valores asignados.

La identificación de cualquier espécimen cuyo valor en cualquier medida difiere por más de 3.0 en las lecturas individuales del promedio informado.

4.2. Construcción del equipo de brillo.

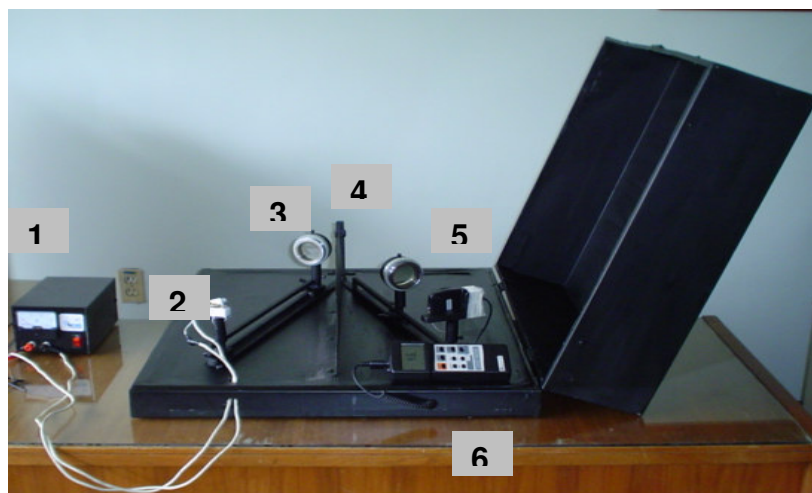


Figura 44. Equipo de medición de brillo

El equipo de medición de brillo se observa en la Figura 44 y consta esencialmente de las siguientes partes como con:

1. Fuente de voltaje.
2. Fuente de luz halógena
3. Lente emisor.
4. Probeta
5. Lente receptor.
6. Luxómetro.

Para la medición del brillo en las probetas, se estableció una escala utilizando piezas de joyería pulidas químicamente por los artesanos joyeros de la ciudad, 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. Esta escala será la base para la estandarización del proceso de pulimento químico.

4.3. ESCALA DE MEDICIÓN DEL BRILLO

La escala que sirve como patrón de medida en el equipo de medición de brillo, será construida con piezas de joyería previamente pulidas químicamente por varios artesanos joyeros, los cuales entregaran el mejor brillo según su concepto y su experiencia. A estas piezas se les medirá el nivel de luz reflejada en el equipo y se tomará como indicador de los grados de brillo obtenidos.

4.3.1. Indicadores de calidad de brillo. Para la interpretación de la información generada por el equipo medidor de brillo se plantea la utilización de descriptores de calidad, con el fin de caracterizar el brillo medido a las probetas y que responda al rango de medición del luxómetro (de 0 a 2000 luxes). Estos descriptores se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Descriptores de calidad del brillo.

Calidad	Rango (Luxes)
Excelente	> 2000
Muy bueno	1700-2000
Bueno	1400-1700
Regular	1000-1400
Malo	0 – 1000

Para la medición del grado de luz reflejada (Brillo) se recomienda el siguiente procedimiento:

1. Montar una probeta con ayuda de pinzas.
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 (ángulos de incidencia 20° y reflexión 10°).
3. Cerrar el equipo, luego encender el luxómetro y calibrarlo con el botón zero.
4. Encender la fuente de luz.
5. Tomar el valor en luxes, cuando este valor deje de fluctuar.
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°).

5. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO ⁽²⁷⁾

Para el desarrollo de esta etapa se desarrollaron técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría de disco rotatorio y polarización anódica y catódica potenciodinámica y potencioestática.

5.1. POLARIZACIÓN ANÓDICA Y CATÓDICA POTENCIODINÁMICA Y POTENCIOESTÁTICA.

Con estas técnicas se evaluó el comportamiento anódico de las aleaciones en estudio en soluciones de cianuro desaireadas y el comportamiento catódico del peróxido de hidrógeno al entrar en contacto con las diferentes superficies metálicas estudiadas.

5.1.1. Comportamiento Anódico. Se estudió la disolución de las aleaciones de oro de 24 kilates, oro de 18 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico en soluciones de cianuro desaireadas a temperaturas de 25 ° C y 85 ° C a 0 y 450 rpm. La velocidad de barrido fue de 5 mv/s y el rango de barrido fue de -1000 a 1000 mV en la dirección anódica. La Tabla 14 resume las condiciones experimentales de este estudio.

Tabla 14. Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento anódico.

Metales	Oro 24	Oro 18	plata	cobre
[NaCN]	5g/L 12g/L 30g/L	5g/L 12g/L 30g/L	5g/L 12g/L 30g/L	5g/L 12g/L 30g/L
Temperatura	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C
Aireación	No	No	No	No
Agitación	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm

5.1.1.1. Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de disolución de cada aleación, utilizando diferentes concentraciones de cianuro a 0 y 450 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación en el comportamiento anódico de las aleaciones en estudio. Además, se analizó la influencia de la agitación en la disolución de los metales variando la temperatura con el propósito de analizar su influencia en el mecanismo controlante del proceso.

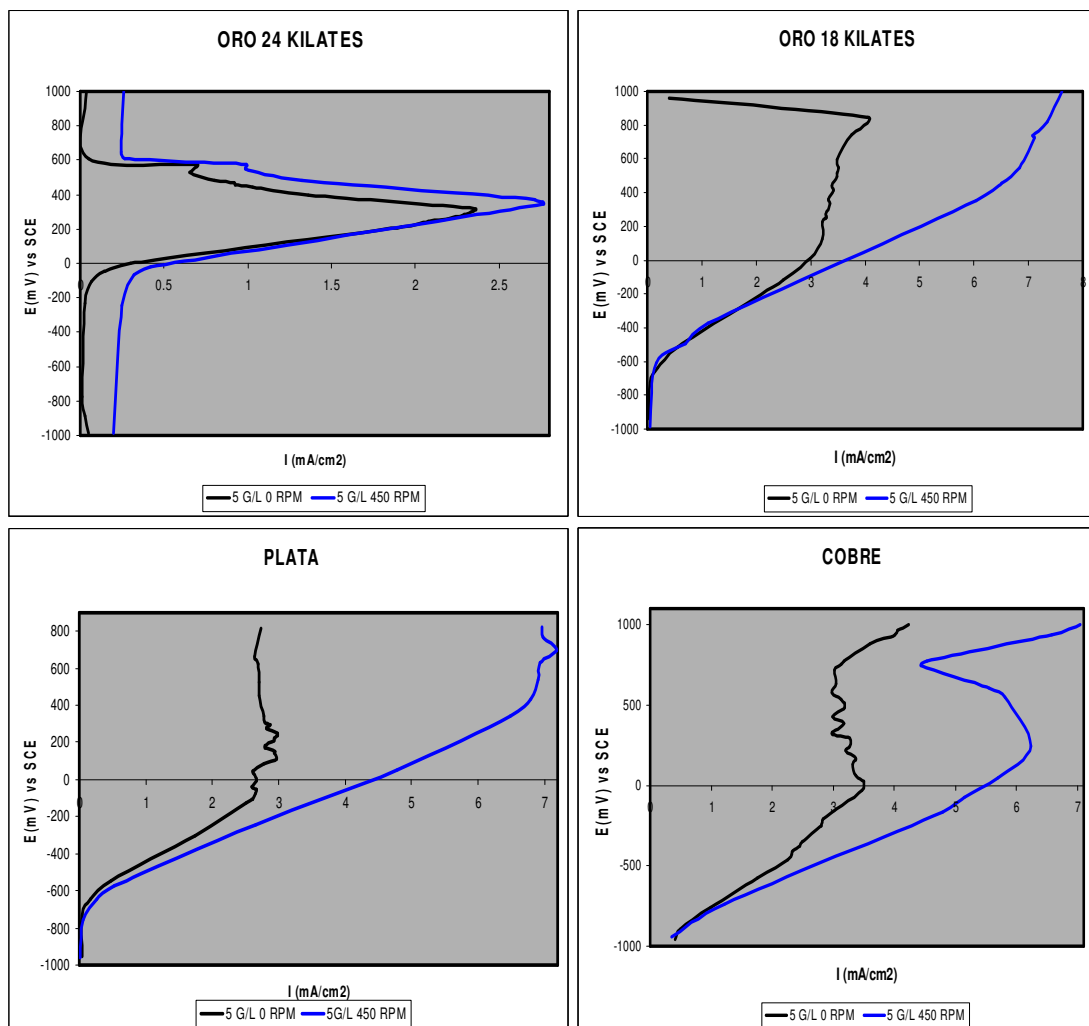


Figura 45. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del oro 24, oro 18, plata y cobre electrolítico en soluciones de cianuro 5 g/L a 25°C.

En la Figura 45 se observa que la agitación presentó una influencia no muy marcada a temperatura ambiente, para las diferentes aleaciones estudiadas. Aunque, en el oro de 18, plata y cobre se observa un ligero aumento en la

densidad de corriente, que representa un aumento en la cinética del proceso. Este comportamiento es consistente con lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de oxidación de metales a temperatura ambiente es controlado por la reacción química entre el agente complejante y la superficie metálica. (24,26)

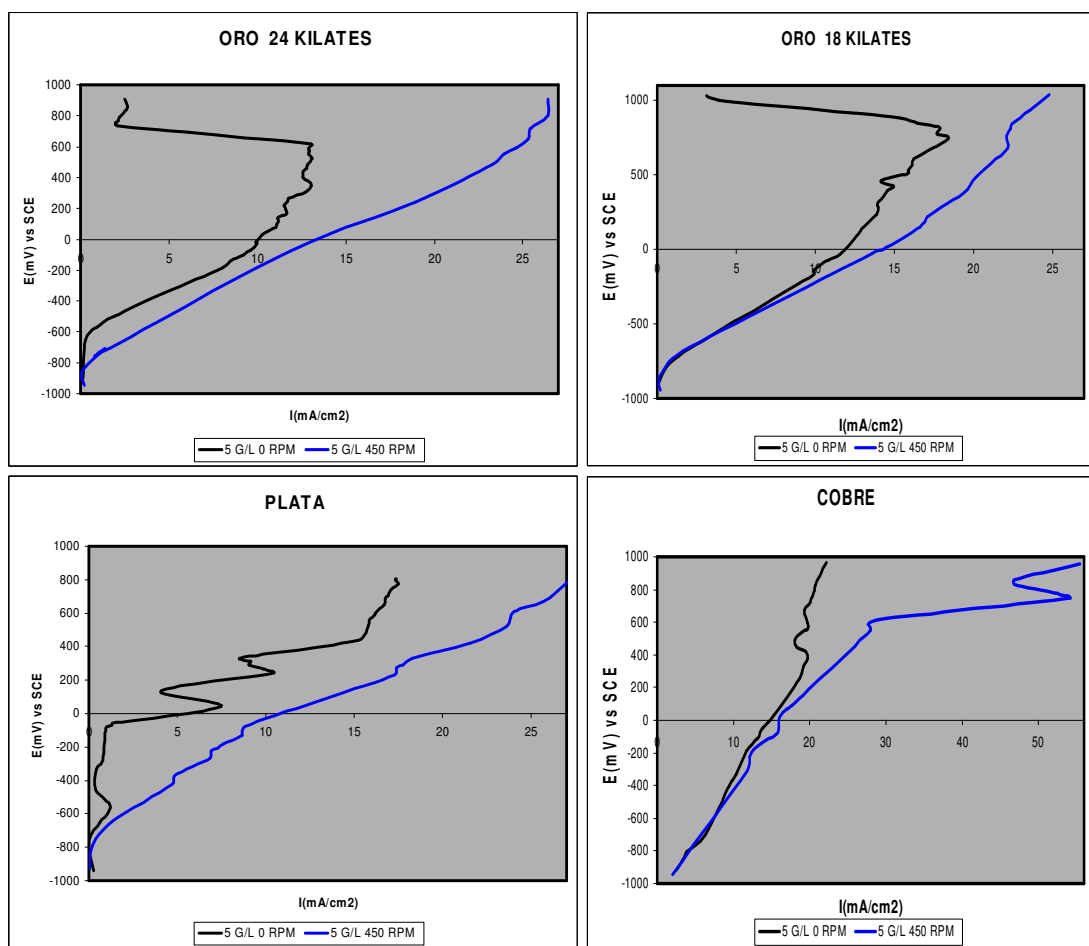


Figura 46. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del oro 24, oro 18, plata y cobre electrolítico en soluciones de cianuro 5 g/L a 85°C .

En la Figura 46 se observa que la agitación presentó una gran influencia a altas temperaturas para las diferentes aleaciones estudiadas. Se presentó un aumento significativo en la densidad de corriente al realizar el proceso a 450 rpm en comparación al proceso a 0 rpm. Este comportamiento es consistente a lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de oxidación de

metales a altas temperaturas es controlado por procesos difusivos que son favorecidos con la agitación del sistema. (24,26)

5.1.1.2. Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de disolución a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso de disolución de metales.

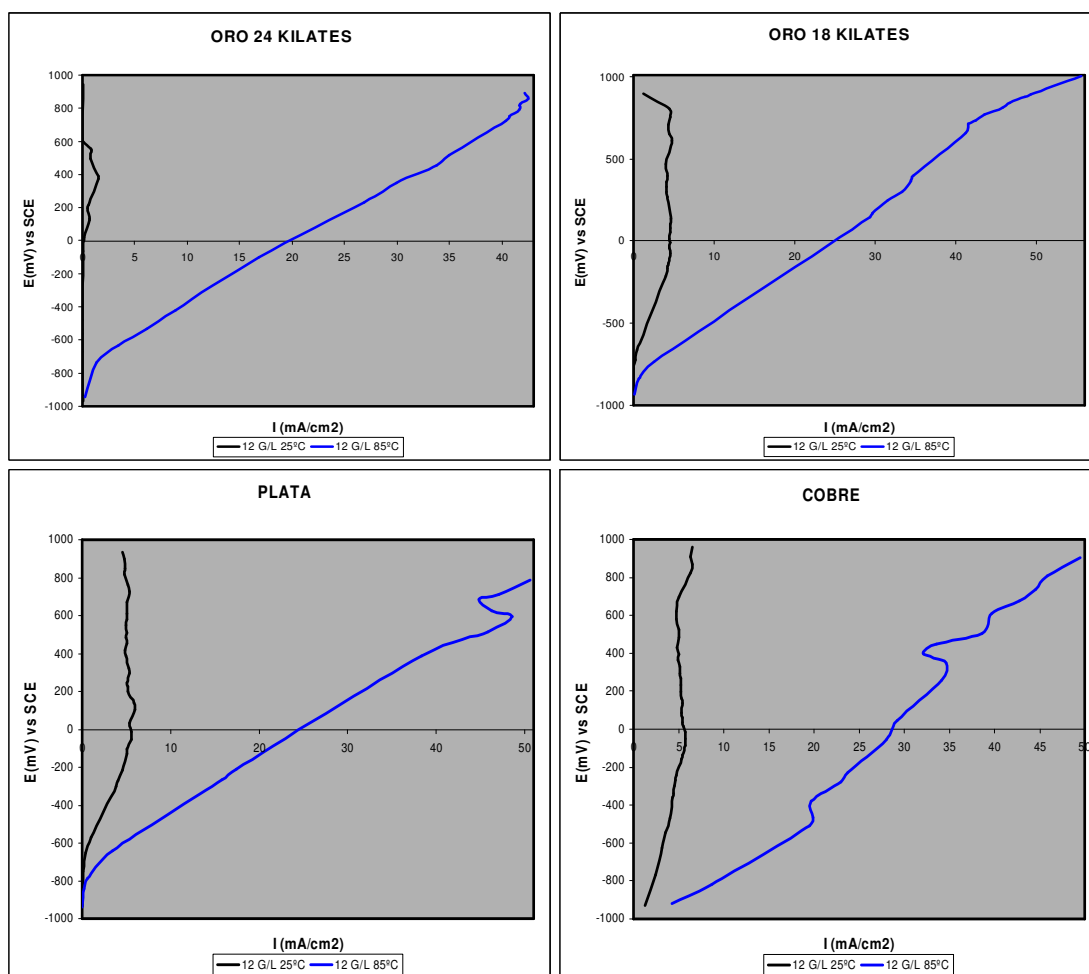


Figura 47. Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica del oro 24, oro 18, plata y cobre electrolítico en soluciones de cianuro 12 g/L a 25 y 85°C 0 rpm.

En la Figura 47 se observa la gran influencia que tuvo la temperatura sobre la disolución de metales en soluciones de cianuro. Se presentó un aumento significativo en la densidad de corriente al realizar el proceso a 85°C

comparado con el proceso a temperatura ambiente Este comportamiento es consistente con lo encontrado en la literatura debido a que a altas temperaturas hay mayor movilidad molecular favoreciendo con esto la disolución de capas pasivas que pueden estar entorpeciendo el proceso de disolución.

5.1.1.3. Efecto de la concentración de cianuro. Se realizaron pruebas para cada aleación, variando la concentración de cianuro en solución, se trabajaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de NaCN grado analítico con el fin de evaluar la influencia de la concentración de cianuro libre sobre la cinética del proceso de disolución de cada aleación en soluciones de cianuro.

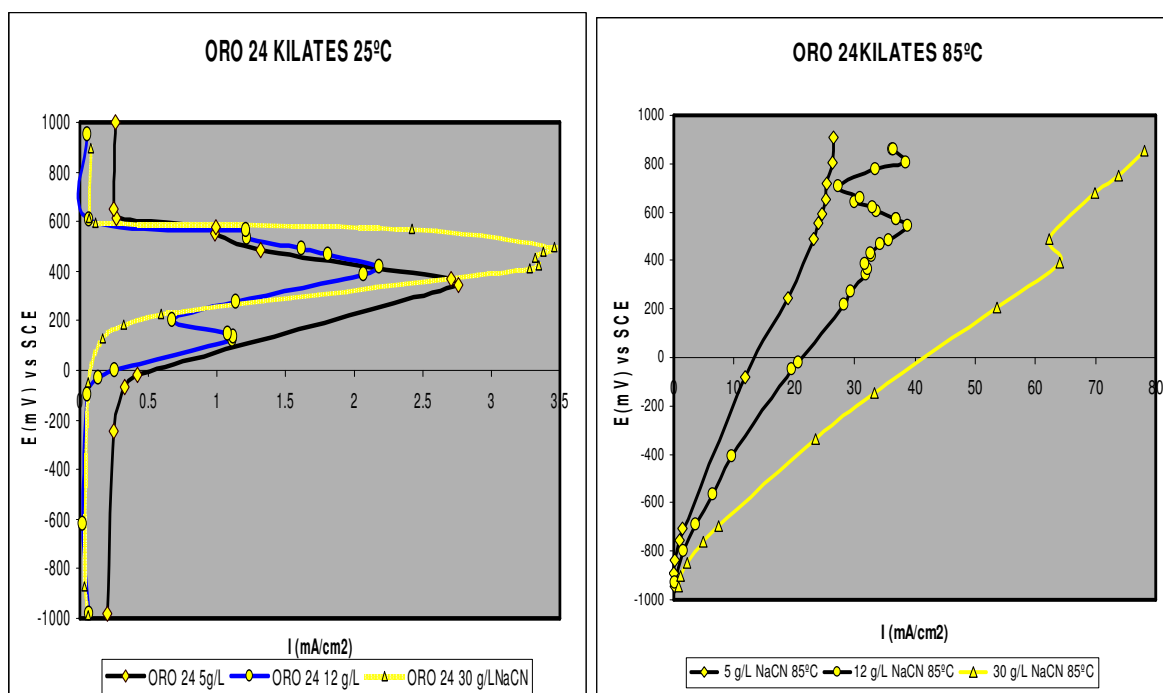


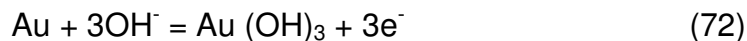
Figura 48. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del oro 24 a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.

