

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO
NÍTRICO UTILIZADO EN LOS TALLERES DE BUCARAMANGA**

JOSÉ ANDRÉS REYES ECHEVERRÍA

LUIS ALBERTO HIGUERA SERRANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2004

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO
NÍTRICO UTILIZADO EN LOS TALLERES DE BUCARAMANGA**

JOSÉ ANDRÉS REYES ECHEVERRÍA

LUIS ALBERTO HIGUERA SERRANO

**Trabajo presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

DIRECTOR: Ing. MSc. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS

CODIRECTOR: Dr. HUMBERTO ESCALANTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2004

*A mis padres, por cada sonrisa,
A mis abuelos, tías y primos, por su cariño, compañía y amistad.*

José Andrés

*A Dios, que me dio a mis padres, hermanos, tíos y amigos, quienes me
apoyaron en todo momento*

Luis Alberto

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen de todo corazón a:

- Julio Elías Pedraza, Director del Proyecto, por compartir su sapiencia, su paciencia y dedicación incondicional.
- Humberto Escalante, director del macroproyecto, por sus valiosas enseñanzas.
- Julio César Pérez, por su compañía, entusiasmo y colaboración
- Custodio Vásquez, por su colaboración en el área estadística.
- Los compañeros de Maestría y de Pregrado del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente.
- Todas aquellas personas que nos acompañaron y ayudaron para cumplir este objetivo.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN.....	17
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO	22
1.1 MÉTODOS DE REFINACIÓN DE ORO.....	22
1.1.1 Métodos pirometalúrgicos.....	22
1.1.2 Métodos electrolíticos.....	22
1.1.3 Métodos químicos.....	23
1.2 EXPLICACIÓN TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE DISOLUCIÓN DE LOS METALES ESTUDIADOS.....	27
1.3 PRECIPITACIÓN DE LA PLATA CON CLORURO DE SODIO Y POSTERIOR REDUCCIÓN A PLATA METÁLICA	34
1.4 PROPIEDADES DEL ÁCIDO NÍTRICO.....	34
1.4.1 Toxicidad del ácido nítrico.....	35
1.5 CARGA CONTAMINANTE INHERENTE AL PROCESO	35
1.5.1 Metales pesados.....	35
1.5.2 Evaluación de la carga contaminante de los efluentes del proceso de refinación de oro con ácido nítrico.....	37
2. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO USANDO COBRE COMO ELEMENTO DE ENCUARTE.....	42
2.1 PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA.....	42
2.1.1 Caracterización de la muestra de oro a refinar.....	42

2.1.2 Encuarte del lingote de retal de oro.....	43
2.1.3 Caracterización química de la muestra encuartada.....	44
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	46
2.2.1 Variables estudiadas.....	46
2.2.2 Diseño de experimentos.....	46
2.2.3 Procedimiento experimental.....	48
2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS	49
2.3.1 Diseño de experimentos A	49
2.3.2 Diseño de experimentos B	55
2.3.3 Diseño de experimentos C	62
2.4 MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO	64
2.5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DEL ESTUDIO DEL PROCESO DE REFINACIÓN USANDO COBRE COMO ELEMENTO DE ENCUARTE	67
3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO USANDO PLATA COMO ELEMENTO DE ENCUARTE.....	68
3.1 PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LA LÁMINA ENCUARTADA CON PLATA.....	68
3.1.1 Composición de la muestra de retal de oro a refinar	68
3.1.2 Encuarte del lingote de retal de oro con plata	68
3.1.3 Caracterización química de la muestra encuartada con plata	68
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	69
3.2.1 Variables estudiadas.....	69
3.2.2 Diseño de experimentos para el encuarte con plata.....	69
3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS	70
3.3.1 Diseño de experimentos D	70
3.3.2 Diseño de experimentos E	78
3.4 MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO.....	80

3.5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DEL ESTUDIO DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO USANDO PLATA COMO ELEMENTO DE ENCUARTE.....	84
4. EVALUACIÓN TÉCNICA Y AMBIENTAL DE LOS PROCESOS PROPUESTOS.....	85
4.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE	85
4.2 EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS PROCESOS PROPUESTOS.....	91
5. ESTANDARIZACIÓN DE PROCESOS	93
5.1 MONTAJE	93
5.1.1 Protocolo para la realización del proceso de refinación de oro con ácido nítrico	93
6. CONCLUSIONES GENERALES	97
7. RECOMENDACIONES.....	99
BIBLIOGRAFÍA.....	100
ANEXOS	103