En la Figura 48 se observa el comportamiento anódico del oro de 24 quilates, a temperatura ambiente dentro del rango de potencial entre -300 y 600 mV, donde se distingue el comportamiento típico del oro en soluciones de

cianuro. Se presentaron tres picos de corriente a temperatura ambiente, aunque son más marcados a concentraciones de 12 g/L, en donde se presentaron los picos de corriente debido a la formación del $\text{Au}(\text{OHCN})_{\text{ads}}$ (138mV) el segundo pico de corriente se debe a la formación de $[\text{Au}(\text{OHCN})_3]_{\text{ads}}$ según la reacción:



El tercer pico de corriente se debe a la formación de una capa de hidróxido sobre la superficie del oro acorde a la reacción: (24,26)



A temperatura de 85°C se observa como los picos de corriente desaparecen debido a la mayor movilidad de las partículas y a la inestabilidad de las capas pasivas. Debido a esto se aumenta la cinética del proceso de disolución de metales.

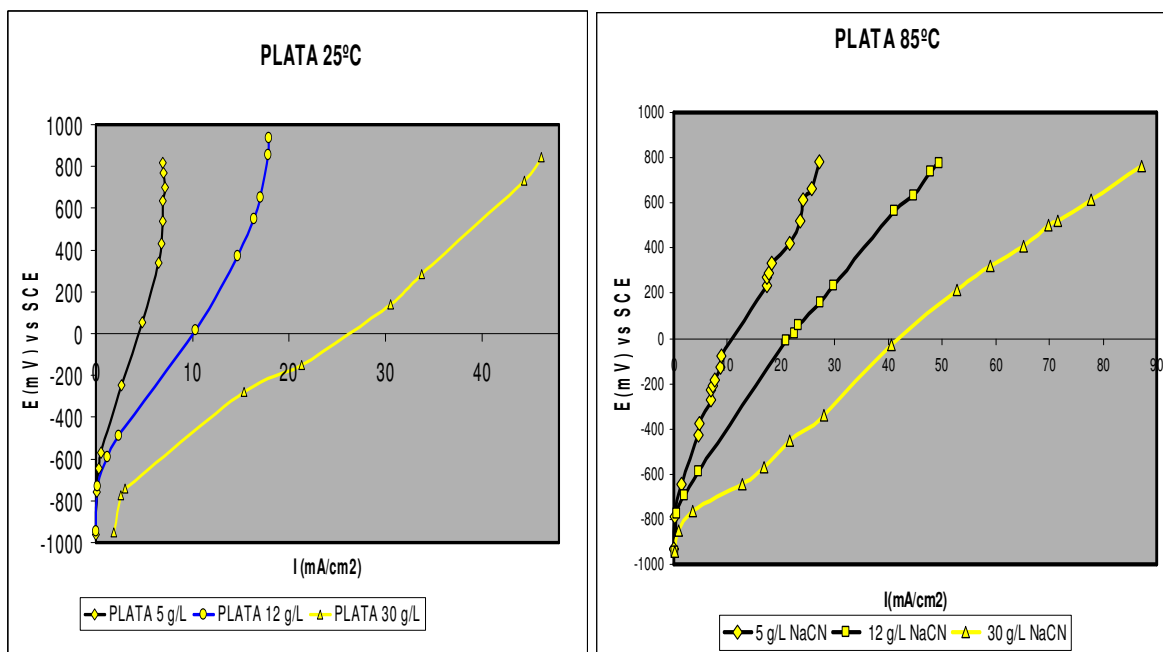


Figura 49. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica de la plata a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.

En la Figura 49 se observa que la disolución anódica de la plata inicialmente se incrementó con el incremento del sobrepotencial y después permaneció casi constante, exhibiendo una corriente límite. Su comportamiento es diferente al del oro, no hay picos de corriente en el rango de potencial estudiado. La densidad de corriente límite se incrementó con el incremento de la concentración de cianuro tanto a temperatura ambiente como a 85°C.

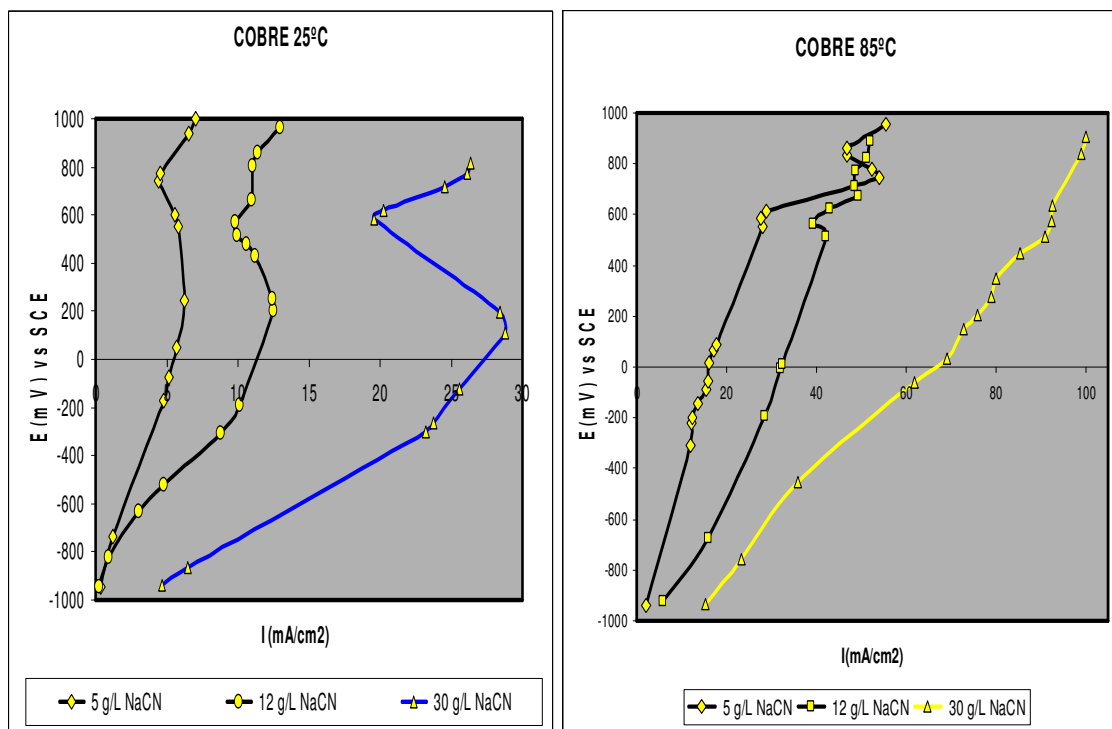
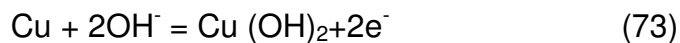


Figura 50. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del cobre a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.

En la Figura 50 se muestran las curvas de difusión típicas. Las densidades de corriente se incrementaron con el incremento del sobrepotencial hasta cierto punto, dependiendo de la concentración de cianuro, y luego se formó una meseta en la densidad de corriente límite. Un pequeño pico aparece en el rango de potencial de 200-250 mV el cual se cree corresponde a la reacción:



La posición del pico se encuentra más hacia el lado anódico debido a la influencia de la agitación que favorece la disolución de cobre tanto a 25°C como a 85°C. También, podría cambiar la posición del pico de densidad de corriente hacia el lado catódico debido a la reacción entre el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y el CN^- produciendo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$. Se debería aclarar que para el cobre puro, cuando el potencial aplicado fue más anódico que 100 mV, la densidad de corriente se incrementa bruscamente, el cual corresponde al potencial de la reacción: (24,26)



Por lo tanto se recomienda limitar el análisis al rango de potencial de -1000 a 200 mV.

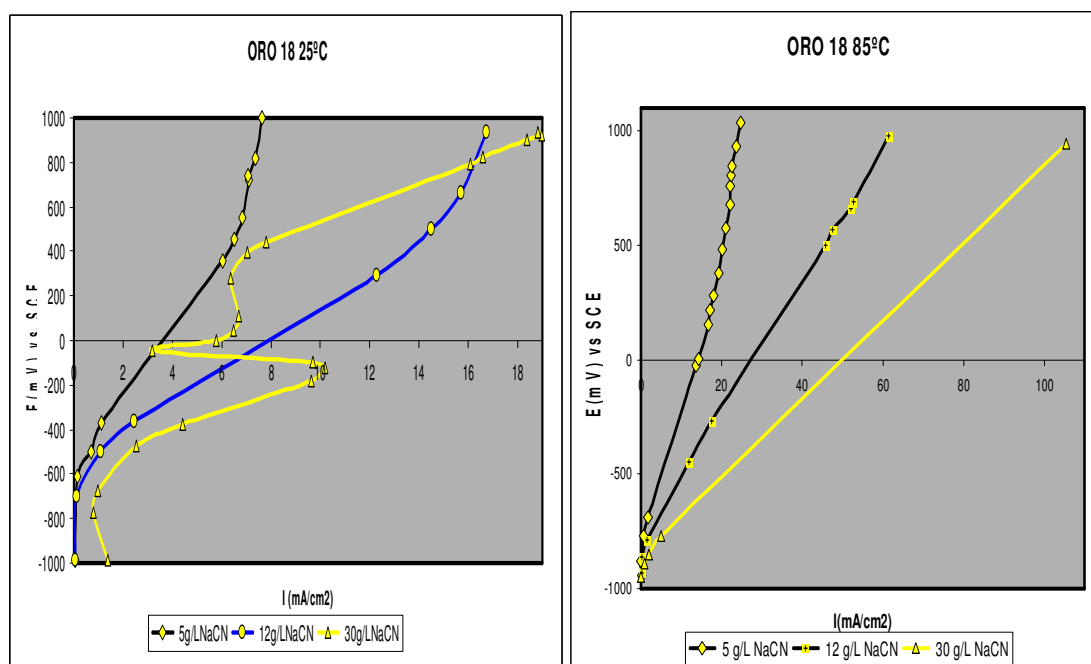


Figura 51. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del oro 18 a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.

La aleación de oro de 18 kilates no se comportó de la misma forma que el oro, cobre y plata puros, pero hay alguna similitud entre ellos. La aleación de

oro de 18 kilates presentó una estructura del tipo AuCu y como se observa en la Figura 51, sus curvas de potencial corriente fueron dependientes de la concentración de cianuro, aunque a temperatura ambiente, a altas concentraciones de cianuro, presentó un comportamiento similar al del oro con la formación de picos de densidad de corriente a potenciales en el rango de -150 – 150 mV. A bajas concentraciones de cianuro la densidad de corriente se incrementó con el aumento del potencial anódico hasta 300 mV donde luego se alcanza una meseta de corriente limite desde 400 - 1000mV. El comportamiento a 85°C es muy similar al comportamiento tanto para el oro, plata y cobre puros ya que a altas temperaturas se inhibe la formación de capas pasivas.

5.1.2. Comportamiento catódico.

Se estudió la reducción del peróxido de hidrógeno sobre las aleaciones de oro de 24 kilates, oro de 18 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico en soluciones acuosas libres de cianuro con concentración de H_2O_2 de 0.95 y 5M aireadas y desaireadas a temperaturas de 25 y 85 ° C a 0 y 450 rpm. La velocidad de barrido fue de 5 mV/s y el rango de barrido fue 0 a -1000 mV en la dirección catódica. La Tabla 15 resume las condiciones experimentales de este estudio.

Tabla 15. Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento catódico.

METALES	ORO DE 24	ORO DE 18	PLATA	COBRE
[H ₂ O ₂]	0.95M 5M	0.95M 5M	0.95M 5M	0.95M 5M
TEMPERATURA	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C	25°C 85°C
AGITACIÓN	0 rpm 450 rpm	0 rpm 450 rpm	0 rpm 450 rpm	0 rpm 450 rpm
AIREACIÓN	SI NO	SI NO	SI NO	SI NO

Las condiciones de desaireación se obtuvieron inyectando nitrógeno grado analítico a la solución, con el fin de minimizar el oxígeno disuelto y analizar el comportamiento catódico del peróxido de hidrógeno. Además, se estudio el comportamiento catódico en soluciones aireadas en presencia de peróxido de hidrógeno con el fin de evaluar el aporte del oxígeno en la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 .

5.1.2.1. Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre de cada aleación, utilizando diferentes concentraciones de cianuro a 0 y 450 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación en el comportamiento catódico del H_2O_2 sobre las aleaciones en estudio. Además, se analizó la influencia de la agitación en la reducción del peróxido de hidrógeno variando la temperatura con el propósito de evaluar su influencia en el mecanismo controlante del proceso.

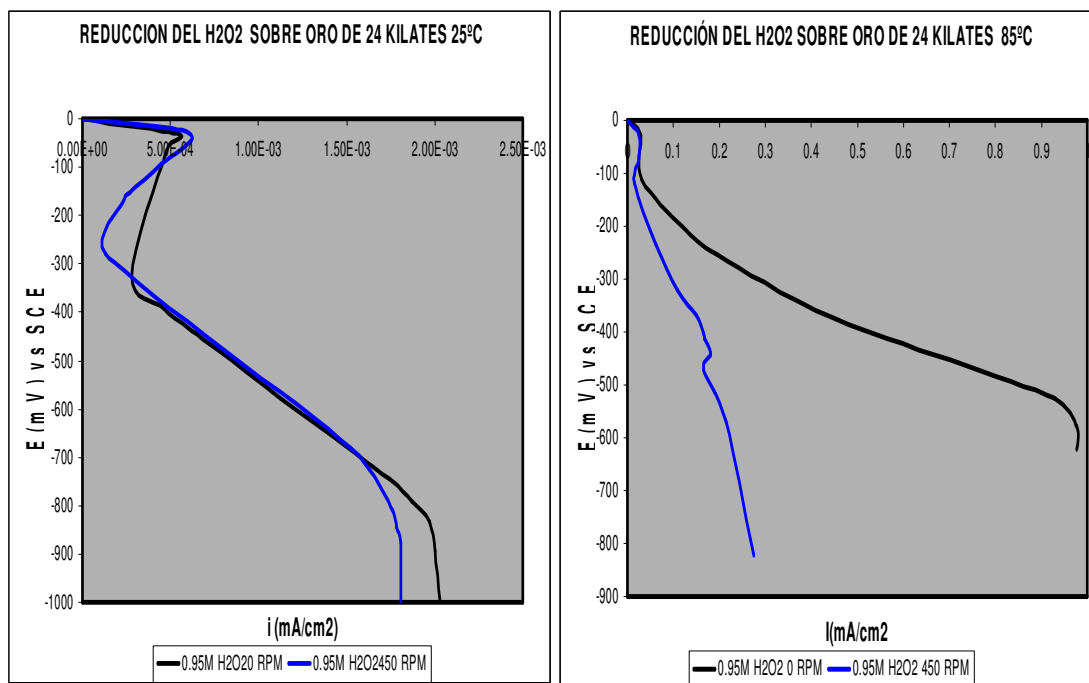


Figura 52. Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro de 24 kilates a 25 y 85°C.

Se muestra claramente que la reducción del peróxido de hidrógeno y del oxígeno es un proceso electroquímico complejo debido a la naturaleza del material del electrodo. En la Figura 52 se observa que la agitación no muestra a temperatura ambiente una marcada influencia sobre la apariencia de la curva de reducción del peróxido de hidrógeno. Se observa que la reducción del peróxido de hidrógeno se da en un proceso de 3 etapas. A potenciales entre 0 y -300 mV se presenta la formación del ión peróxido acorde a la reacción: ^(24,26)



Posteriormente, el ión peróxido es reducido para la formación de agua u oxidado para la formación de oxígeno, según, si el potencial del electrodo se sitúa en la zona de doble inestabilidad del peróxido de hidrógeno. Posteriormente, se observa cómo se produce una pequeña reducción del oxígeno formado de la descomposición del peróxido de hidrógeno a altas temperaturas.

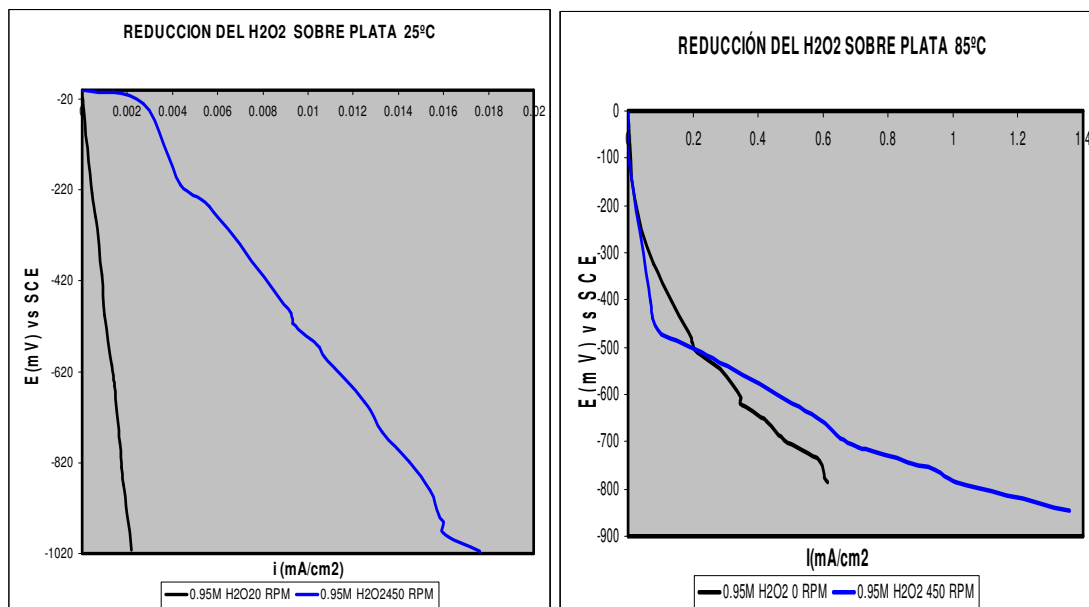


Figura 53. Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre plata 1000 milésimas a 25 y 85°C.

En la Figura 53 se observa el comportamiento complejo de reducción del peróxido de hidrógeno sobre un electrodo de plata 1000 milésimas. Las curvas no son ondas simples que representan una transferencia directa de 4 electrones a temperatura ambiente. A potenciales en el rango de -200 mV presenta un mecanismo de reducción diferente que a potenciales superiores de -300 mV. Un camino de reducción incluye una transferencia de 2 electrones que puede coexistir con un camino de 4 electrones. La reducción del peróxido de hidrógeno sobre el electrodo de plata no muestra la curva típica de formación de HO_2^- a potenciales entre 0 y -100 mV. Se observa como la agitación presentó una mayor influencia en la reducción del H_2O_2 aumentando ligeramente la densidad de corriente en todo el intervalo de estudio, aunque el aumento no fue significativo.