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Árbol de orígenes y consecuencias del problema.	21
Figura 2. Diagramas de Pourbaix para la plata en solución de HNO_3	29
Figura 3. Diagramas de Pourbaix para el cobre en solución de HNO_3.	31
Figura 4. Diagramas de Pourbaix para el zinc en diferentes concentraciones de solución de HNO_3.	33
Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el oro en solución de ácido nítrico.	33
Figura 6. Esquema del proceso de caracterización química de la muestra de retal de oro inicial y los resultados obtenidos.	42
Figura 7. Esquema del proceso de preparación de la muestra de retal de oro lamindado, encuartado con cobre.	43
Figura 8. Representación de la lámina encuartada y la localización de las muestras tomadas para su análisis.	44
Figura 9. Esquema del proceso de caracterización química de la lámina de material encuartado con cobre y los resultados (los porcentajes de metales corresponden a la composición promedio de toda la lámina).	44
Figura 10. Composición química de las diferentes secciones de la lámina de oro encuartada con cobre	45
Figura 11. Esquema del procedimiento para realizar las pruebas experimentales.	48
Figura 12. Sistema experimental.	49
Figura 13. Gráficas comparativas entre el cobre o plata disueltos en relación al cobre o plata inicial en las muestras de los experimentos del diseño A	51
Figura 14. Porcentajes de cobre y plata disueltos en las muestras de los experimentos del diseño A.	52
Figura 15. Gráfica de Pareto para la variable respuesta principal (cobre disuelto).	55
Figura 16. Gráficas comparativas entre el cobre o plata disueltos en relación al cobre o plata inicial en las muestras del diseño B	56
Figura 17. Porcentajes de cobre y plata disueltos en las muestras del diseño B.	57

Figura 18. Gráficas de Pareto para la dos variables respuesta: cobre disuelto y plata disuelta del diseño B	59
Figura 19. Efectos de las variables independientes sobre las dos variables respuesta.	60
Figura 20. Superficies de respuesta para los dos valores extremos de la relación R.	61
Figura 21. Gráfica de Pareto para disolución del cobre mediante el diseño C.	63
Figura 22. Curva que representa el modelo matemático propuesto, junto con los puntos corresponden a los resultados experimentales.	66
Figura 23. a. Valores observados experimentalmente vs valores predichos por el modelo. b. Efectos de las componentes para el ácido, según el modelo ajustado.	67
Figura 24. Gráfica comparativa de los contenidos de metales leídos en cada muestra utilizada en el diseño D	71
Figura 25. Gráficas comparativas entre el cobre o plata disueltos en relación al cobre o plata inicial en las muestras del diseño D	73
Figura 26. Porcentajes de cobre y plata disueltos en las muestras del diseño D.	74
Figura 27. Gráficas de Pareto para las dos variables respuesta: cobre disuelto y plata disuelta del diseño D.	76
Figura 28. Efectos de las variables independientes sobre las dos variables respuesta en el diseño D.	76
Figura 29 . Gráfica comparativa de los porcentajes de metales leídos para cada muestra del diseño D	78
Figura 30. Gráficas de Pareto para las dos variables respuesta: cobre disuelto y plata disuelta del diseño E.	80
Figura 31. Curva que representa el modelo matemático propuesto junto con los puntos que corresponden a los resultados experimentales.	82
Figura 32. a. Valores observados vs valores predichos. b. Efectos de las componentes.	82
Figura 33. Balance de metales no deseados en el proceso de refinación encuartando con plata.	91
Figura 34. Balance de metales no deseados en el proceso de refinación encuartando con cobre	92

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Valores de las constantes termodinámicas y cinéticas para la reacción de disolución de la plata	27
Tabla 2. Valores de las constantes termodinámicas y cinéticas para la reacción de disolución del cobre	27
Tabla 3. Clasificación de los metales pesados según su toxicidad	36
Tabla 4. Límites máximos permisibles en Colombia para vertimientos a redes de alcantarillado público.	37
Tabla 5. Escala de calificación estándar para los diferentes parámetros	38
Tabla 6. Escala de calificación estándar	39
Tabla 7. Ecuaciones para los rangos de calificación estándar de cada variable.	40
Tabla 8. Grupos de importancia y sus respectivos pesos de incidencia ambiental	41
Tabla 9. Composición química de la lámina de oro encuartada con cobre (los porcentajes corresponden a la composición promedio de las dos muestras tomadas en cada sección, duplicados).	45
Tabla 10. Diseño de experimentos.	47
Tabla 11. Resultados de las pruebas realizadas con los valores de las variables correspondientes a las combinaciones del diseño A.	50
Tabla 12. Análisis de varianza para las dos variables respuesta: porcentaje de plata y porcentaje de cobre disueltos en el diseño A.	53
Tabla 13. Resultados de las pruebas experimentales del diseño B.	55
Tabla 14. Análisis de varianza ajustado para las variables respuesta (porcentaje de cobre y porcentaje de plata disueltos) en el diseño B.	58
Tabla 15. Mejores condiciones según el diseño B calculadas optimizando el porcentaje de disolución de cobre a 100% por medio del software estadístico.	61
Tabla 16. Diseño y resultados de las pruebas del diseño C para un valor de R correspondiente al óptimo del diseño B: 13ml/g	62
Tabla 17. Análisis de varianza para el porcentaje de disolución de cobre mediante el diseño C.	63

Tabla 18. Mejores condiciones según el diseño C calculadas optimizando el porcentaje de disolución de cobre a 100%	64
Tabla 19. Resultados del análisis de regresión múltiple calculado por el software a partir de los datos de los diseños B y C.	65
Tabla 20. Diseño D de experimentos para el proceso de refinación con ácido nítrico usando plata como elemento de encuarte.	69
Tabla 21. Composición química de las muestras encuartadas con plata utilizadas en el diseño D.	70
Tabla 22. Resultados de las pruebas realizadas con los valores de las variables correspondientes a las combinaciones del diseño D.	72
Tabla 23. Análisis de varianza para las dos variables respuesta: porcentaje de plata y porcentaje de cobre disueltos en el diseño D.	75
Tabla 24. Análisis de regresión múltiple para un modelo con mejor ajuste a los resultados experimentales del diseño D	77
Tabla 25. Mejores condiciones según el diseño D calculadas optimizando el porcentaje de disolución de plata a 100%.	78
Tabla 26. Diseño y resultados de las pruebas del diseño E, para un valor de R=15ml/g	79
Tabla 27. Análisis de varianza para porcentaje de plata disuelta en el diseño E.	79
Tabla 28. Mejores condiciones según el diseño E calculadas optimizando el porcentaje de disolución de plata a 100%.	80
Tabla 29. Resultado del análisis de regresión múltiple calculado por el software a partir de los datos de los diseños D y E.	81
Tabla 30. Especificaciones para la determinación de los parámetros estudiados.	85
Tabla 31. Valores de los parámetros de los efluentes del proceso de refinación encuartando con cobre.	86
Tabla 32. Valores de los parámetros de los efluentes del proceso de refinación encuartando con plata.	86
Tabla 33. Parámetros de calidad Q para el proceso de refinación utilizando cobre como material de encuarte.	87
Tabla 34. Parámetros de calidad Q para el proceso de refinación utilizando plata como material de encuarte.	88

Tabla 35. Grados de importancia en el cálculo del ICC, para el proceso utilizando cobre como material de encuarte.	88
Tabla 36. Grados de importancia en el cálculo del ICC, para el proceso utilizando plata como material de encuarte.	89
Tabla 37. Índice de carga contaminante para efluentes tomados en algunos talleres de Bucaramanga realizado por Guerrero y Mindiola (7).	89
Tabla 38. Comparación entre los parámetros evaluados en los talleres de Bucaramanga (Guerrero y Mindiola(7)) y los medidos en los procesos propuestos.	90
Tabla 30. Porcentajes de metales de encuarte disueltos utilizando las mejores condiciones encontradas experimentalmente y con la ayuda del software estadístico. a. En el proceso encuartando con cobre. b. En el proceso alternativo encuartando con plata.	91

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Cálculo tipo para la medición de metales en las muestras.	104
Anexo B. Diagrama general del proceso de refinación de oro con ácido nítrico.	106

TITULO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO UTILIZADO EN BUCARAMANGA^{*}.

AUTORES: José Andrés Reyes Echeverría y Luis Alberto Higuera Serrano ^{**}

Palabras claves: refinación, oro, ácido nítrico, metales preciosos, joyería, encuarte, mejores condiciones.

RESUMEN: La forma actual de efectuar el proceso de refinación de oro en la región es considerablemente empírica, y ha sido aprendida por el paso de conocimientos entre generaciones. Se ejecuta de una manera artesanal, poco tecnificada, y en muchos de los casos desconociendo los mismos productos y reacciones llevadas a cabo. La mayoría de los talleres de joyería y refinación no cuentan con la infraestructura, los conocimientos apropiados, ni con los sistemas de control suficientes para los procesos; además el medio ambiente y la salud de las personas se ven expuestas a un continuo riesgo por la cantidad de desechos químicos contaminantes producidos. Por tales razones se diseñó este trabajo con el propósito de plantear alternativas para el mejoramiento técnico y ambiental del proceso de refinación de oro con ácido nítrico utilizado en Bucaramanga.

El proyecto se divide en dos partes fundamentales: el estudio experimental del proceso utilizando cobre como elemento de encuarte, el cual es tradicionalmente empleado, y el estudio del proceso encuartando con plata, este segundo con el fin de demostrar las ventajas ambientales y económicas de utilizar plata para posteriormente recuperarla de los efluentes y no arrojarla a las cañerías como sucede con el cobre. Para tal fin se realizó la caracterización del material a refinar y cinco diseños de experimentos factoriales en los cuales se estudiaron las variables independientes concentración de ácido nítrico, temperatura y relación volumen-masa y las variables respuesta porcentaje de cobre y plata disuelta. Los resultados fueron analizados estadísticamente con la ayuda de un software especializado para encontrar las mejores condiciones de las variables.

Una vez optimizadas las respuestas se procedió a evaluar la carga contaminante, resultando menos perjudicial y demostrando que con valores menores de las variables independientes estudiadas se obtiene un material de similares características de pureza.

^{*} Trabajo de grado

^{**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica. Director: Julio Elías Pedraza Rosas.

TITLE: EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE NITRIC ACID GOLD REFINING PROCESS USED IN BUCARAMANGA *

AUTHORS: José Andrés Reyes Echeverría and Luis Alberto Higuera Serrano **

Keywords: Pollution, nitric acid, refining process, jewels.