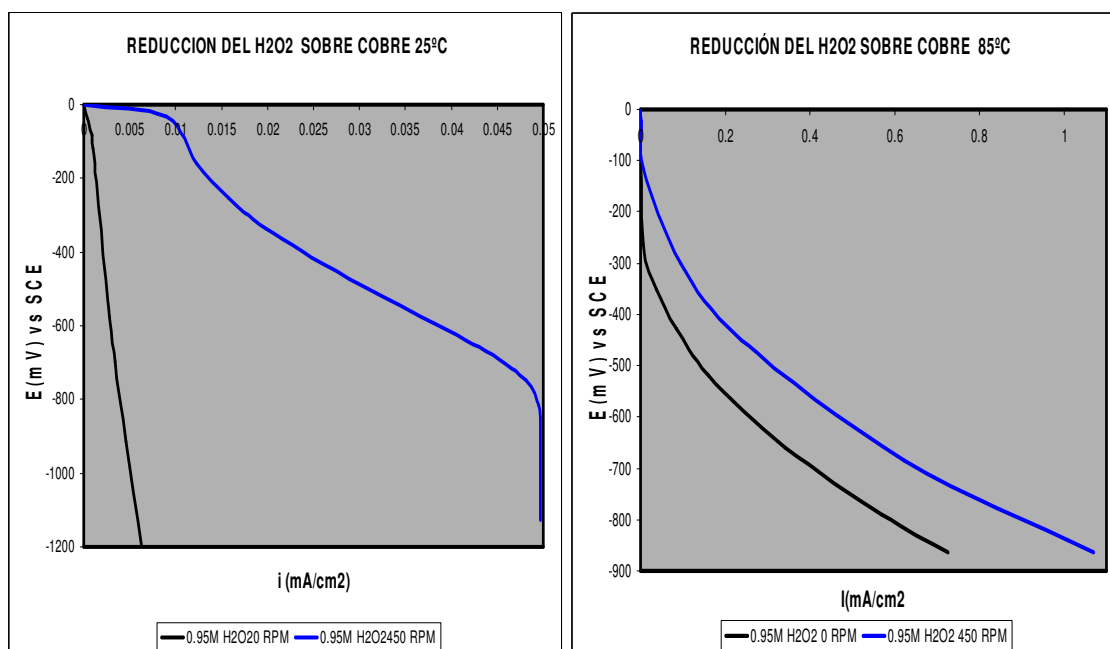


Figura 54. Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre cobre electrolítico a 25 y 85°C.

En la Figura 54 se observa un comportamiento muy similar al obtenido en la reducción del peróxido de hidrógeno sobre el electrodo de plata (Figura 53),

aunque se observa a 450 rpm que a potenciales por encima de -800 mV se presentó una tendencia a formar una corriente límite que esta limitada por la evolución del hidrógeno.

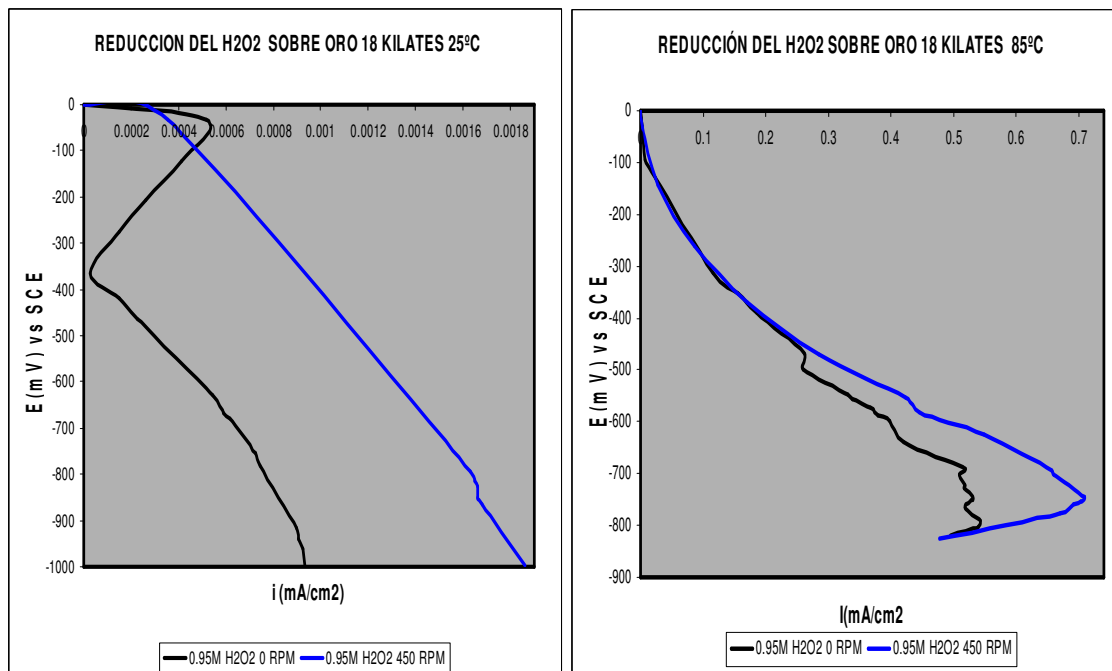


Figura 55 Efecto de la agitación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 18 kilates a 25 y 85°C.

En la Figura 55 se muestra claramente que la reducción del peróxido de hidrógeno y del oxígeno es un proceso electroquímico complejo debido a la naturaleza del material del electrodo. Se observó que la agitación a temperatura ambiente inhibe la primera etapa de reducción del peróxido a HO_2^- . A altas temperaturas no se observó una marcada influencia en la reducción del peróxido. El comportamiento de la reducción del peróxido sobre oro de 18 quilates es muy similar al comportamiento sobre oro 24 quilates. Se observó una cinética mas lenta del orden de 10^{-3} en la reducción del peróxido sobre el oro y sus aleaciones que sobre la plata y el cobre, que es del orden de 10^{-2} .

5.1.2.2. Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre cada aleación a temperatura ambiente y a 85°C

para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 .

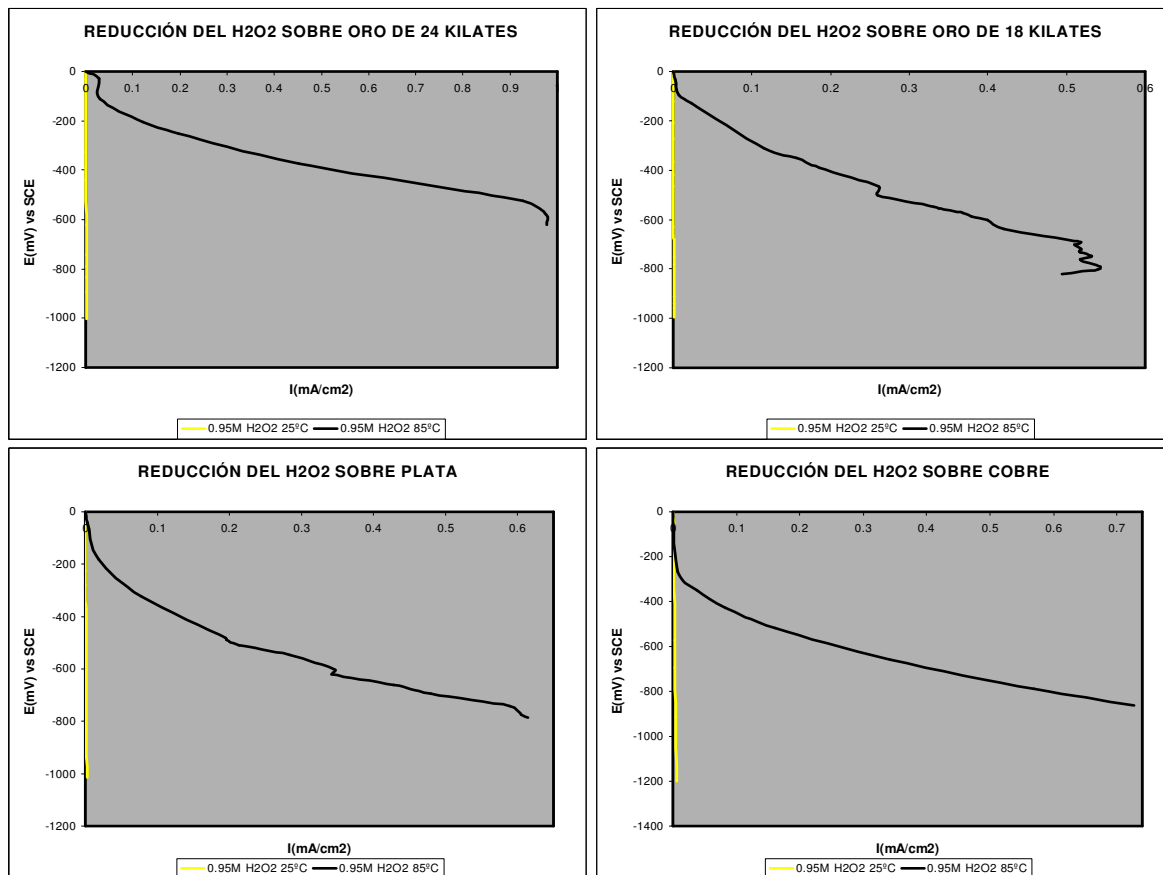


Figura 56 Efecto de la temperatura sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 24, 18 kilates, plata y cobre.

En la Figura 56 se observa un gran efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso ya que se obtuvieron densidades de corriente a 85°C del orden 10^{-1} mientras a 25°C las densidades de corriente fueron del orden de 10^{-3} para el oro de 24 y 18 kilates y del orden de 10^{-2} para el cobre y la plata. A altas temperaturas se observa un comportamiento muy similar en la reducción del peróxido de hidrógeno sobre las cuatro aleaciones en estudio.

5.1.2.3. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno a

concentraciones de 0.95M y 5M sobre cada aleación a temperatura ambiente y a 85°C, para evaluar el efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 .

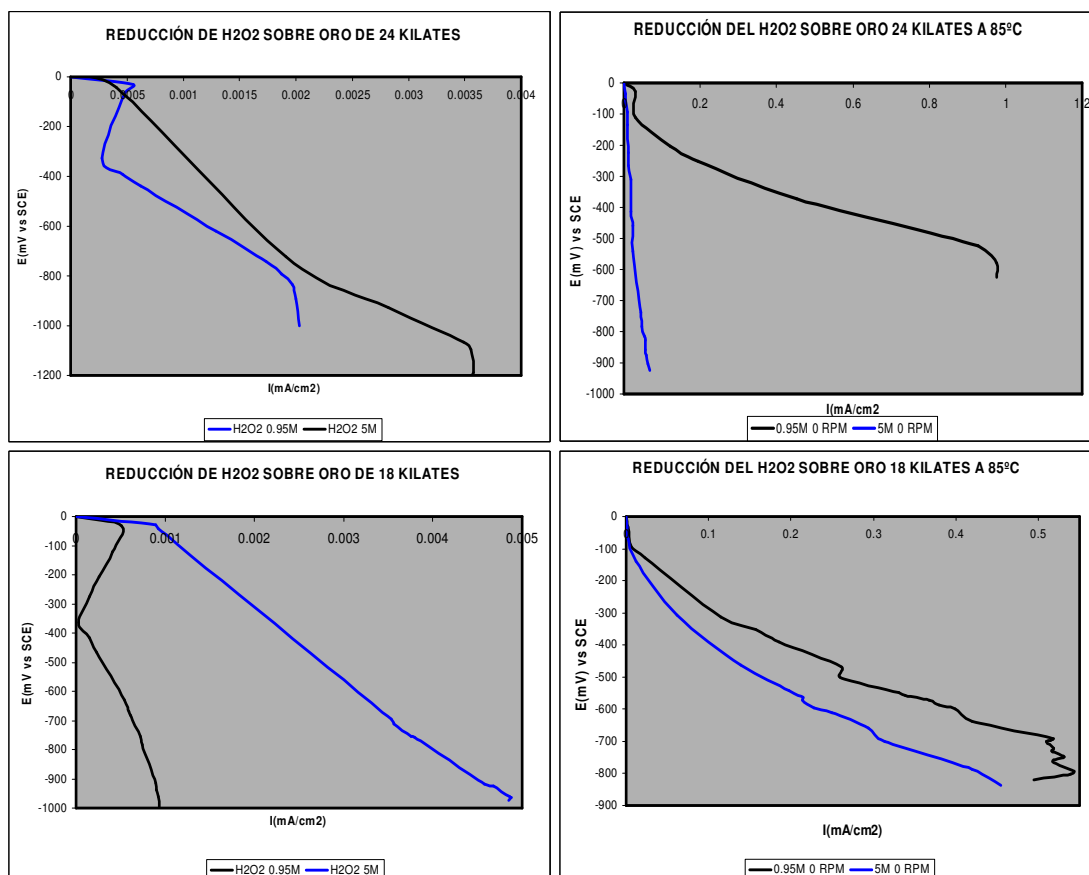


Figura 57 Efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 24 y 18 kilates.

En la Figura 57 se observa una gran influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la reducción de H_2O_2 debido a que altas concentraciones se obtuvieron densidades de corriente mas altas que a bajas concentraciones, aunque se observó un comportamiento muy particular a altas temperaturas, tanto en el oro de 24 como en oro de 18 kilates, ya que se obtuvieron mayores densidades de corriente a bajas concentraciones que a altas. Esto puede ser debido a que en aleaciones de oro el proceso de reducción de H_2O_2 es un proceso muy lento, tanto a bajas como a altas

temperaturas. Debido a esto se pueden presentar productos intermedios como HO_2^- , O_2^- HO_2 que pueden retrasar el proceso de formación de oxígeno por oxidación o formación de agua por reducción del H_2O_2 .

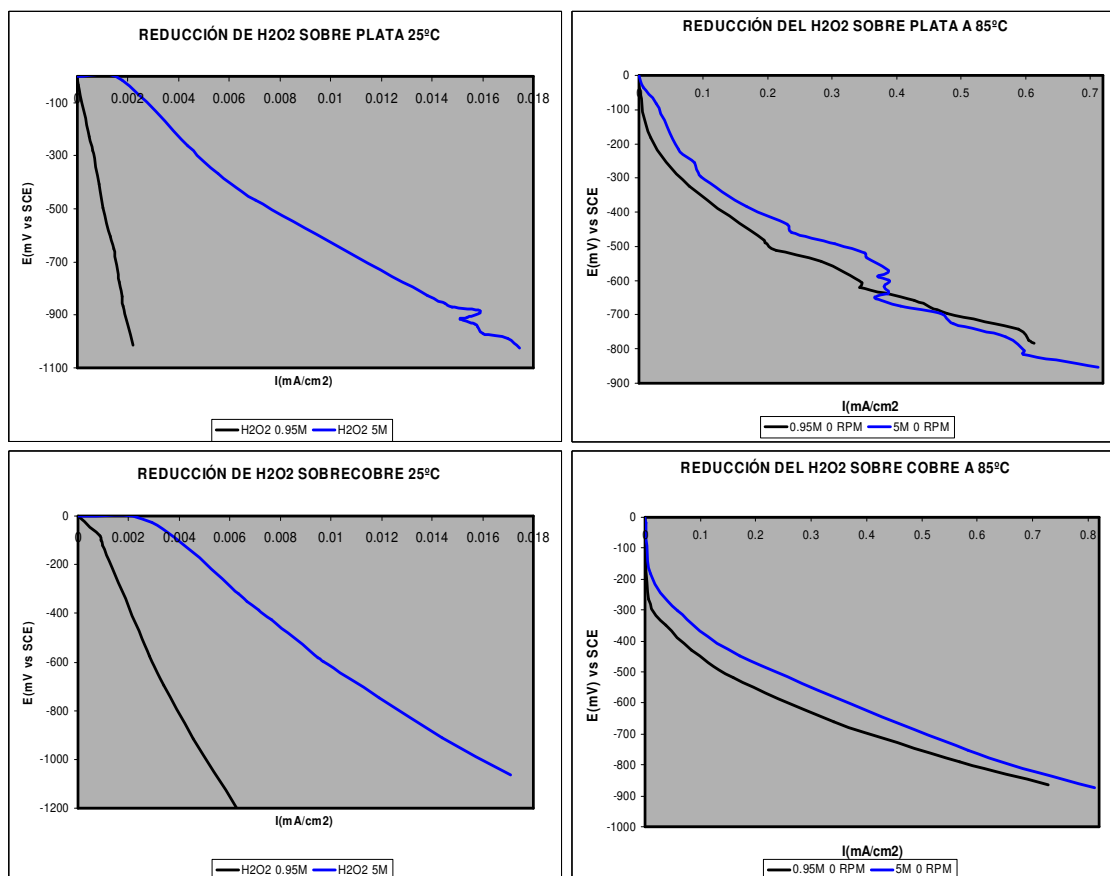


Figura 58 Efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre plata y cobre.

En la Figura 58 se observa un comportamiento similar al de las aleaciones de oro a bajas temperaturas pero a altas temperaturas se observó un comportamiento más acorde a lo esperado, o sea una mayor densidad de corriente al aumentar la concentración de H_2O_2 , sin embargo, las diferencias no fueron muy notables. Lo importante, es que se siguió observando, que la cinética de reducción de peróxido de hidrógeno sobre cobre y plata es más rápida que sobre el oro y sus aleaciones.

5.1.2.4. Efecto de la aireación. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno a concentraciones de 0.95M y 5M sobre cada aleación a temperatura ambiente y a 85°C, aireadas y desaireadas con nitrógeno a 0 y 450rpm, para evaluar la influencia del oxígeno ambiental en la cinética de reducción de H₂O₂.

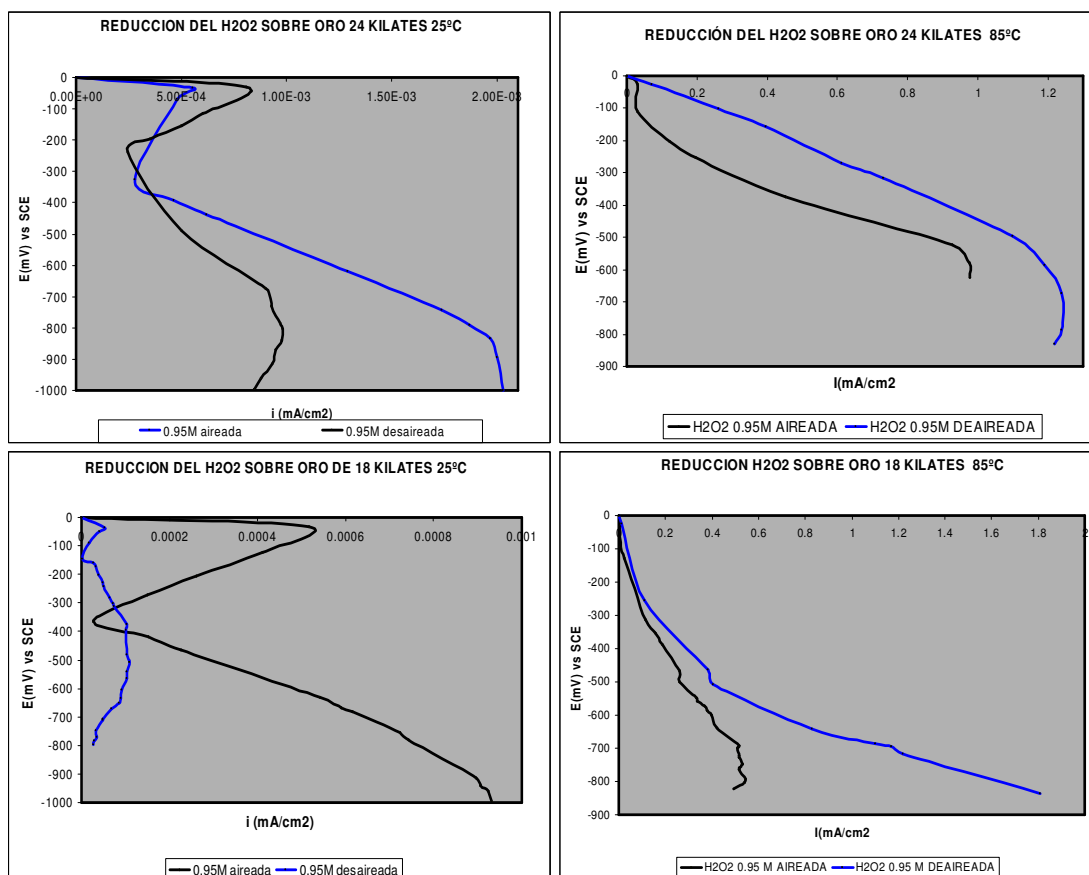


Figura 59 Efecto de la aireación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro 24 y 18 kilates.