ABSTRACT: The current way to make the gold refining process in the region is considerably empirical and has been learned by the transfer of knowledges among generation. It is executed into handmade way, little tecnificate and unknowing the products and reactios. So much shops of refining don't have the appropriated infrastructure, knowledge and control systems. Also the environment and the health of the people seems exposed into continuous risk for the chemical polluting residues. This research work was made with the intention of expound the way to the technical and environment improvement of the gold refining process with the nitric acid in Bucaramanga.

The project is divided in two parts: The experimental study of the process using copper like alloy element and the study of the process with silver like alloy element, this second with the intention of demonstrate the economic and environmental advantage of use silver for then recover it of the liquid products and don't dash it to the pipes like happen with the cooper. The process was based in the characterization of the element to be refinated, and factorial experimental designs, in the latest were studied the independent variable concentration of nitric acid, temperature and volume - mass relationship and the variable answer percentage of solved copper and silver; the results were analyzed statistically with a special software, that helps to find the best condition of the variable.

Once optimized the answers, the polluting charge was evaluated, and was demonstrated that with the lowest values of the independent studied variables can be obtained a material of similar characteristics of purity.

* Degree work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica. Director: Julio Elías Pedraza Rosas.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el área metropolitana de Bucaramanga es el principal polo productor de joyas del país, siendo la responsable de aproximadamente el 70% del mercado nacional, con más de 1000 talleres de joyería y refinación de oro¹ que son importante soporte de la economía local y regional, y que además de generar gran cantidad de empleos directos e indirectos hacen parte activa del sector pujante de la ciudad.

La mayoría de esos talleres no cuentan con la infraestructura apropiada, ni con los sistemas de control y manejos adecuados suficientes para los procesos; es así que el medio ambiente y la salud de las personas se ven expuestas a un continuo riesgo inminente por la cantidad de desechos químicos producidos.

El trabajo de la joyería aún se efectúa de forma muy artesanal obteniendo piezas bien trabajadas y de alta competitividad en el mercado nacional y en algunos casos en el internacional. Los talleres que realizan la refinación de oro lo hacen mediante el uso del ácido nítrico. Esta tecnología permite trabajar con diferentes fuentes y cantidades de oro, plata y cobre, y requiere de materiales y equipos de bajo costo y mínima complejidad que están al alcance de cualquier taller. Sin embargo, el proceso se realiza en forma muy empírica desconociendo los aspectos teóricos y las leyes que lo rigen, causando no solo grandes pérdidas de materia prima y de insumos, sino también grandes perjuicios ambientales.

Los procesos usados en los talleres de refinación y joyería son realizados en su gran mayoría sin ningún tipo de control, y peor aún, causan gran contaminación, afectando tanto a las aguas del alcantarillado y al suelo, debido a los efluentes arrojados sin algún tratamiento, como a la atmósfera por la emisión de gases de óxidos nitrosos.

La forma actual de efectuar el proceso de refinación es considerablemente empírica, y ha sido aprendida por el paso de conocimientos de padres a hijos, de una generación a otra.

Por lo tanto se ejecuta de una manera muy artesanal y poco tecnificada, y en muchos casos desconociendo los mismos productos y las reacciones llevadas a cabo en el proceso.

El sector de los pequeños y medianos talleres de refinación en general afronta grandes dificultades debido a la falta de tecnología y recursos para su perfeccionamiento. Por lo anterior, es indispensable proponer métodos que permitan una disminución de costos, con el mínimo de inversión en lo posible y a su vez ayuden a controlar y disminuir los desechos contaminantes producidos. En general, los trabajadores de la joyería de nuestro país, que como artistas han demostrado ser excepcionales, han tenido muy poca capacitación en relación a los pasos más importantes que conllevan a la purificación de los metales preciosos. Las pocas indicaciones que les han facilitado, casi siempre han sido para resaltar puntos negativos más no las ventajas. Mediante la propuesta de un método de refinación comprobado en el laboratorio se podría no solo disminuir el gasto de reactivos, sino mejorar la calidad del producto y por tanto la competitividad del sector.

Con el pasar del tiempo, los adelantos tecnológicos y la globalización ha sido inminente el desarrollo metalúrgico en el procesamiento y transformación de los metales preciosos. Debido al perfeccionamiento de aleaciones con características físicas y químicas específicas, el oro que inicialmente fue usado como objeto decorativo, ahora es usado en componentes electrónicos, acuñación de monedas, recubrimientos especiales, procesos catalíticos y en la medicina. Los mencionados desarrollos en la utilización y en el procesamiento de este preciado metal no sólo tienden a reflejarse en los aspectos económicos, en términos de aumentar la eficiencia de los procesos y reducir los costos, sino también, en lo relativo a las implicaciones medioambientales concernientes al control de los efluentes líquidos y de las emisiones de gases contaminantes.

El oro continúa teniendo una gran demanda y, como resultado, su precio se sigue manteniendo a un nivel alto, y lo que es más importante, con una relativa estabilidad. Esta circunstancia hace que sea interesante el estudio de las aleaciones auríferas,

¹ Fuente: www.cdmb.gov.co

además de que existe una continua inquietud en la búsqueda de mejoras de los procesos ya establecidos.

El oro utilizado en nuestra ciudad para los procesos de joyería es refinado en su gran mayoría con ácido nítrico, el cual es muy atractivo, gracias a la menor probabilidad de pérdida del metal precioso debido a que este no se disuelve durante el proceso. Tal factor hace que los clientes de los talleres de refinación prefieran este método ya que en ningún momento pierden de vista el oro en procesamiento. Es uno de los procesos más asequibles para el pequeño y mediano taller debido a que permite la separación del oro sin grandes complicaciones y no exige demasiados equipos.

Por las anteriores razones fue necesario un estudio teórico experimental del proceso con el fin de obtener las mejores condiciones para llevarlo a cabo y por ende tratar de solucionar los problemas mencionados.

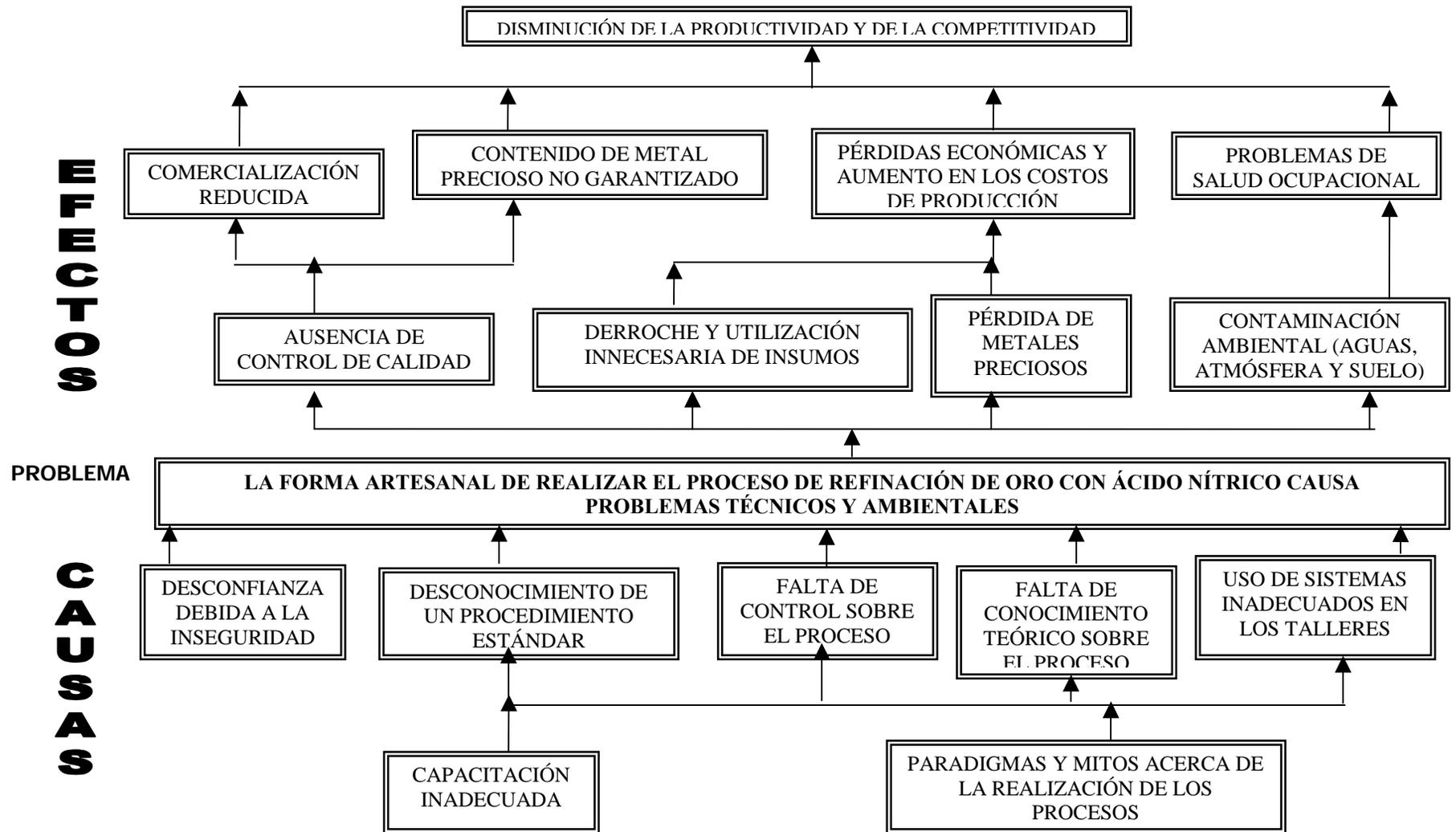
En la literatura consultada y en internet se encontraron procedimientos propuestos para la refinación de oro con ácido nítrico, sin embargo ninguno de estos es considerado como un estándar y las referencias varían en cuanto a cantidades, concentraciones de ácido y otras variables, cuyos valores incluso no son especificados en algunos casos, dejando el proceso sujeto al azar y al empirismo. En las diferentes fuentes consultadas no se hace distinción entre hacer la encuartación del oro con cobre o con plata; sin embargo en los talleres del área metropolitana de Bucaramanga se utiliza como elemento encuartante el cobre, y debido a su bajo precio comparado con el de la plata no es recuperado del efluente líquido resultante del proceso de refinación y es finalmente arrojado a los desagües o cañerías de la ciudad en forma de nitratos, sin ningún tipo de tratamiento para evitar la contaminación de los ríos a los cuales van a llegar finalmente. Al estudiar experimentalmente la posibilidad de proponer el encuarte con la plata y su posterior recuperación aporta a la disminución tanto de los costos como de la contaminación al medio ambiente.