En la Figura 59 se observa las curvas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro de 24 y 18 kilates. Para el oro de 24 kilates se observó un aumento en la cinética del proceso de reducción tanto a baja como alta temperatura, esto es debido al efecto dopante del nitrógeno sobre la superficie del oro. No ocurre lo mismo en la aleación de oro de 18 kilates a temperatura ambiente en donde se presentó una mayor cinética del proceso a condiciones aireadas mientras a altas temperaturas se observó casi un

comportamiento similar a condiciones aireadas y desaireadas. Este comportamiento puede ser debido a la influencia del cobre y la plata en la aleación, ya que el mecanismo de descomposición del peróxido de hidrógeno sobre metales nobles y metales activos es diferente.

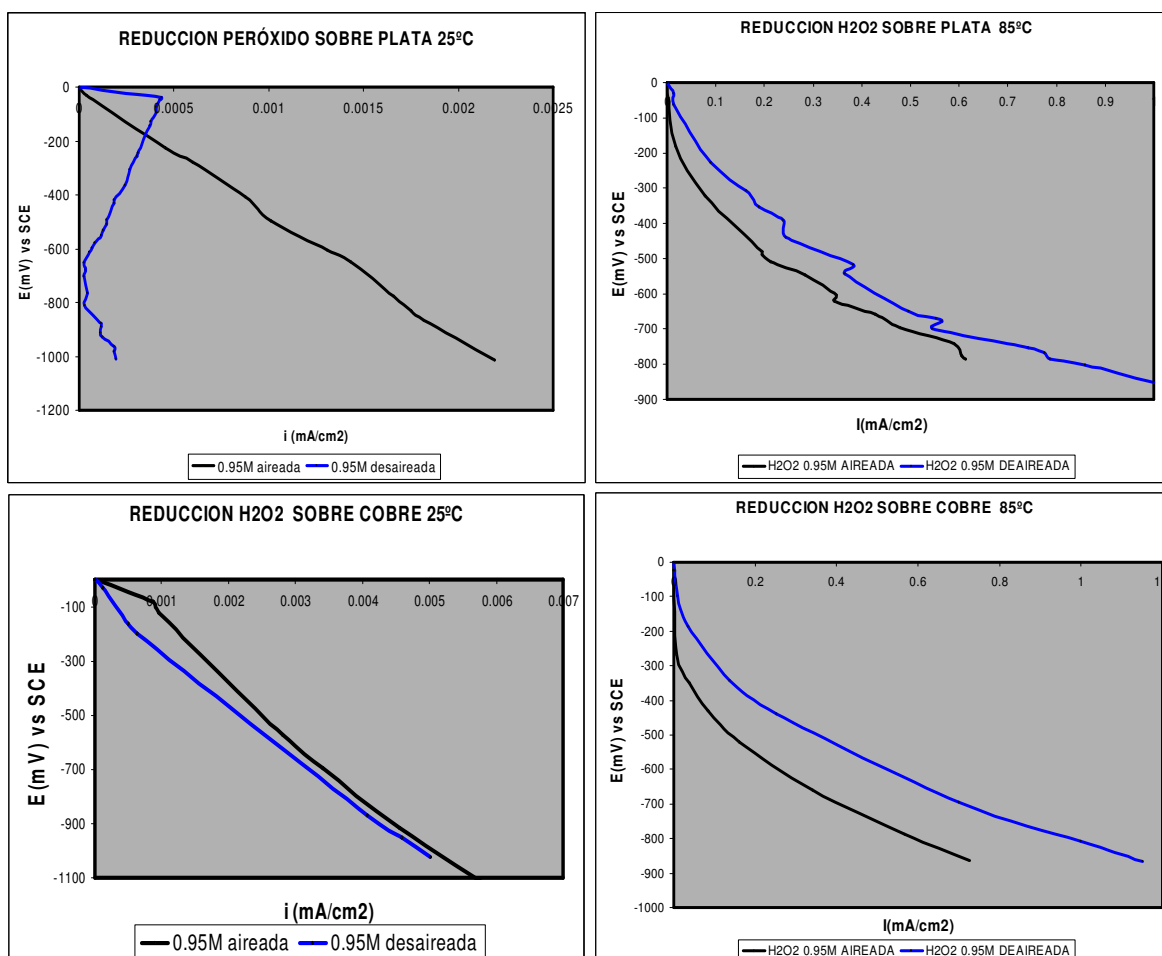


Figura 60 Efecto de la aireación sobre la reducción del peróxido de hidrógeno sobre plata y cobre.

En la figura 60 se observa el efecto dopante del nitrógeno sobre la superficie del electrodo, acelerando ligeramente el proceso de reducción del peróxido de hidrógeno, tanto a bajas como a altas temperaturas. Al dopar el electrodo, el nitrógeno inhibe una etapa en la reducción del peróxido, o sea aumentó la cinética pasando directamente el H₂O₂ a O₂ y posteriormente a agua.

5.2. VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA CON DISCO ROTATORIO

Con estas técnicas se evaluó el comportamiento anódico del oro de 24 y oro de 18 kilates al entrar en contacto con el agente complejante (NaCN) y el agente oxidante (H₂O₂) al mismo tiempo. Además, se evaluó el comportamiento catódico del peróxido de hidrógeno al entrar en contacto con la superficie metálica (oro) en presencia de cianuro. Las pruebas se realizaron a condiciones aireadas y desaireadas a una velocidad de barrido de 25 mV/s, el rango de barrido fue de -1000 a 1000 mV y el número de barridos fue de 2. La Tabla 16 resume las condiciones experimentales de este estudio.

Tabla 16. Condiciones experimentales para el estudio voltamperométrico.

METALES	ORO 24	ORO 18
[NaCN]	5 g/L 12 g/L 30 g/L	5 g/L 12 g/L 30 g/L
[H ₂ O ₂]	0.95 M 5M	0.95 M 5M
Temperatura	25°C 85°C	25°C 85°C
Agitación	0 rpm 450rpm	0 rpm 450rpm
Aireación	Si No	Si No

5.2.1. Efecto de la relación [NaCN]/[H₂O₂]. Se estudiaron diferentes relaciones [NaCN]/[H₂O₂], variando tanto la concentración de cianuro como la concentración de peróxido de hidrógeno. La Tabla 17 resume estos valores.

Tabla 17. Relaciones $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ para el estudio voltamperométrico.

$[\text{NaCN}]$ \ $[\text{H}_2\text{O}_2]$	5 g/L	12 g/L	30 g/L
0.95 M	0.107	0.2571	0.6421
5M	0.0204	0.04886	0.122

El objetivo de estas pruebas fue evaluar el comportamiento del proceso cuando se tienen en solución tanto bajas como altas concentraciones de agente complejante en presencia de altas o bajas concentraciones de agente oxidante. (24,26)

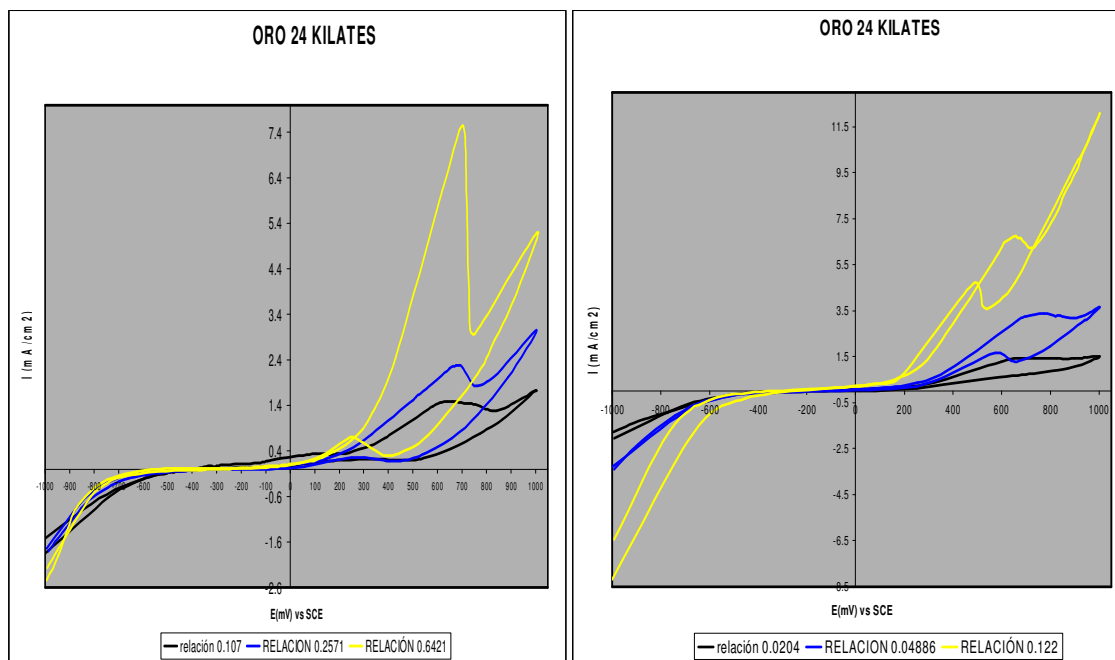


Figura 61 Efecto de la relación $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ sobre el comportamiento voltamperométrico del oro 24 kilates

En la Figura 61 se representa el comportamiento voltamperométrico de la aleación de oro de 24 kilates a relaciones bajas y altas de de $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$,

para concentraciones H_2O_2 de 0.95M. Se presentó un pico de corriente a potenciales de 700 mV aproximadamente, este pico de corriente corresponde a la formación de una capa pasiva de $\text{Au}(\text{OH})_3$. Se observó la gran influencia que se obtiene al trabajar con altas concentraciones de cianuro y bajas de H_2O_2 ya que no hay indicios de oxidación del cianuro a cianato, debido a que hay rompimiento de capa pasiva y reactivación del proceso de disolución. (24,26)

A relaciones de 0.107 se observó en el rango de 550 a 800 mV cómo la disolución de oro disminuye posiblemente debido a la oxidación del cianuro por el H_2O_2 . También se pudo observar como al aumentar la concentración de cianuro y de peróxido de hidrógeno (relación 0.122) se presentó la disolución de cobre debido a una mayor severidad en el proceso, esto se observa por el retroceso del barrido catódico a altas densidades de corrientes observándose la formación de un loop. (27)

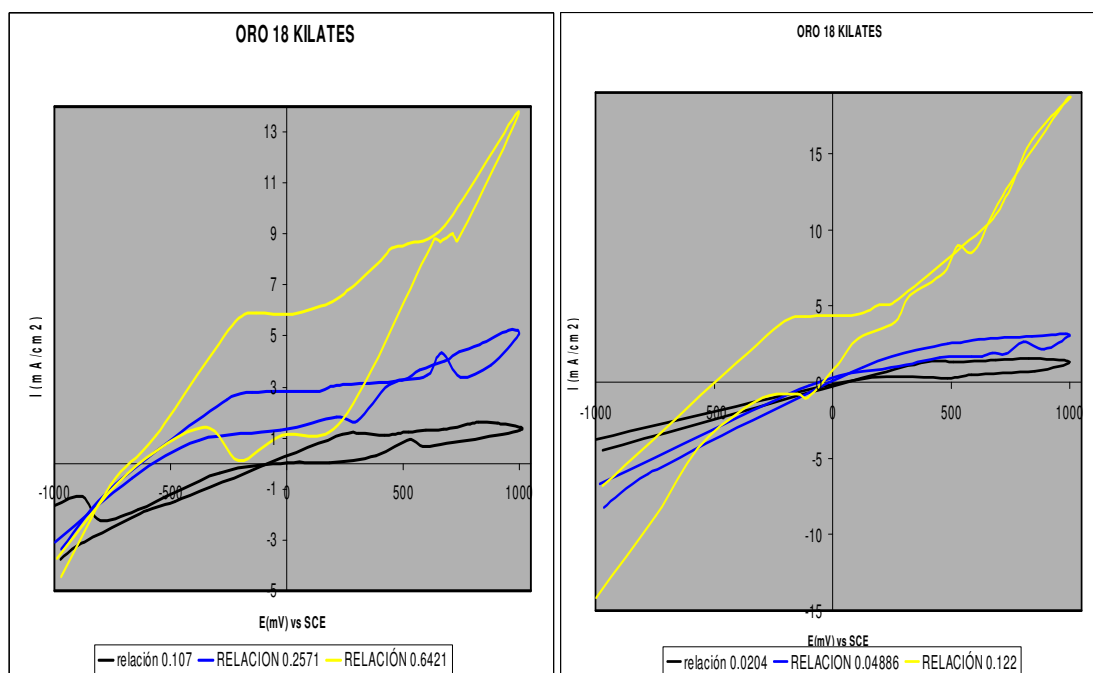


Figura 62. Efecto de la relación $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ sobre el comportamiento voltamperométrico del oro 18 kilates.

En la Figura 62 se representa el comportamiento voltamperométrico de la aleación de oro de 18 kilates a relaciones bajas y altas de $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, se observó un comportamiento muy similar tanto a altas como bajas concentraciones de H_2O_2 , donde se puede concluir que no es necesario utilizar altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, debido a que a dichas concentraciones junto con concentraciones de 5 y 12 g/L de NaCN se observó un comportamiento típico de oxidación del cianuro. Además, se muestra el efecto del cobre y de los hidróxidos sobre la respuesta electroquímica de la aleación de oro de 18 kilates. A relaciones de 0.6421 (0.95M) y 0.122 (5M), se observó el efecto de la alta concentración de OH^- en el sistema; este comportamiento es concordante con Cheng et al. A densidades de corriente de 4 mA/cm^2 se inició la oxidación del cobre a complejos cianurados ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ y/o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$). Las densidades de corriente en esta región son irreproducibles, esta tendencia es característica de reacciones heterogéneas sensibles a la superficie, estos resultados son consistentes a los resultados de Hofseth y Chapman. ⁽²⁷⁾

Este comportamiento es indicativo de que el paso determinante en la velocidad de disolución incluye una transferencia de electrones inicial. Además, se observó la presencia de altas concentraciones de OH^- debido al gran aumento en la densidad de corriente a potenciales 250-600 mV. También, se observó por encima de este rango de potencial un incremento abrupto en la densidad de corriente lo cual puede ser relacionado a un proceso autocatalítico. Después de esta zona de transición las corrientes se incrementaron mas lentamente, alcanzando un valor final mayor para altas concentraciones de OH^- . ⁽²⁷⁾

5.2.2. Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de disolución a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la temperatura

sobre la cinética del proceso de disolución de metales en soluciones cianuradas con peróxido de hidrógeno.

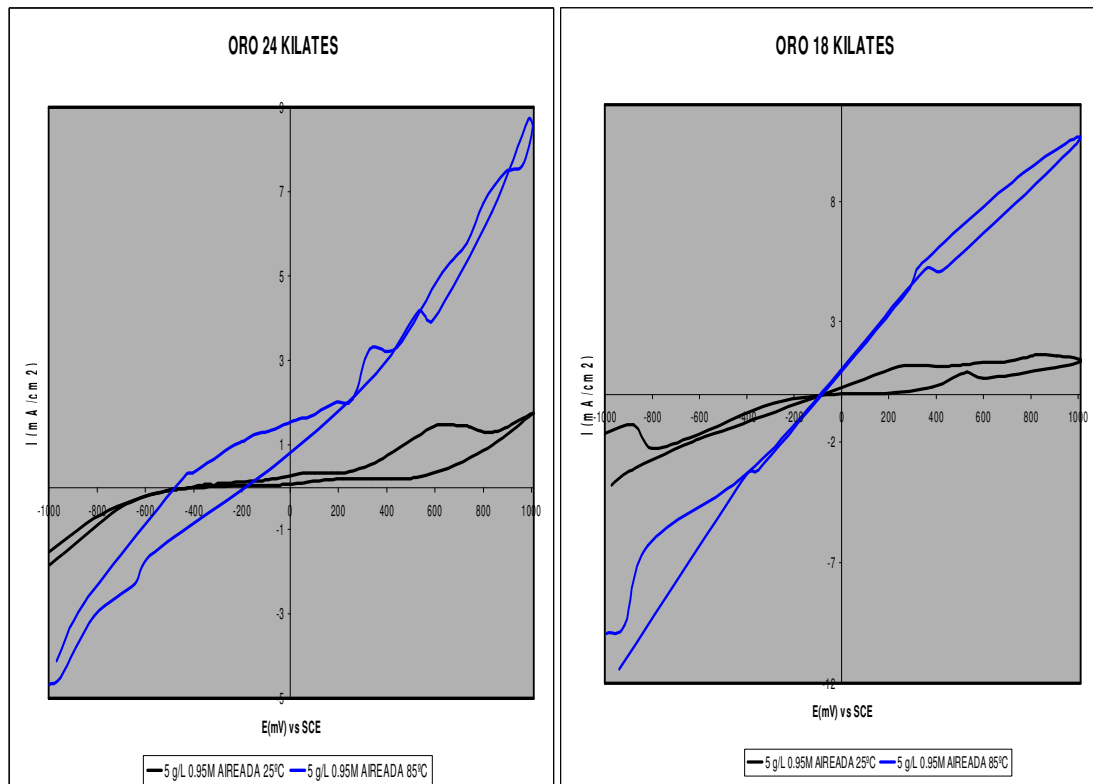


Figura 63 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates.

En la Figura 63 se observa la gran influencia de la temperatura ya que se obtuvieron densidades de corriente de 2.5 mA/cm² a 25°C y de 8.5 mA/cm² a 85°C. Además, se observó cómo a altas temperaturas, tanto para el oro de 24 como para el de 18 kilates, se presentó el comportamiento de oxidación del cobre a complejos cianurados, aproximadamente a potenciales de 300 mV, para posteriormente, ser convertidos en óxido de cobre acorde a: ⁽²⁷⁾



5.2.3. Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de disolución a 0 rpm y 450 rpm a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la

agitación sobre la cinética del proceso de disolución de metales en soluciones cianuradas con peróxido de hidrógeno.