Como objetivo general de este trabajo se propuso plantear alternativas para el mejoramiento técnico y ambiental del proceso de refinación de oro con ácido nítrico, utilizado en los talleres de Bucaramanga, para lo cual se plantearon los siguientes

objetivos específicos: evaluar técnica y ambientalmente el proceso de refinación de oro con ácido nítrico; estandarizar el proceso actual para la refinación de oro con ácido nítrico utilizado en los talleres de Bucaramanga; evaluar experimentalmente y formular propuestas para el mejoramiento del proceso de refinación de oro con ácido nítrico mediante el planteamiento de un método alternativo; y finalmente evaluar el proceso alternativo de refinación de oro con ácido nítrico propuesto frente al proceso actual previamente estandarizado.

Para abordar el problema con mayor facilidad, se identificaron sus orígenes y consecuencias mediante el árbol de causas-efectos presentado en la Figura 1.

Figura 1. Árbol de orígenes y consecuencias del problema.



1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO

La refinación de oro es el proceso que consiste en liberar este metal de impurezas y otros metales, con el propósito de obtener un alto grado de pureza, para fines comerciales, científicos o industriales.

1.1 MÉTODOS DE REFINACIÓN DE ORO²

Actualmente existen varios procesos para obtener el oro con la pureza que su utilización práctica exige: pirometalúrgicos, electrolíticos y químicos. Las plantas modernas, con el fin de incrementar la eficiencia y la flexibilidad de la refinería como un todo, combinan dos o más procesos de los que a continuación se describen.

1.1.1 Métodos pirometalúrgicos.

El tratamiento pirometalúrgico conocido como Proceso Miller, consiste en fundir el oro e insuflarle un chorro de cloro gaseoso con el fin de formar los cloruros de plata, cobre, plomo, cinc y otros metales que acompañan al oro como impurezas. Los cloruros metálicos allí formados se volatilizan total o parcialmente, y los que no, quedan en estado líquido flotando encima del oro líquido ya purificado, formando parte de la escoria. Con este proceso se obtiene un oro con una ley de 997-999 milésimas. Es apropiado para refinar materiales con menos de 30% de plata y pocas centésimas de metales no nobles. El proceso Miller se prefiere en el caso del reciclado de joyas, en donde estos materiales están constituidos por aproximadamente el 75% de oro y el resto, en su mayoría lo constituye la plata y el cobre. A pesar de ser un método muy rápido, tiene sus limitaciones tales como las elevadas pérdidas de oro cuando se trata de producir oro de alta pureza (99.99%) y además los metales del grupo del platino no reaccionan con el cloro.

1.1.2 Métodos electrolíticos.

La refinación electrolítica se realiza mediante el empleo de una corriente eléctrica continua que se suministra a un sistema que consta de una celda o cuba de sección rectangular, provista de un electrolito acuoso, un(os) ánodo(s) constituido(s) por el oro

a refinar y un cátodo de un material que puede variar según los procesos electrolíticos existentes. Con el Proceso Wohlwill, quizá el más empleado en la actualidad, se puede obtener oro de hasta el 99.99% de pureza. El oro a refinar se disuelve anódicamente junto con los metales que forman cloruros solubles (cobre, cinc, platino, paladio, plomo), luego se precipita como metal de alta pureza sobre los cátodos que son generalmente láminas delgadas de oro puro, los que posteriormente se someten a fusión con el oro en ellos depositado. Algunas veces se emplean cátodos madre de titanio, en cuyo caso el oro depositado se raspa y se vuelven a reutilizar. La plata, algunos elementos del grupo del platino, parte del plomo no se disuelven y sedimentan en el fondo de la celda formando los lodos o barro anódicos. El proceso se realiza en caliente (70°C), usando como electrolito una solución acuosa de cloruro áurico, generalmente disuelto en un exceso de ácido clorhídrico. La eficiencia de este proceso disminuye por contenidos de plata superiores al 6%. Actualmente para minimizar este efecto se usan corrientes pulsantes o alternas en adición a la continua.

En el Proceso Moebius, al contrario del proceso anterior, el oro como tal no se disuelve, aún cuando también se dispone como ánodo el material a refinar. En este proceso al utilizar el ácido nítrico como electrolito, el ánodo de oro se corroe, disolviéndose la plata y las demás impurezas solubles en este ácido, mientras que el oro y otros metales nobles se recogen como lodo anódico en sacos o bolsas de lona que rodean a los ánodos. Luego este lodo anódico se lleva a fundición y de nuevo a un afinado electrolítico, para finalmente obtener oro del 99.9%. En este proceso la plata pasa a través del electrolito y se electrodeposita sobre cátodos de plata pura. Otros procesos electrolíticos utilizados con menor frecuencia, pero que pueden ser importantes para casos especiales, son el Proceso Balbach, el Proceso Dietzel y el Proceso Dr. Carl.