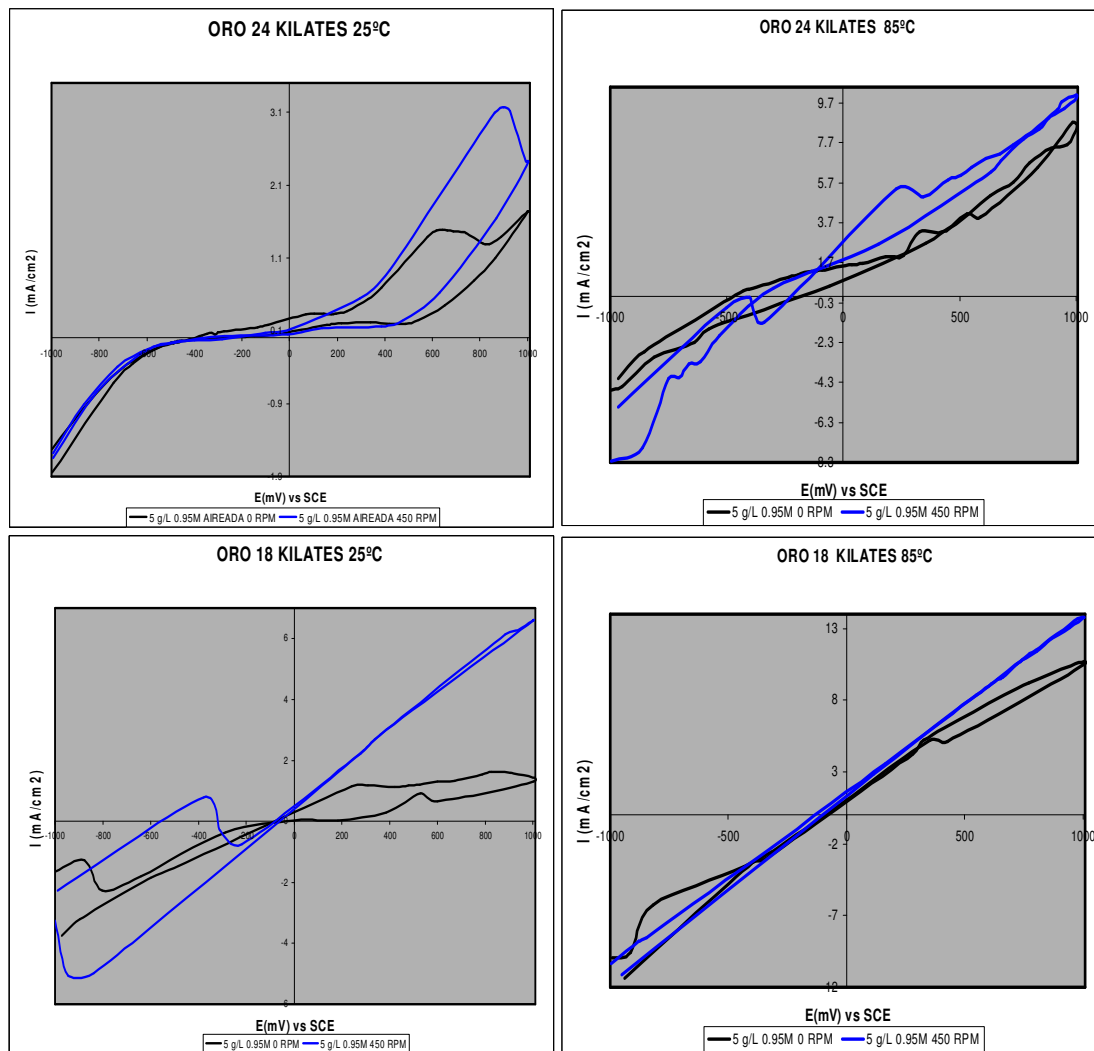


Figura 64 Efecto de la agitación sobre el comportamiento voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C.

En la Figura 64 se observa que la agitación no fue un factor determinante en el proceso de pulimento químico de oro 24 y oro 18 kilates. A temperatura ambiente se observó una mayor influencia de la agitación sobre la disolución de oro de 18 kilates, debido a que se da una mayor disolución de cobre pasando a complejos cianurados y posteriormente pasar a óxido ó hidróxido

de cobre. En cuanto a la aleación de oro de 24 kilates se observó una influencia marcada de la agitación, ya que a 450 rpm se aumentó la densidad de corriente de disolución provocando un corrimiento en el potencial de formación del $\text{Au}(\text{OH})_3$ de 600 mV a 0 rpm a 850 mV a 450 rpm.

5.2.4. Efecto del sustrato. Se realizaron pruebas de disolución de aleaciones de oro 24 kilates y oro de 18 kilates a 0 rpm y 450 rpm a temperatura ambiente y a 85°C, aireadas y desaireadas, para evaluar el efecto de los elementos aleantes presentes en la aleación de oro de 18 kilates y determinar qué compuestos se están disolviendo al entrar en contacto con soluciones cianuradas en presencia de peróxido de hidrógeno.

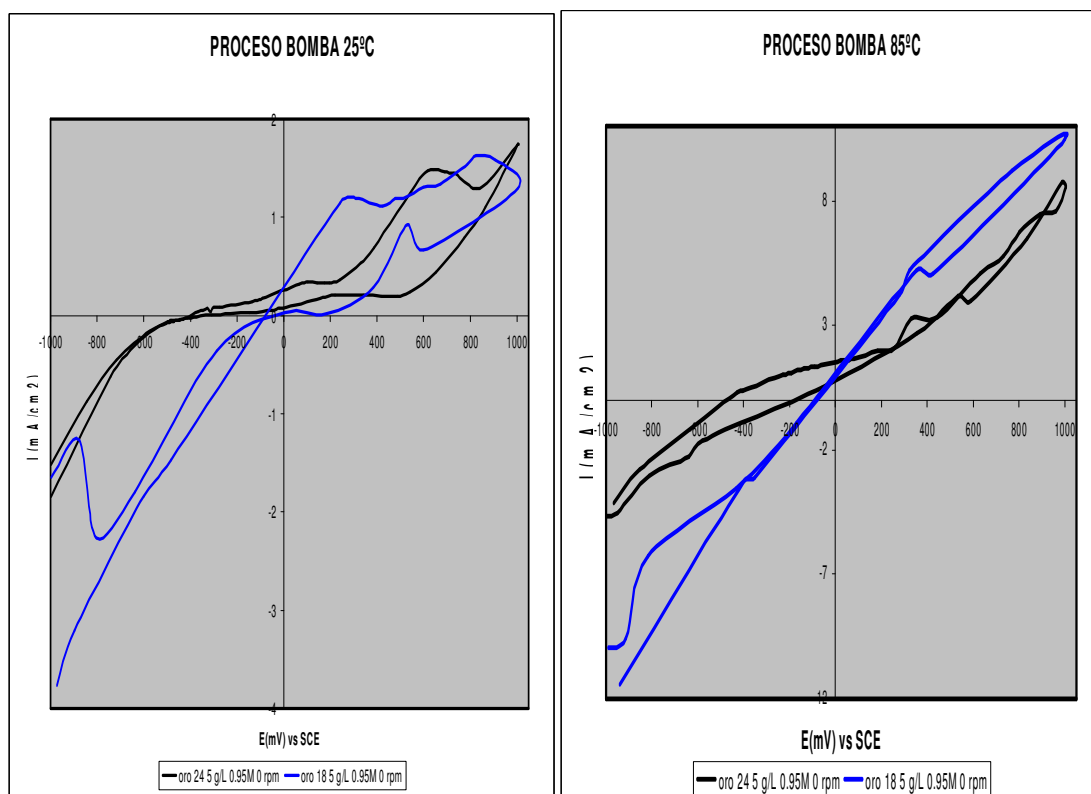


Figura 65 Efecto de la composición de la aleación de oro sobre el comportamiento voltamperométrico de disolución de oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C.

En la Figura 65 se observa la gran influencia de la concentración de cobre en la cinética del proceso de disolución de oro. En la aleación de oro de 24 kilates se presentaron a potenciales de 100 mV un pico de pasivación por la formación de un AuCN adsorbido para posteriormente oxidarse y formar a potenciales de 600 mV el Au(OH)₃.

En cuanto a la disolución de la aleación de oro de 18 kilates a 25°C, se observó a 200 mV la onda de oxidación del cobre a Cu(CN)₂⁻, para posteriormente reaccionar con el cianuro libre presente en solución y oxidarlo para formar Cu(CN)₃⁻² o Cu(CN)₄⁻³. A potenciales mayores de 700 mV se presentó la destrucción de las especies cianuradas con la formación de cianato y óxido de cobre. El comportamiento de la aleación de oro de 18 kilates a 85°C es un poco diferente ya que se presentó la formación del Cu(CN)₂⁻ a densidades de corriente de 5mA/cm² y potenciales de 300 mV posteriormente, se formaron el Cu(CN)₃⁻² o Cu(CN)₄⁻³ y al final se observó una pequeña meseta en la que se produce la destrucción del cianuro con la respectiva formación del cianato y óxido de cobre. Este comportamiento es favorecido por la agitación a 85°C aunque su aporte no es muy significativo.

5.2.5. Efecto de la aireación. Se realizaron pruebas de disolución de aleaciones de oro 24 kilates y oro de 18 kilates aireadas y desaireadas, a temperatura ambiente y a 85°C, para evaluar el efecto del oxígeno ambiental sobre la cinética del proceso de pulimento químico de piezas de joyería.

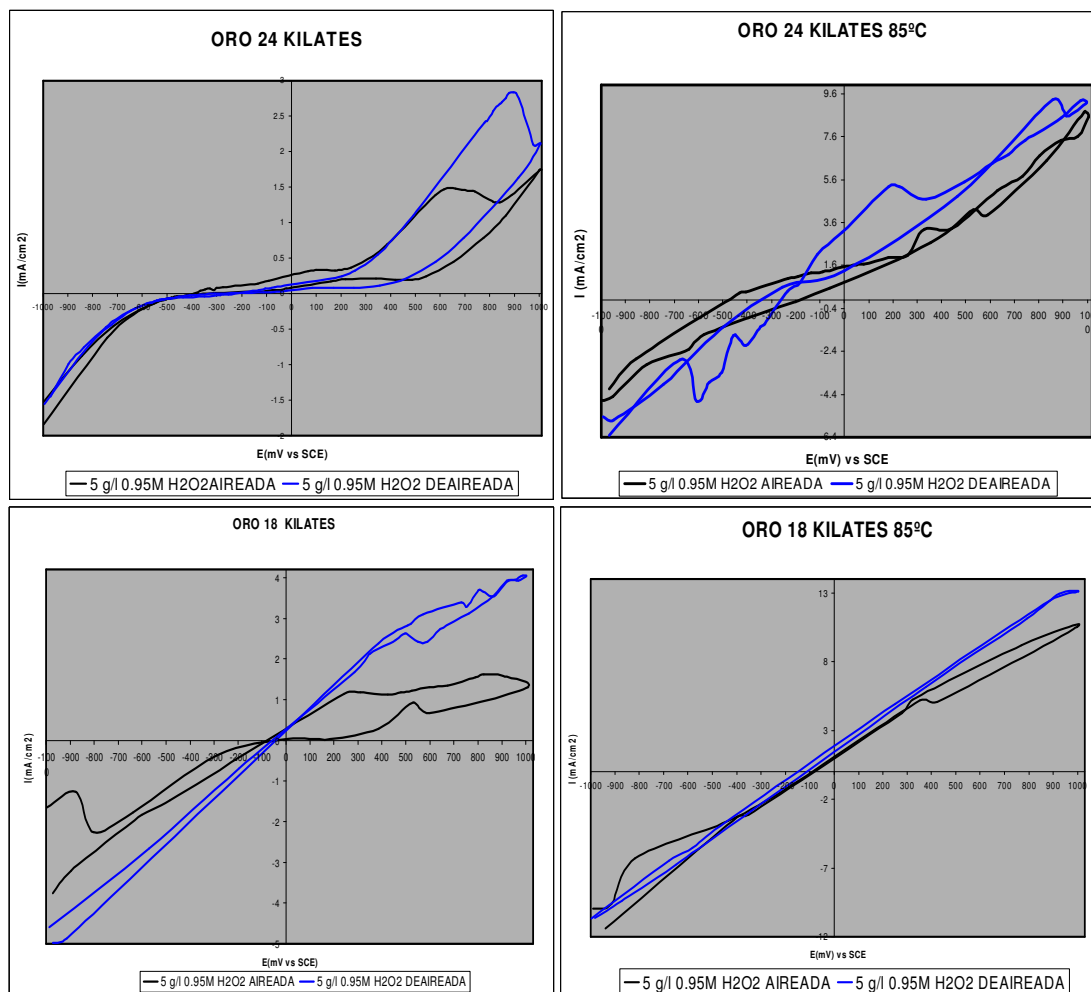


Figura 66 Efecto de la aireación sobre el comportamiento voltamperométrico de la disolución de oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C

En la Figura 66 se observa la influencia que tiene el oxígeno disuelto en la solución cianurada sobre la cinética del proceso de pulimento químico de aleaciones de oro de 24 y 18 kilates en presencia de peróxido de hidrógeno. Tanto en oro de 24 como en oro de 18 kilates se observó un aumento en la densidad de corriente en soluciones desaireadas. Éste no fue el comportamiento esperado, ya que al tener mayor agente oxidante, se esperaría un corrimiento en el potencial de disolución hacia potenciales más anódicos y por ende un aumento en la cinética del proceso. Claro que este comportamiento se podría explicar de otra forma, si la concentración de agente oxidante es tan alta (soluciones aireadas) la disminución en las

densidades de corriente se podría deber a la oxidación del cianuro a cianato como lo confirman las curvas a 30 g/L, tanto para oro de 24 como para oro de 18 kilates en donde se obtuvo una mayor cantidad de cianuros libres que garantizan la disolución de los metales presentes en la aleación y por ende una mayor densidad de corriente a condiciones aireadas.

6. ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ALEACIONES DE ORO AMARILLO DE 18 KILATES.

En cuanto a la estandarización del proceso de pulimento químico de aleaciones de oro amarillo de 18 kilates planteada en los objetivos del proyecto, lo que se busca es determinar el comportamiento electroquímico del proceso, utilizando reactivos grado analítico. Con base en esto, paralelamente estudiantes de pregrado en Ingeniería Química realizaron un proyecto en el cual estudiaban las diferentes variables del proceso de pulimento químico utilizando un diseño factorial 2^4 en donde se analizó la influencia de las variables descritas en la Tabla 18 sobre el nivel de brillo obtenido.

Tabla 18. Variables De Proceso Seleccionadas Para El Diseño Factorial

VARIABLES INDEPENDIENTES	RANGO DE VALORES	
	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
B. Bombazos	1	2

El análisis realizado determinó que las mejores condiciones para obtener un nivel de brillo alto en el proceso de pulimento químico se deben trabajar con concentraciones de cianuro en solución de 5g/L, concentraciones de peróxido de hidrógeno en solución de 0.95-1M, agitación 0 rpm, aunque se observa una mejoría en el brillo obtenido a condiciones de agitación de 450 rpm no es muy significativo y si representaría un costo adicional al proceso, temperaturas de 85-90°C y un número de bombazos de 2 (ver anexo 2).

Tomando como base este análisis se procedió a analizar electroquímicamente el comportamiento de la aleación de oro de 18 kilates mediante pruebas de polarización anódica potenciodinámica y potencioestática en soluciones de cianuro de 5 g/L grado comercial. Estas soluciones se prepararon con agua para el consumo humano con el fin de obtener las condiciones mas aproximadas durante el proceso de pulimento químico realizado por los artesanos joyeros de Bucaramanga.

El fin de estas pruebas es analizar el comportamiento de la aleación de oro de 18 kilates bajo condiciones reales y analizar el efecto de las impurezas presentes tanto en el cianuro como en el agua que pueda aumentar la cinética de disolución de oro a 25 y 85°C.

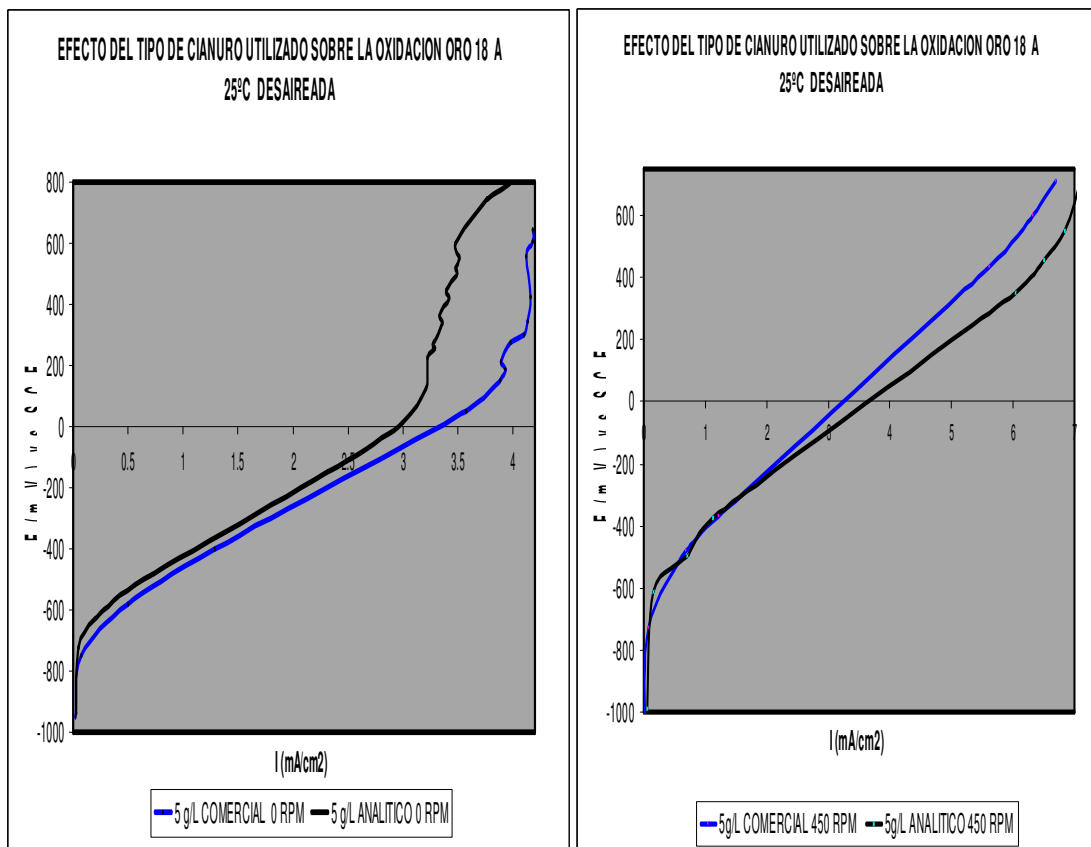


Figura 67 Efecto del tipo de cianuro utilizado sobre la oxidación de la aleación de oro de 18 kilates a 25°C.

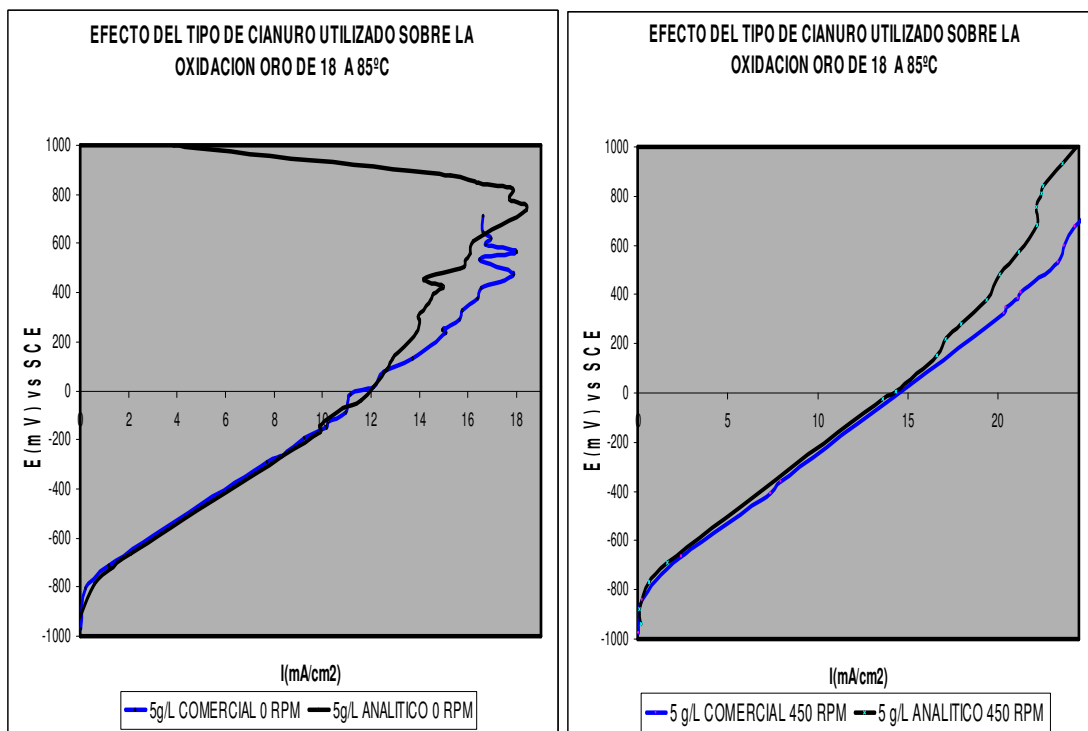


Figura 68 Efecto del tipo de cianuro utilizado sobre la oxidación de la aleación de oro de 18 kilates a 85°C.