1.1.3 Métodos químicos.

Los métodos químicos de refinación de oro emplean ácidos inorgánicos comunes. Uno de ellos es el proceso con ácido sulfúrico, el cual se fundamenta en que este ácido en alta concentración y a temperatura de ebullición no ataca el oro. El material a refinar está limitado por un contenido de entre el 10 y el 15% del metal precioso. La

² Pedraza Rosas, Julio Elías. Metalurgia del oro y sus aplicaciones actuales.

encuartación solo debe hacerse con plata, porque con cobre puede formar sulfatos poco solubles. Este proceso tiene la desventaja de no eliminar el plomo.

El *proceso de refinación con agua regia* o mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico en proporciones de 3:1 o de 4:1, es aquel mediante el cual el oro junto con sus impurezas se disuelven completamente y luego se precipita al estado sólido con diferentes reactivos químicos específicos. Las leyes de oro alcanzadas con este proceso son del orden del 99.95%. Cuando el material se ha disuelto completamente, se filtran las soluciones para eliminar los residuos sólidos de cloruro de plata que permanecen después de la disolución del oro. Para recuperar el oro de la solución, se puede agregar uno de los siguientes reactivos precipitantes, eligiendo el más favorable en términos económicos y técnicos: ácido oxálico, ácido fórmico, anhídrido sulfuroso, cloruro ferroso, sulfato ferroso, nitrito de sodio, bisulfito de sodio. Otra forma de recuperar el oro es utilizar la extracción por solventes, en cuyo caso el producto obtenido en la reextracción puede ser un precipitado

1.1.3.1 Proceso de refinación de oro con ácido nítrico.

Uno de los métodos más antiguos, y el que será objeto de estudio en este proyecto, es el proceso de refinación de oro con ácido nítrico, el cual es posible gracias a la propiedad que presenta este ácido de disolver los metales que acompañan al oro, siempre y cuando estén presentes en una relación de pesos de 3:1 (tres partes de metales como el cobre y la plata, por una de oro). Mientras que el oro no es atacado por este ácido, la plata y el cobre forman nitratos solubles. Estas reacciones dan como resultado la producción de gases de óxidos nitrosos (NO_x), los cuales una vez liberados se combinan con el oxígeno del aire produciendo gases de diferentes colores (amarillos, rojos, marrones).

Este proceso presenta la gran ventaja de que el oro siempre permanece en estado sólido, lo cual indica que los errores cometidos al realizar este proceso no conllevan a pérdidas del material (oro); y como desventaja puede causar desperdicio de reactivos y una eliminación incompleta de impurezas.

Inicialmente el material a refinar debe ser encuartado si así lo requiere. Este proceso de encuartación tiene como fin facilitar el ataque de las impurezas o metales no

deseados en el material a refinar, pues de no realizarse éstas quedarían “encapsuladas” dentro de las redes de átomos de oro y no serían disueltas. El encuarte va a depender del contenido de oro en la aleación (oro-plata u oro-cobre) presentándose tres casos diferentes:

- Que el contenido de oro en la aleación esté por encima de 285 milésimas.
- Que el contenido de oro esté comprendido entre 250 y 285 milésimas.
- Que el contenido de oro esté por debajo de 250 milésimas.

De estos tres casos es fundamental que se cumpla el segundo para que ocurra la disolución de los metales que acompañan el oro; pues en el primer caso donde el oro se encuentra en una proporción mayor al límite indicado se presenta gran dificultad en la disolución de impurezas, hasta el punto de obtenerse un comportamiento prácticamente inerte a la acción del ácido nítrico. Sin embargo el caso contrario (contenido de oro por debajo de 250 milésimas) no es menos perjudicial, ya que el metal quedará reducido a un polvo muy fino pudiendo originar pérdidas considerables.

En últimas el proceso de encuartación se realiza adicionando plata y/o cobre de calidad garantizada, con el fin de obtener la aleación adecuada para refinar.

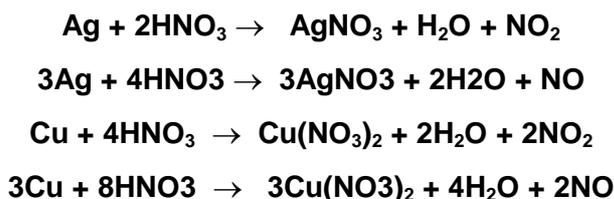
Una vez realizada la encuartación se procede a la granulación (granallado), en donde el material es laminado o granulado con el fin de disminuir su tamaño y así aumentar su área superficial, esto para facilitar el ataque de los reactivos.

Dicha granulación se realiza vertiendo el metal fundido en un tanque con agua a temperatura ambiente (choque térmico), teniendo la precaución de realizar este procedimiento muy lentamente y en chorros finos y lo más continuo posible. En el fondo del tanque se depositará la granalla, la cual debe ser retirada, secada y pesada, con el fin de comprobar que no existan pérdidas.