En la Figura 67 y 68 se observó cómo el comportamiento del oro de 18 kilates es muy similar al entrar en contacto tanto con cianuro comercial como con cianuro grado analítico, aunque, se observó un ligero aumento en las densidades de corriente. Esto puede ser debido al efecto de las impurezas presentes tanto en el cianuro como en el agua utilizada, ya que estas impurezas rompen las cadenas de AuCN que pasivan el material aumentando con esto la cinética del proceso.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Según el análisis termodinámico de las aleaciones ternarias de oro, las fases presentes según la composición de la aleación pueden variar, pasando de una aleación con soluciones sólidas $\alpha_1(\text{Au-Ag})$ y $\alpha_2(\text{Au-Cu})$ a una aleación con soluciones sólidas $\alpha_1(\text{Au-Ag})$ ó $\alpha_2(\text{Au-Cu})$. Estos cambios pueden modificar el nivel de brillo obtenido durante el proceso de pulimento químico de joyas de oro de 18 kilates, ya que según la fase o fases presentes, los átomos metálicos (cobre, plata u oro) se localizaran, ya sea, en las caras o en las esquinas de la red cristalina. Teniendo en cuenta lo anterior, la intensidad de luz reflejada en las aleaciones de oro de 18 kilates va a depender del tipo de estructura presente en la aleación, ya sea del tipo AuCu o AuCu₃.

El equipo para la medición del brillo de piezas de joyería basado en las propiedades de reflexión de la luz, mostró un comportamiento adecuado para la medición del brillo de probetas planas, según el procedimiento planteado (ver anexo2). Sin embargo, hay que someterlo a ciertos ajustes en cuanto al porta probetas, con el fin de adecuarlo a las múltiples formas de las joyas, y así mejorar los procedimientos tradicionales del joyero.

En el proceso de pulimento químico de joyas (proceso bomba), se recomienda utilizar de 30 a 40g/l de cianuro, sin embargo en la práctica, cada joyero de Bucaramanga y en general de Colombia, agrega la cantidad que considera conveniente según como su trabajo se lo ha indicado a través del tiempo. Según los resultados obtenidos experimentalmente desde el punto de vista electroquímico, el proceso de pulimento químico presenta un buen comportamiento a 5 g/L de NaCN y 0.95M H₂O₂ 0 rpm y 85-90°C. Éste es un gran aporte desde el punto de vista ambiental y económico ya que se trabaja

con bajas concentraciones de cianuro minimizando los costos y por ende, el impacto ambiental de esta actividad productiva.

Se observó que el comportamiento anódico de la aleación de oro de 18 kilates en soluciones de cianuro en presencia de peróxido de hidrógeno es muy similar al del cobre según la bibliografía estudiada. Además, se observó la gran influencia de la concentración de OH^- en el comportamiento electroquímico de la aleación de oro de 18 kilates, debido a que se presenta un loop de histéresis, el cual va creciendo con el incremento de la concentración de cobre y por lo tanto con el decrecimiento en la relación ($\text{OH}^- / \text{Cu}^+$).

Durante la estandarización del proceso de pulimento químico, se pudo determinar la gran influencia que presentan las variables temperatura, relación $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ y la interacción entre ellas, sobre el nivel de brillo obtenido. Se determinó experimentalmente que la influencia de la agitación es mínima y por lo tanto, no se recomienda implementarla a nivel industrial, ya que generaría mayores costos, sin lograr una mejora significativa en el proceso.

8. BIBLIOGRAFIA.

1. Guzmán L, Segarra M, Chimenos J.M, Fernandez M.A, Espiell F. Gold cyanidation using hydrogen peroxide. Barcelona, España. Enero 1999.
2. Sobral L. Research and development in extractive Metallurgy for precious metals. Rio de Janeiro, Brasil 1995.
3. Zurrilla, R.W., Sen.R.K & Yeager.E. (1978). The kinetics of reduction reaction on gold in alkaline solution, J. Electrochemical. Soc. 125. 1103-1109.
4. Nicol. M.J(1980) The anodic dissolution of gold. Part I Oxidation in acid solutions. Gold Bulletin.
5. Wadsworth M.E., Zhu X., Thompson J.S., Pereira C.J.(2000) Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism.Hidrometallurgy.
6. Wadsworth M.E. (1999) Surface processes in silver and gold cyanidation. Int. J. Miner. Process.
7. Crundwell.F., Godorr.S. (1996) A mathematical model of the leaching of gold in cyanide solutions. Hidrometallurgy
8. Rubisov D.H., Papangelakis.V.G., Kondos.P.D.(1996) Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching. Canadian Metallurgical Quarterly.
9. Wadsworth M.E., Yong H. Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva. Ed Trillas 1986.
10. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical Methods. Library of Congress, pp 137-249. 1980.
11. Adams R. Electrochemistry at Solid Electrodes. Marcel Dekker Inc, New York. 1969.
12. Sobral, L.G.S. Rotating Disk Technique Applied to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy. CETEM, Universidad Industrial de Santander, 1995.

13. Newman J. *Electrochemical Systems*. Prentice Hall 1991.
14. Deschenes.G., Prud'homme P.J.H.(1997) Cyanidation of a copper – gold ore. *Int.J. Miner.Process.*
15. Kondos. P., Griffith.F., O,Jara.J. (1995). The use of oxygen in gold cyanidation. *Canadian Metallurgical Quarterly*
16. Lapidus G. (1995) Unsteady-state model for gold cyanidation on a rotating disk. *Hidrometallurgy*.
17. Nodo regional de producción más limpia de Santander. Diagnostico ambiental del sector de joyería. CDMB-UIS.2002.
18. Cáceres C. Recuperación de oro a partir de residuos de pulimentos de joyería. *Ingeniería Metalúrgica*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1994.
19. Villamizar. F. Recuperación de oro contenido en residuos de joyería por métodos hidrometalúrgicos. *Ingeniería Metalúrgica*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1994.
20. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. User's Guide version 4.0 junio 1999.
21. Alsina J. *Los metales en la joyería moderna*. Editorial Alsina Barcelona España 1989.
22. Cordoba E, Pinzón J. Peróxido de hidrógeno en el tratamiento de minerales auroargentíferos. *Ingeniería Metalúrgica*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1995.
23. Jenkins F.A, White H. *Fundamentals of optics*. Fourth edition McGraw Hill 1976. Pages 523- 543.
24. Xiaowei Sun, Y. Charles Guan, and Kenneth N. Han. Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions. *Metallurgical and materials transactions B*, Volume 27B June 1996, pages 355-361.

25. Croiset E., Rice S., and Hanush R. Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water. *Aiche journal* September 1997 Vol 43, No 9.
26. Yichang Guan and Kenneth N. Han. An electrochemical study on the dissolution of gold and copper from gold/copper alloys. *Metallurgical and materials transactions B*, Volume 25B December 1994 pages 817-827.
27. Cheng S.C, Gattrell M., Guena T., MacDougall B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. *Electrochimica acta* 47 2002.
28. McCarthy A.J. Coleman R. G. and Nicol M.J. The mechanism of the oxidative dissolution of colloidal gold in cyanide media. *Journal electrochem. Soc.* Vol 145 No 2 February 1998.
29. Matthew I. Ritchie I. The leaching and electrochemistry of gold in high purity cyanide solutions. *Journal of the electrochemical society* Vol 148 2001.
30. Gimwade M. The surface Enrichment of Carat Gold. Alloys- Depletion Gilding. Santa Fe Symposium on jewelry manufacturing technology. USA. 1999.
31. ASTM D523, Standard Test Method for Specular Gloss
32. ASTM D4039, Test Method for Reflection Haze of High Gloss Surfaces.
33. ASTM E430, Test Method for Measurement of Gloss of High Gloss Surfaces by Goniophotometry.
34. Gimwade M A plain man's Guide to alloy phase diagrams: Their use in jewellery manufacture- part 2. *Gold technology* N^o 29 2000.
35. Palomar M., González I., New Insights into evaluation of kinetic parameters for potentiostatic metal deposition with underpotential and overpotential deposition processes. *Journal Physic chemical* 2000.

36. Dasgupta R., Guan C., Han K. The electrochemical behavior of gold in ammoniacal solutions at 75°C. Metallurgical and materials transactions B, 1997.
37. Jeffrey M., Ritchie I. The leaching and electrochemistry of gold in high purity cyanide solutions. Journal of the electrochemical society. 2001.
38. Kim J., Electrochemical Interactions of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide on Metal Surfaces in High-Temperature, High-Purity Water. General Electric Company. 1998
39. Assal J., Hallstedt B., Thermodynamic assessment of the silver oxygen system. Journal American ceramics. 1997.
40. Wikmark G., New understanding in hydrogen peroxide decomposition with application in BWR water chemistry simulations. 2000.
41. Patrones para difracción de rayos x Universidad Industrial de Santander.
42. Muñoz A., Flores A., Estandarización de los procesos de pulimento químico de oro y plata realizado por los joyeros de la ciudad de Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander, 2004.

9. ANEXO 1

9.1 PATRONES PARA ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ⁽⁴¹⁾

En las Figuras 69 a la 76, se ilustran los patrones de comparación para la caracterización de las aleaciones por difracción de rayos x. Estos patrones fueron facilitados por el laboratorio de difracción de rayos x de la UIS.

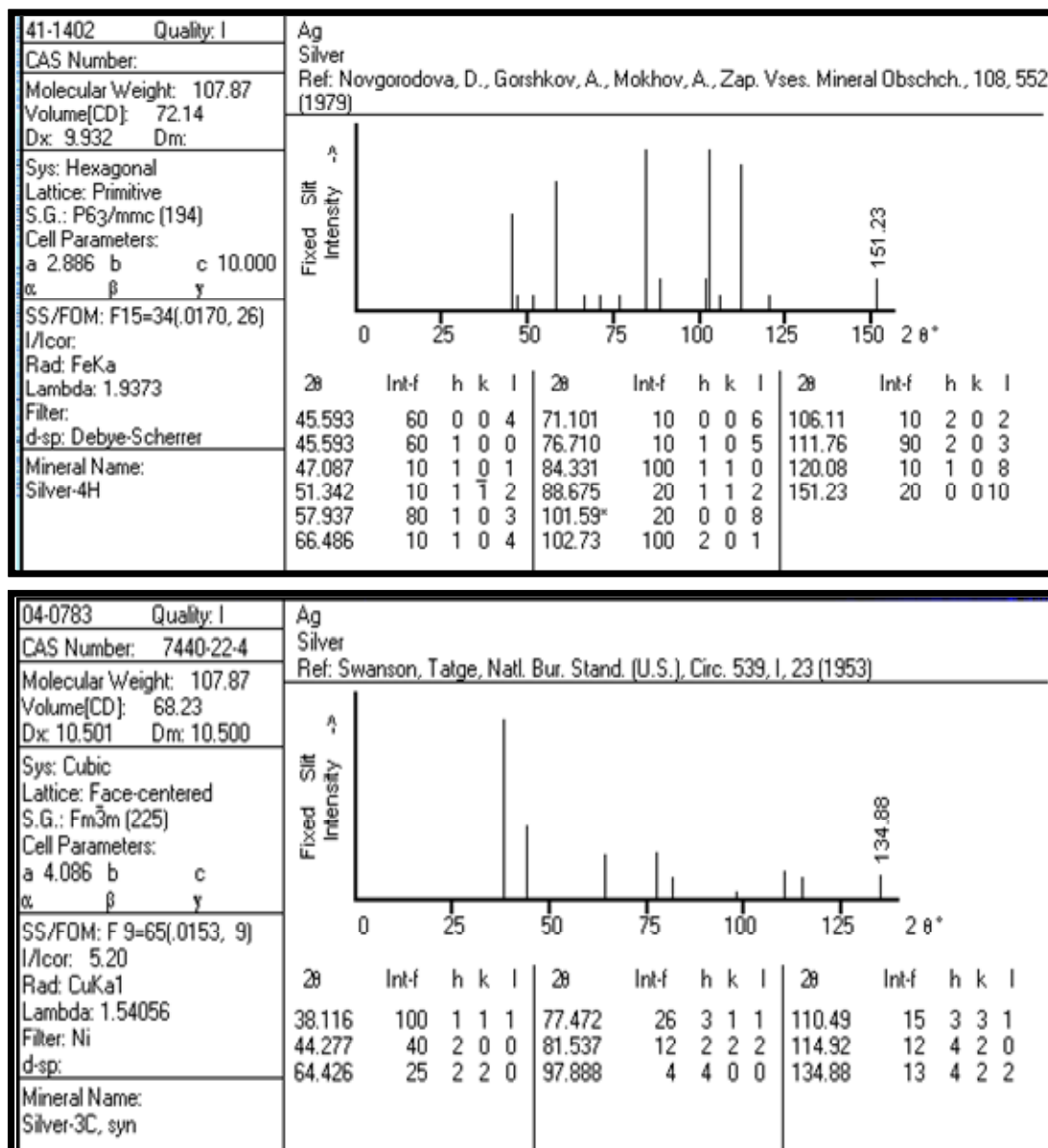


Figura 69 Patrón para difracción de rayos x de plata.

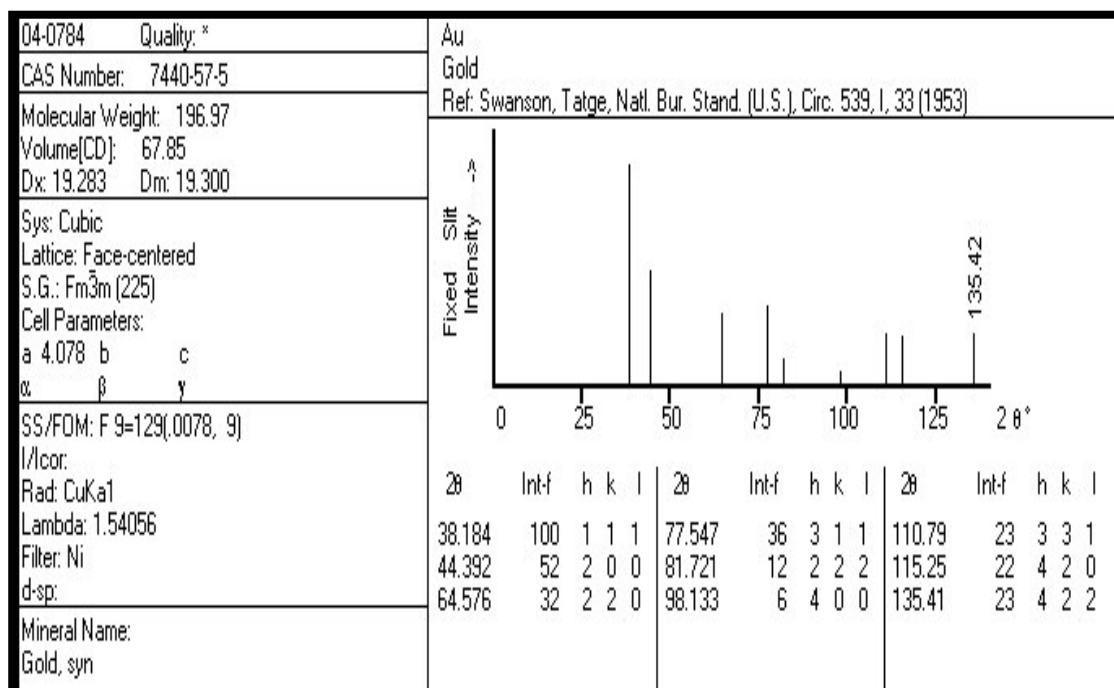


Figura 70 Patrón para difracción de rayos x de oro.

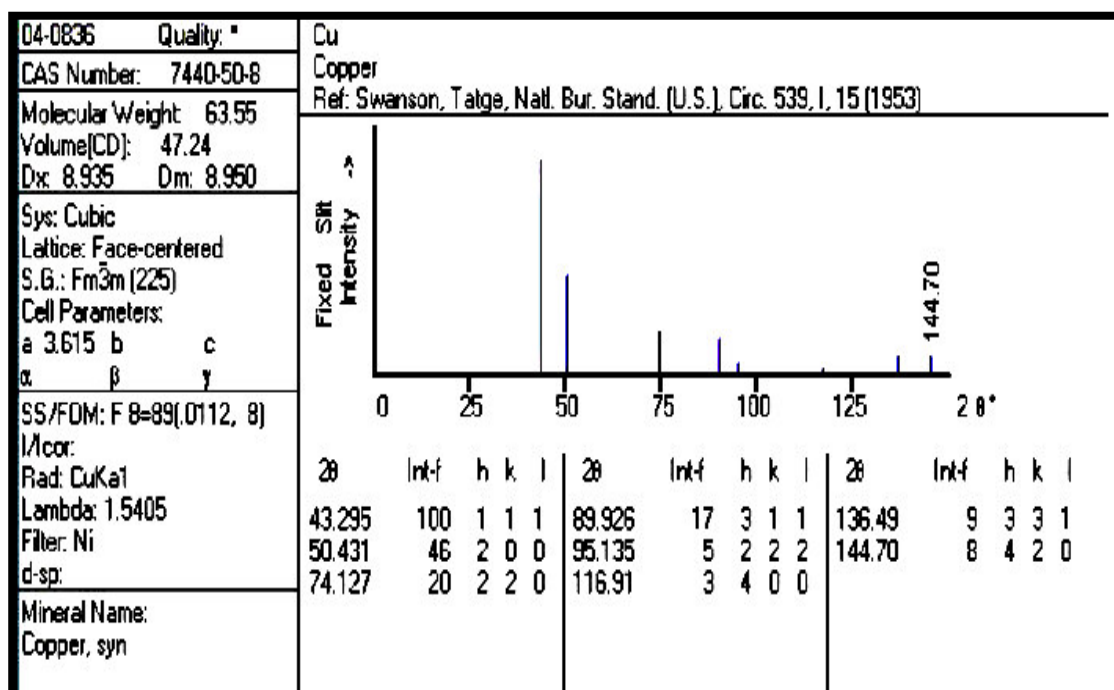


Figura 71 Patrón para difracción de rayos x de cobre

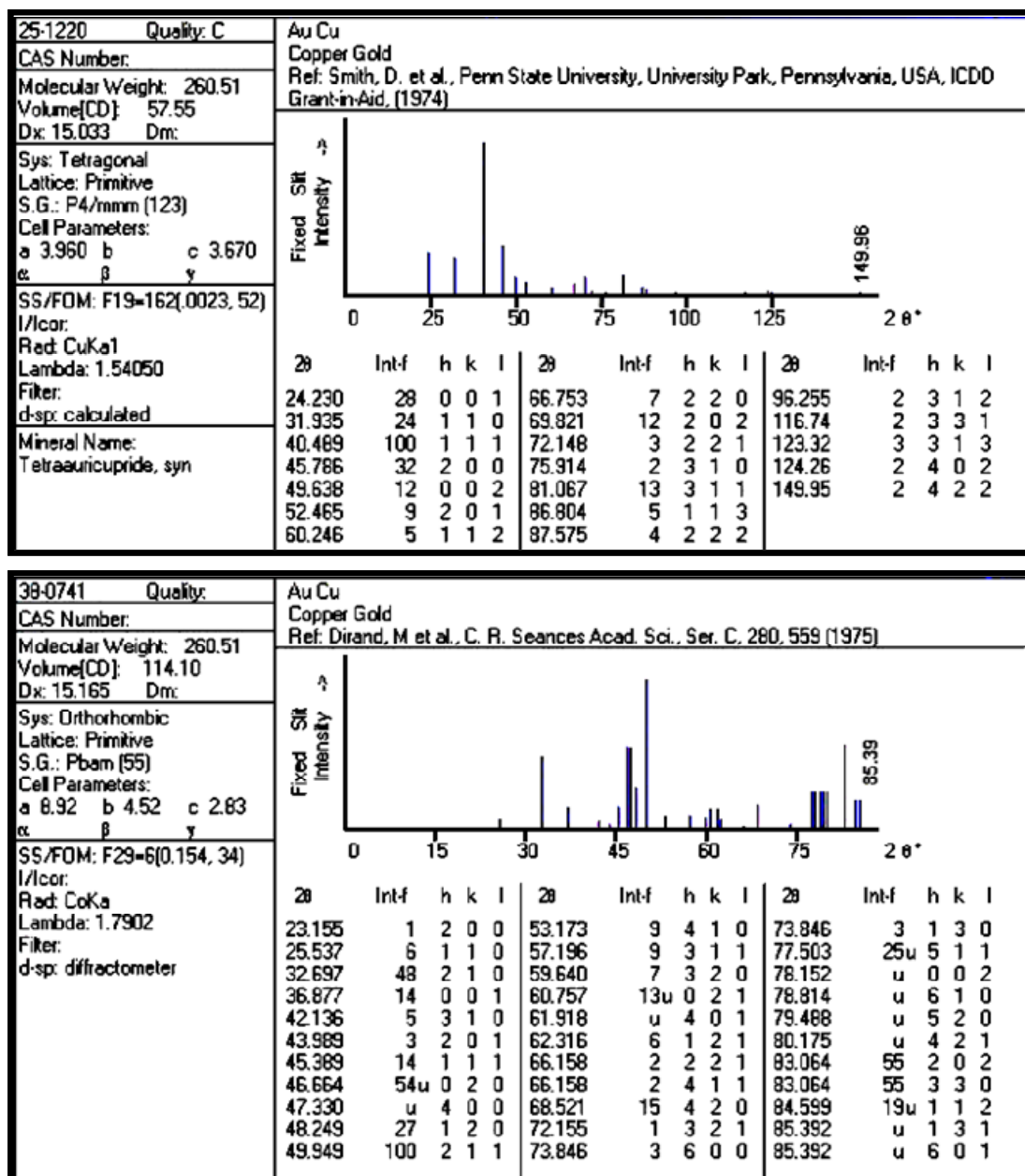


Figura 72 Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo AuCu.

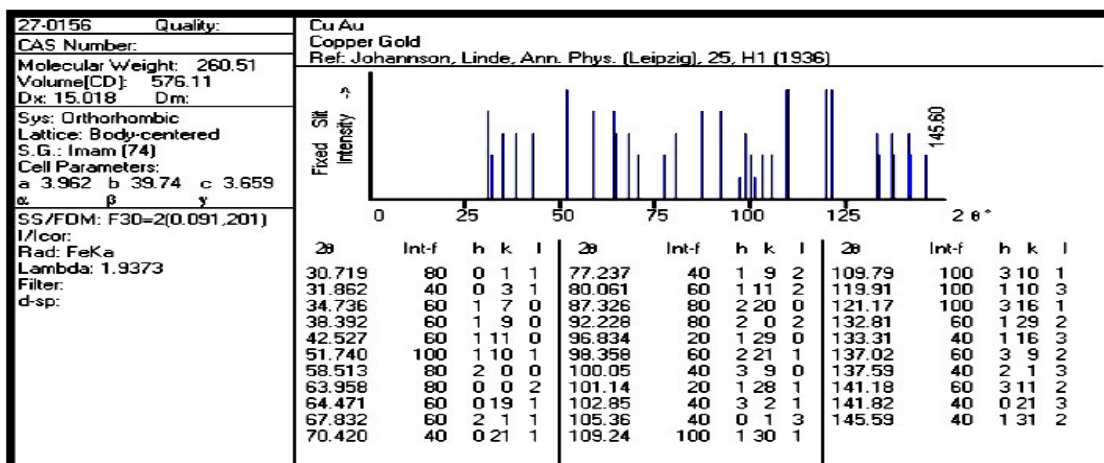
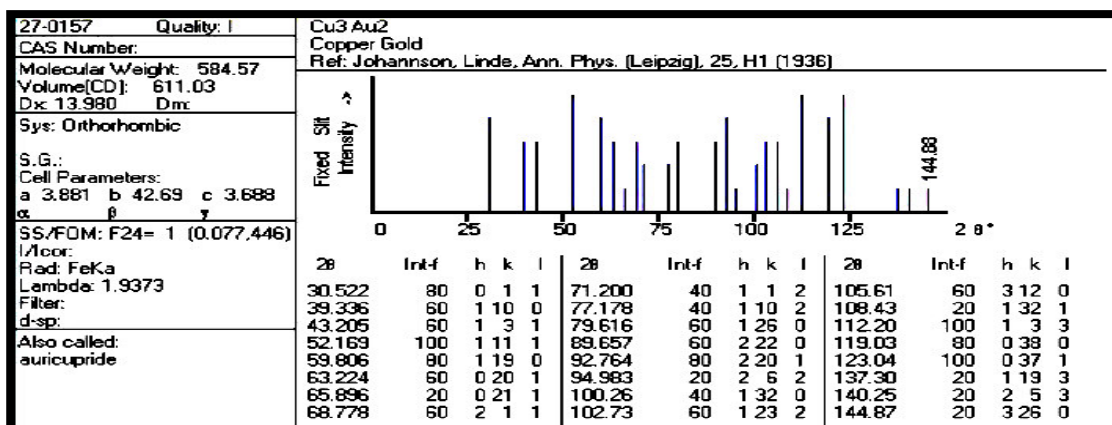
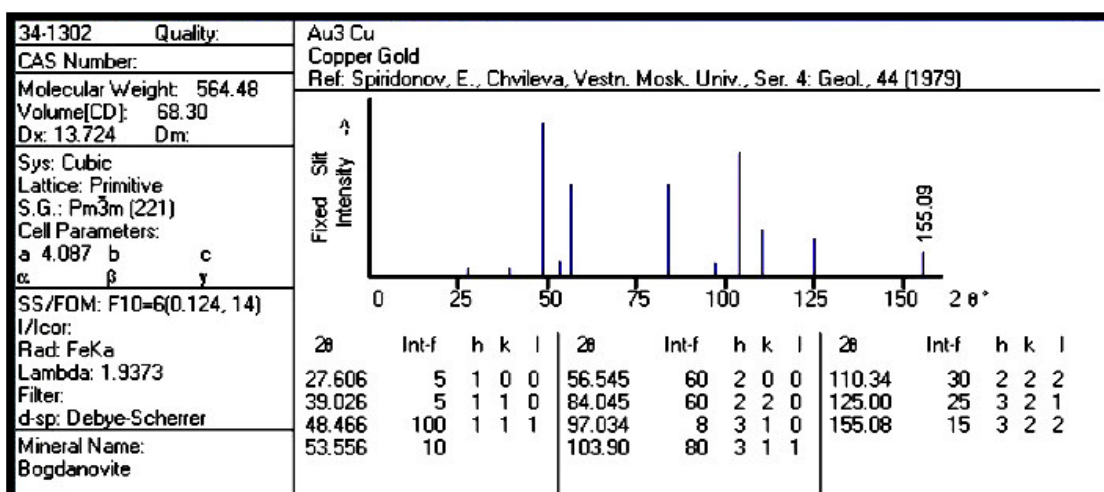


Figura 73 Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo CuAu.

Figura 74 Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo Cu₃Au₂.Figura 75 Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo Au₃Cu.

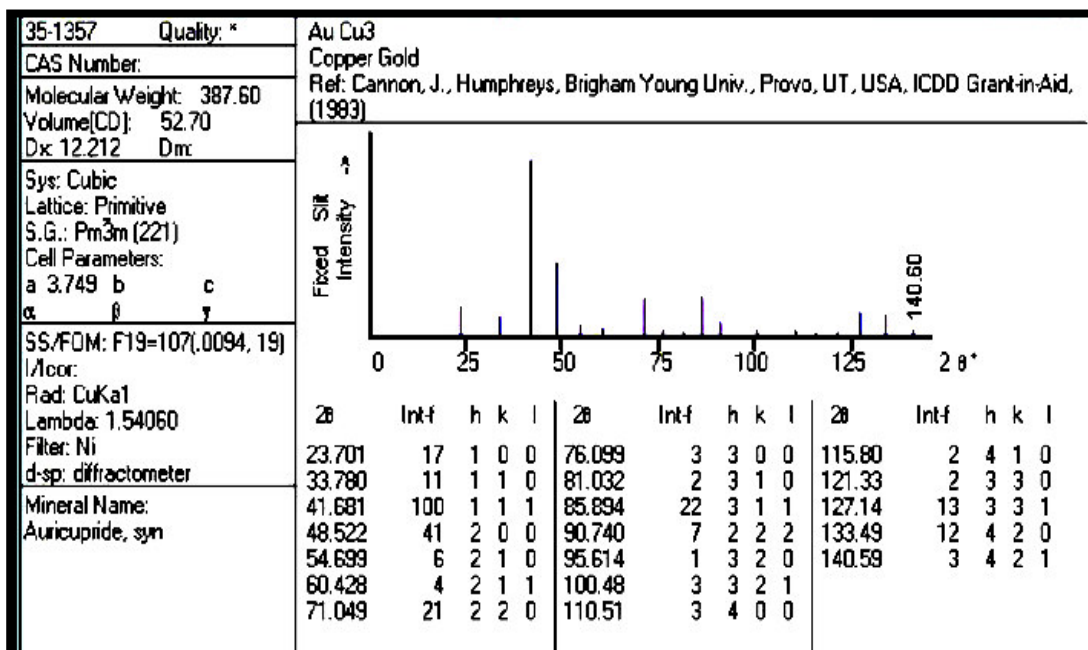


Figura 76 Patrón para difracción de rayos x de aleaciones tipo AuCu₃.

Con estos patrones de comparación se procede a buscar la mayor altura del pico a determinado ángulo y se compara con los obtenidos en las muestras utilizadas para análisis. Se buscan los picos de mayor altura y en que porcentaje se encuentran, si son similares a los de la muestra en cuenta a su ubicación (ángulo 2θ), se concluye que la aleación presenta esa estructura.

10. ANEXO 2

10.1 ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE PULIMENTO QUIMICO. ⁽⁴²⁾

Con base en el estudio que se ha realizado para la estandarización del proceso se seleccionaron las siguientes variables:

- ❖ pH: Es una variable muy importante debido a la producción de HCN (gas altamente tóxico) a partir de las soluciones cianuradas, porque a valores de pH inferiores a 8.5 hay elevados riesgos de intoxicación para las personas expuestas a éstos vapores. En la sección experimental, el pH se debe variar de acuerdo a la relación de cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno utilizados.
- ❖ Número de bombazos: Los joyeros al realizar el pulimento a sus piezas, permiten de 1 a 2 bombazos. Para el diseño factorial de experimentos se seleccionó 1 bombazo como rango inferior y 2 bombazos como rango *superior*.
- ❖ Temperatura: Los joyeros realizan el proceso a temperatura promedio entre 80 y 90 °C. En este estudio se seleccionó una temperatura de 25°C como rango inferior y una temperatura de 90°C como rango superior.
- ❖ R1 (Masa de metal / Vol. Solución NaCN): Se determinó que la relación Masa de metal / Vol. Solución NaCN es una variable importante para del proceso, debido a que cuando se minimizan los volúmenes de solución cianurada reducen los niveles de carga contaminante, por consiguiente se seleccionaron $R1 = 0,1$, para el rango inferior y $R1 = 0,2$ para el rango superior.

- ❖ R2 ([NaCN]/[H₂O₂]) :El proceso de pulimento químico se lleva a cabo empleando concentraciones de cianuro de sodio en solución iniciales 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 de aproximadamente 35 g/l. Entonces para del diseño factorial de experimentos se seleccionó un valor de 0,13 como rango inferior y uno de 0.31 como rango superior, para ésta relación.

- ❖ Brillo: El brillo es el poder de una superficie para reflejar la luz por reflexión especular, es decir, el tipo de reflexión proporcionada por un espejo. El brillo se ha definido como una variable respuesta del proceso, y dado que los joyeros no tienen cuantificación para esta variable, se diseñó y construyó un dispositivo especial de medición.

Cuando la bomba se realiza a diferentes temperaturas el tiempo para que ocurra la explosión puede oscilar entre 3 y 10 minutos según la concentración de cianuro y peróxido, pero si el proceso se realiza a temperaturas altas éste tiempo es muy corto de 5 a 10 segundos. Por esta razón, el tiempo no se tuvo en cuenta en el diseño factorial de los experimentos.

10.1.1 Registro de datos: Cuando se realizan mediciones de brillo se debe registrar la siguiente información:

- El brillo especular a 20°.
- La intensidad del haz de luz reflejado.
- Identificación de la escala de brillo con sus valores asignados.
- La identificación de cualquier espécimen cuyo valor en cualquier medida difiere por más de 3.0 en las lecturas individuales del promedio informado.

Para la medición del brillo en las probetas, se estableció una escala utilizando piezas de joyería pulidas químicamente por los artesanos joyeros de la ciudad, 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. Esta escala será la base para la estandarización del proceso de pulimento químico.

10.1.2 Indicadores de calidad de brillo para el oro. Para la interpretación de la información generada por el equipo medidor de brillo se plantea la utilización de descriptores de calidad, con el fin de caracterizar el brillo medido a las probetas y que responda al rango de medición del luxómetro (de 0 a 2000 luxes). Estos descriptores se presentan en la Tabla 13.

10.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

10.2.1 Elaboración de las probetas de oro. Para el estudio se elaboraron probetas de oro de 18 kilates, consistentes en láminas de 1cm x1cm y 1.5cm de espesor; las cuales se esquematizan en la Figura 77.

Las etapas para la elaboración de estas probetas fueron:

- El material, oro se fundió en una cuchara refractaria limpia, luego se vertió en una lingotera rectangular de hierro previa mente calentada.
- La pieza fundida se limó y se limpió para su posterior laminación, de tal forma que se obtuvieron probetas cuadradas de 1cm x 1cm con calibre 20, las cuales fueron perforadas en una esquina para ser sujetadas.
- Las probetas cortadas se sometieron a lavado hasta la completa eliminación de grasa y residuos.



Figura 77. Probetas de oro para pulimento químico.

10.2.2. Diseño de experimentos de acuerdo al número de variables. En la Tabla 19 se presentan los niveles mínimo y máximo de experimentación para cada variable de estudio.

Tabla 19 Variables de proceso seleccionadas para el diseño factorial

VARIABLES INDEPENDIENTES	Nivel de experimentación	
	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
B. Bombazos	1	2

Para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas, se planteó un diseño factorial de experimentos 2^4 con cuatro repeticiones en puntos medios, y para la interpretación de resultados se utilizó el programa HPS.

10.2.3 Resultados del diseño factorial de experimentos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 20 para las probetas de oro de 18 kilates.

Tabla 20. Pruebas de pulimento químico de probetas de oro amarillo de 18 kilates con cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno.

Exp.	Peso Inicial (g)	R1	Volume n NaCN(ml)	Volum en H ₂ O ₂ (ml)	R2	Tem p. (°C)	No. Bom bas	Tiempo (s)	Peso Final (g)	% de Perdidas	Brillo (Luxes)
1	0.22843	0.1	2.12	0.17	0.13	25	1	198	0.22417	1.86	728
2	0.48017	0.2	2.12	0.17	0.13	25	1	144	0.47415	1.25	1380
3	0.23269	0.1	2.12	0.17	0.31	25	1	600	0.22850	1.80	330
4	0.47457	0.2	2.12	0.17	0.31	25	1	600	0.46581	1.86	340
5	0.24908	0.1	2.12	0.17	0.13	90	1	18	0.24735	0.69	983
6	0.47738	0.2	2.12	0.17	0.13	90	1	15	0.47244	1.08	1750
7	0.23186	0.1	2.12	0.17	0.31	90	1	15	0.22553	2.73	1703
8	0.46796	0.2	2.12	0.17	0.31	90	1	10	0.45893	1.93	>2000
9	0.22103	0.1	2.12	0.17	0.13	25	2	201	0.21564	2.43	877
10	0.45947	0.2	2.12	0.17	0.13	25	2	180	0.44827	2.44	1366
11	0.22307	0.1	2.12	0.17	0.31	25	2	540	0.21569	3.31	102
12	0.47601	0.2	2.12	0.17	0.31	25	2	480	0.46295	2.74	901
13	0.24687	0.1	2.12	0.17	0.13	90	2	10	0.24108	2.35	>2000
14	0.46910	0.2	2.12	0.17	0.13	90	2	10	0.46055	1.82	650
15	0.23172	0.1	2.12	0.17	0.31	90	2	9	0.22901	1.17	1488
16	0.46112	0.2	2.12	0.17	0.31	90	2	10	0.44894	2.64	860

10.2.4 Análisis de significancia de las variables.

La evaluación de los resultados se realizó con la ayuda del programa STATGRAPHICS versión 99 para el análisis de diseño de experimentos, donde se obtuvieron los siguientes resultados:

10.2.4.1 Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto nos permite identificar cual o cuales variables independientes o sus interacciones tienen efecto significativo sobre la variable respuesta (Dependiente). En la Figura 78 se esquematiza, 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.

Figura 78 Diagrama de Pareto para los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos factorial diseñado.

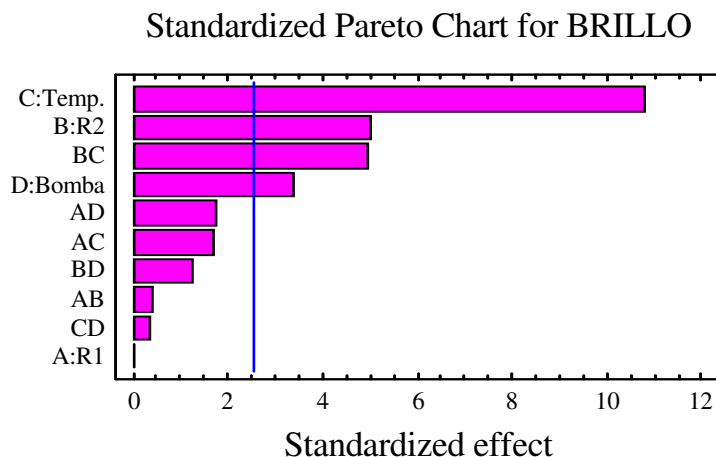


Figura 78. Diagrama de Pareto para el proceso de pulimento químico de oro de 18 kilates.

Según el análisis de Pareto se puede observar el grado de significancia que tiene la temperatura sobre la eficiencia del proceso químico de pulimento. Además, se observa que no es necesario para obtener buen nivel de brillo tener un control muy estricto sobre la concentración de cianuro y peróxido de hidrógeno en el proceso químico de pulimento. Otra conclusión al respecto es según el diagrama de Pareto como la relación cianuro peróxido de hidrógeno y su interacción con la temperatura tienen un grado de significancia medio, ya que si se aumenta la relación R2 pero no se trabaja a temperaturas altas el proceso va a ser ineficiente. Además, se observa una baja significancia del número de bombazos sobre la eficiencia del proceso lo que nos indica que si se trabaja a temperaturas altas y una relación R2 adecuada, no sería necesario someter la probeta a varios bombazos

De acuerdo al análisis por múltiple regresión, el brillo es función de la temperatura para los resultados obtenidos en el diseño de experimentos seleccionado, y adopta un comportamiento lineal con una correlación del 99%, que se representa mediante la ecuación (77) y su comportamiento se muestra en la Figura 79:

$$\mathbf{BR = 667,856 + 12,9058 * T} \quad \mathbf{(77)}$$

Donde: BR= Brillo (luxes)

T= Temperatura (°C)

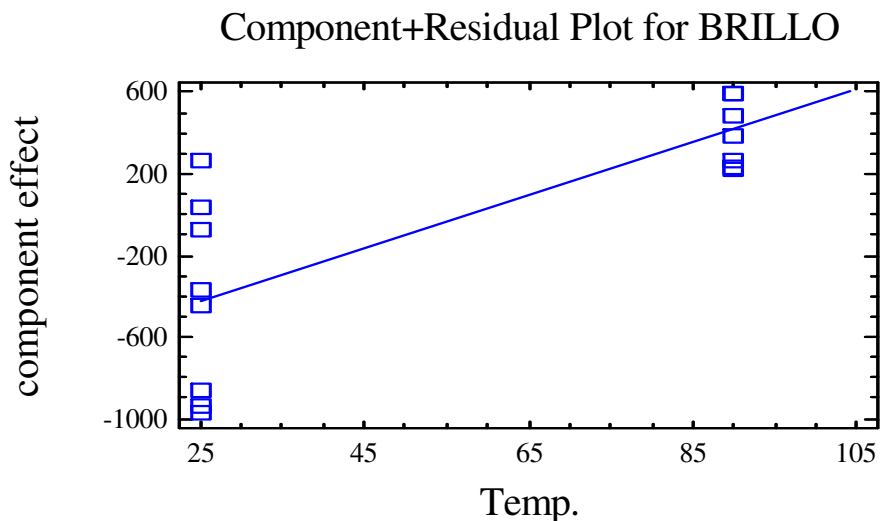


Figura 79. Brillo en función de la temperatura

La pendiente positiva en la ecuación (77), nos indica que a medida que aumentamos la temperatura el proceso químico de pulimento de oro y plata es más eficiente, o sea se produce un mayor grado de disolución de óxidos e hidróxidos que opacan la pieza.

De la misma forma el brillo en función de R2 para los resultados obtenidos en el diseño de experimentos seleccionado, adopta un comportamiento lineal con una correlación del 90%, que se representa mediante la siguiente ecuación (78) y su comportamiento se muestra en la Figura 80:

$$\mathbf{BR = 1880,95 - 2140,97 \cdot R2} \quad \mathbf{(78)}$$

Donde: BR= Brillo (luxes)

R2= Relación [NaCN]/ [H₂O₂]

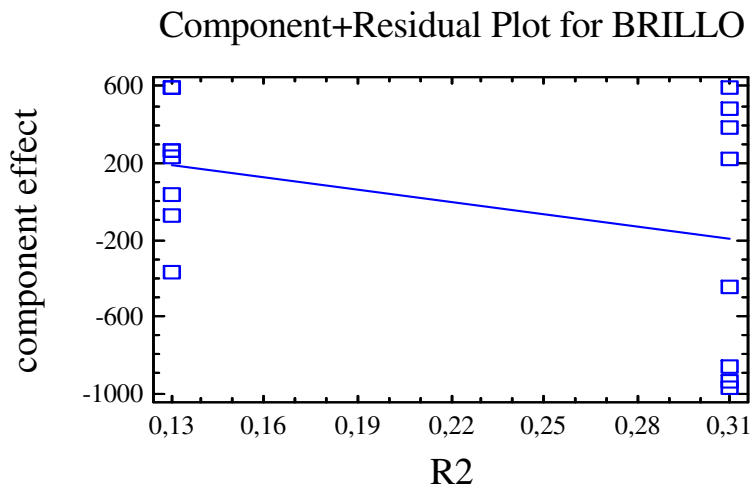


Figura 80. Brillo en función de R2

La pendiente negativa en la ecuación (78), nos indica que a medida que aumentamos la relación el proceso químico de pulimento de oro y plata es menos eficiente, o sea se produce un menor grado de disolución de óxidos e hidróxidos debido a que la concentración de agente oxidante es menor, lo que nos indica que los potenciales de disolución están situados hacia potenciales mas catódicos.

Igualmente que en los casos anteriores, el brillo en función del número de bombas para los resultados obtenidos en el diseño de experimentos seleccionado, adopta un comportamiento lineal con una correlación del 90%, que se representa mediante la ecuación (79) y su comportamiento se presenta en la Figura 81:

$$\mathbf{BR=1017,13 + 261,875 \cdot NB} \quad \mathbf{(79)}$$

Donde: BR= Brillo (luxes)

NB= Numero de bombazos

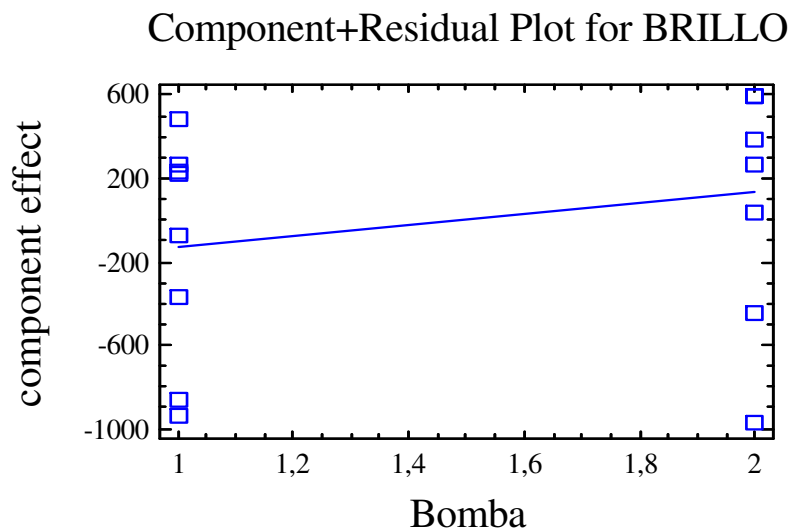


Figura 81. Brillo en función del número de bombazos

La pendiente positiva en la ecuación (79), nos indica que a medida que aumentamos el número de bombazos el proceso químico de pulimento de oro y plata es más eficiente aunque el grado de significancia no es muy alto, lo que nos indica que no es una variable importante en el proceso. En otras palabras si controlamos la temperatura y la relación R2 no es necesario modificar el número de bombazos para obtener un buen nivel de brillo en las piezas.

Ahora se analizará el efecto de las interacciones entre las variables independientes sobre la variable dependiente (Brillo) desde el punto de vista estadístico.

El brillo en función de la interacción entre la temperatura y la relación R2 para los resultados obtenidos en el diseño de experimentos seleccionado, adopta un comportamiento lineal con una correlación del 99%, que se representa mediante la ecuación (80) y su tendencia se muestra en la Figura 82:

$$\mathbf{BR = 1138,87 + 12,9058*T - 2140,97*R2} \quad \mathbf{(80)}$$

Donde: BR= Brillo (luxes)

R2= Relación [NaCN]/ [H₂O₂]

T= Temperatura (°C)

La pendiente positiva en la ecuación (80), nos indica la gran significancia que tiene la temperatura en la eficiencia del proceso químico de pulimento y nos confirma lo indicado para la Figura 80.

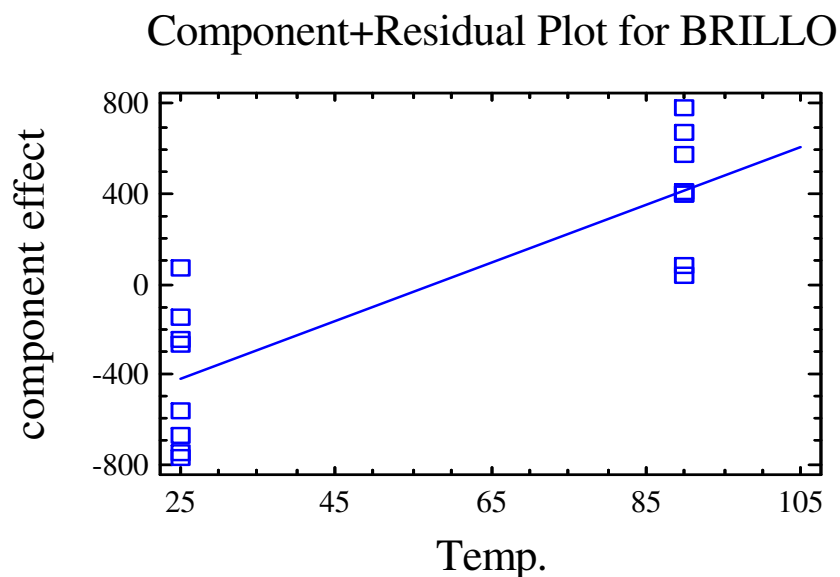


Figura 82. Brillo en función de la interacción Temperatura - R2

Ahora, teniendo en cuenta la influencia simultánea de todas las variables de entrada que mostraron una influencia significativa sobre la variable de respuesta, entonces, el brillo en función del número de bombas, la temperatura, R1 y R2 para los resultados obtenidos en el diseño de experimentos seleccionado, adopta un comportamiento lineal con una correlación del 99%, que se representa mediante la ecuación (81) y el comportamiento se presenta en la Figura 83:

$$BR = 751,495 + 12,9058 \cdot T - 2140,97 \cdot R2 + 261,875 \cdot NB - 36,25 \cdot R1 \quad (81)$$

Donde: BR= Brillo (luxes)

R2= Relación [NaCN]/ [H₂O₂]

T= Temperatura (°C)

R1= Relación masa de oro/ Vol. NaCN

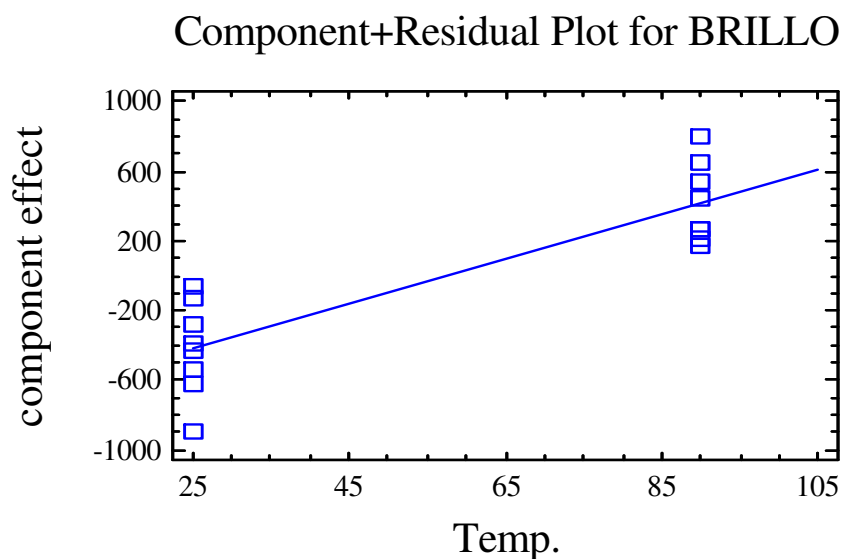


Figura 83. Brillo en función de la interacción temperatura, número de bombas, R2 y R1

La pendiente positiva en función de la temperatura en la ecuación (81), nos indica la gran significancia que tiene la temperatura en la eficiencia del proceso químico de pulimento y nos confirma lo indicado en las Figuras 79 y 82.

10.2.4.2 Brillo de las piezas de oro de 18 kilates.

pH: Es importante anotar que bajo las condiciones de operación analizadas, no se presentan valores de pH inferiores a 9, lo cual garantiza seguridad en el proceso evitando la formación de HCN. Otra observación importante acerca del pH, es su aumento justo después de ocurrida la reacción bomba; lo cual puede deberse a la formación de iones hidroxilo por la descomposición del peróxido o a la hidrólisis del cianuro para producir amoníaco.

Brillo: En cuanto al brillo, se observaron mejores resultados para las probetas pulidas a altas temperaturas, bajo estas condiciones la velocidad de disolución del metal también es mayor; ocurriendo la bomba a tiempos cortos; justamente lo contrario a los experimentos a temperatura de 25°C. Luego puede atribuirse el brillo obtenido al agresivo 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 el metal.

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 ha conseguido cuando el proceso se realiza a baja temperatura, debido a una velocidad de disolución de especies metálicas muy lenta y baja. Por otra parte la oxidación se lleva a cabo y en las superficies se observan recubiertas o manchadas por películas formadas por el metal oxidado, pero que no alcanzan a ser removidas.

Es conocido que la cinética de la disolución de los metales preciosos en soluciones de cianuro concentradas (mayores a 500 ppm de CN^-), es ampliamente dominada por la concentración de oxígeno disuelto. En la Figura 84 se aprecia que la concentración de oxígeno aumenta inicialmente con el tiempo y con la temperatura y luego disminuye en todos los casos; lo

anterior se debe al aumento de la cinética de descomposición del peróxido para generar oxígeno libre. Esta es una condición favorable para el proceso bomba, el cual se desarrolla en tiempos muy cortos y a concentraciones mayores a 1000 ppm de CN^- .

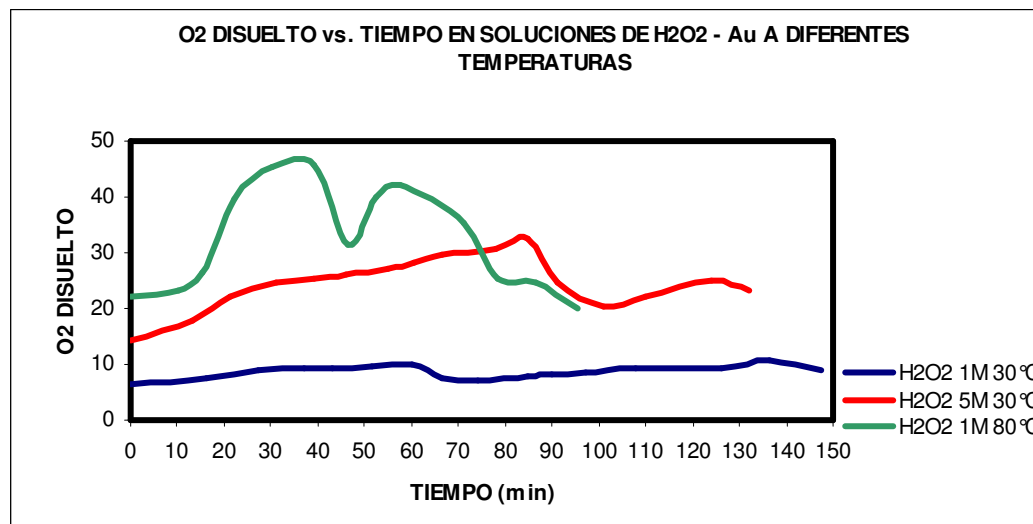


Figura 84. Variación del oxígeno disuelto con el tiempo en soluciones H₂O₂ – Au

10.2.4.3 Caracterización fisicoquímica de las soluciones provenientes de la bomba. La concentración de metales presentes, correspondientes 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.

La valoración del consumo de cianuro es complicada en éste tipo de sistemas, debido a la presencia del peróxido quien continuamente oxida al

cianuro presente, por éste motivo es posible que haya mas cantidad de cianuro libre en las reacciones realizadas con menor cantidad de peróxido. Las Tablas 21 y 22 resumen los resultados de la caracterización de los efluentes del proceso de pulimento químico.

Tabla 21. Análisis fisicoquímico de las pruebas de pulimento químico de probetas de oro amarillo de 18 kilates con cianuro de sodio y peroxido de hidrógeno.

Exp.	pH	Cianuro (ppm)	Concentración De Metales (ppm)				
			Au	Ag	Cu	Zn	Ni
1	10.23	-	1125.39	194.57	15.48	0.4	< 0.1
2	10.29	-	1526.83	50.09	23	0.61	< 0.1
3	10.25	-	974.83	186.04	68.23	2.1	< 0.1
4	10.54	-	1953.39	101.09	45.62	4.56	< 0.1
5	9.92	-	473	84.09	23	0.57	< 0.1
6	10.62	-	1222.74	123.57	49.38	1.08	< 0.1
7	11.46	-	1827.97	126.57	45.62	0.37	< 0.1
8	11.91	-	2254.48	139.22	19.24	2.91	< 0.1

Tabla 22. Análisis fisicoquímico de las pruebas de pulimento químico de probetas de oro amarillo de 18 kilates con cianuro de sodio y peroxido de hidrógeno.

Exp.	pH	Cianuro (ppm)	Concentración de metales (ppm)				
			Au	Ag	Cu	Zn	Ni
9	10.16	-	675.61	54.78	13.39	0.79	< 0.1
10	10.26	-	1212.07	71.78	58.61	0.37	< 0.1
11	10.48	-	976.70	122.78	34.11	0.69	< 0.1
12	10.45	-	1152.35	76.02	68.03	1.39	< 0.1
13	10.23	-	738.33	97.28	73.68	1.49	< 0.1
14	10.12	-	939.07	110.02	32.23	0.29	< 0.1
15	10.04	-	349.41	63.28	45.42	1.00	< 0.1
16	11.90	-	939.07	148.28	36.00	1.69	< 0.1

Según los resultados obtenidos durante el desarrollo del estudio del proceso de pulimento de piezas de oro, a continuación se proponen las condiciones más adecuadas para este proceso:

1. Realizar el pulimento a altas temperaturas. Se recomienda emplear una temperatura de bombeo entre 80 a 90°C, ya que por debajo de este rango de temperatura, se presenta manchado de las piezas debido a la

aparición de óxidos de plata y cobre. Para temperaturas superiores a 90°C, se presentaron emisiones de vapores tóxicos de cianuro que comprometen la salud de los operarios.

2. Efectuar 2 bombazos para el pulimento químico, retirando las piezas de la solución cianurada antes de que ocurra la explosión para evitar una excesiva remoción de material. Una vez realizado el pulimento, se recomienda sumergir las piezas en cianuro caliente para igualar el color y seguidamente lavar las piezas con abundante agua para retirar los residuos de cianuro de la superficie.

3. Utilizar la mínima relación R2 ($[\text{NaCN}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$), puesto que al emplear bajas concentraciones de cianuro de sodio, se obtienen valores favorables de brillo y a la vez se reducen los niveles de carga contaminante en los vertidos.

4. Utilizar la mínima relación R1 (Masa Metal / Vol. NaCN).