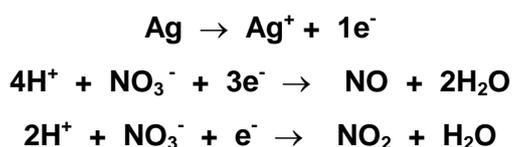
El material granallado es sometido a un calentamiento con el ácido nítrico en un recipiente adecuado; a esto se le llama ataque químico y se realiza con el fin de disolver el cobre y la plata que se encuentran en la aleación. Dicho proceso químico es culpable de un gran desprendimiento de vapores nitrosos rojos, corrosivos y tóxicos, sin embargo estos sirven como indicadores de la duración del proceso, ya que

el cese de éstos revela la culminación de la reacción, ya sea por agotamiento del HNO₃ o por saturación de la solución preñada con iones metálicos, la cual es fuertemente ácida, y de un color azul intenso. En el fondo del recipiente aparece un precipitado de oro color marrón oscuro, ya que este no es disuelto por el ácido nítrico.

Las reacciones que suceden en la disolución son las siguientes:



o en su forma iónica:



La concentración de HNO₃ es un factor determinante para que se produzcan NO o bien NO₂. En efecto, por debajo de un 20% HNO₃ se produce casi NO puro, a 40% de HNO₃ se produce cerca de un 50% NO y 50% NO₂, mientras que a 70% HNO₃ los gases analizados muestran 90% NO₂.³

Una vez el ácido deja de hervir y producir vapores, se deja enfriar y se filtra teniendo sumo cuidado de no perder las partículas de oro, las que luego son lavadas preferiblemente con agua destilada caliente, hasta que el agua permanezca totalmente clara.

Por último, antes de ser fundido, el oro ya lavado se calienta con el fin de evaporar el agua remanente.

³ DOMIC MIHOVILOVIC, Esteban Miguel. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Andros Impresores Ltda. Santiago-Chile, 2001.

1.2 EXPLICACIÓN TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE DISOLUCIÓN DE LOS METALES ESTUDIADOS.

Para demostrar teóricamente el porque se disuelven el cobre y la plata en una solución de ácido nítrico y el oro no, se estudió el comportamiento termodinámico de estos tres metales calculando los valores de energía libre de Gibbs de las reacciones anteriormente mencionadas correspondientes a la disolución del cobre y la plata con el fin de demostrar su ocurrencia a múltiples temperaturas. Como se observa en las Tablas 1 y 2, los valores de ΔG son negativos en todo el rango de temperatura analizado y además las constantes de equilibrio son relativamente altas, confirmando la espontaneidad de las reacciones.

Tabla 1. Valores de las constantes termodinámicas y cinéticas para la reacción de disolución de la plata

$$\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$$

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-6.642	23.982	-13.193	3.602E+010	10.557
20.000	-6.848	23.256	-13.665	1.543E+010	10.188
40.000	-7.028	22.660	-14.124	7.211E+009	9.858
60.000	-7.182	22.183	-14.572	3.633E+009	9.560
80.000	-7.309	21.812	-15.012	1.954E+009	9.291
100.000	-7.408	21.538	-15.445	1.114E+009	9.047
120.000	-7.480	21.351	-15.874	6.683E+008	8.825
140.000	-7.522	21.245	-16.300	4.198E+008	8.623
160.000	-6.935	22.602	-16.725	2.750E+008	8.439
180.000	-6.916	22.643	-17.177	1.927E+008	8.285
200.000	-6.865	22.754	-17.631	1.395E+008	8.144

Tabla 2. Valores de las constantes termodinámicas y cinéticas para la reacción de disolución del cobre

$$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$$

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-26.299	42.655	-37.950	2.328E+030	30.367
30.000	-28.014	36.698	-39.139	1.655E+028	28.219
60.000	-29.696	31.406	-40.159	2.222E+026	26.347
90.000	-31.339	26.682	-41.029	4.942E+024	24.694
120.000	-32.939	22.449	-41.765	1.654E+023	23.219
150.000	-34.490	18.647	-42.380	7.770E+021	21.890
180.000	-35.980	15.242	-42.887	4.852E+020	20.686
210.000	-37.402	12.204	-43.298	3.866E+019	19.587
240.000	-38.746	9.505	-43.623	3.807E+018	18.581
270.000	-40.006	7.118	-43.872	4.511E+017	17.654
300.000	-41.176	5.020	-44.053	6.301E+016	16.799

A la par se obtuvieron los diagramas Eh-pH o de Pourbaix; estos muestran las áreas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies en solución acuosa. Las áreas de estabilidad son presentadas como una función de las escalas de pH y de potencial electroquímico. Usualmente los límites superior e inferior de estabilidad del agua son mostrados en los diagramas con líneas punteadas.

La plata y el cobre son disueltos a condiciones normales por el ácido nítrico. Se obtuvieron diagramas para estos dos metales en solución de HNO₃ como se muestra en las Figuras 2 y 3; en ambos casos se observa la presencia de los iones Ag⁺ y Cu⁺⁺ y de los metales reducidos (Ag y Cu) en la región de estabilidad del agua a pH bajo.

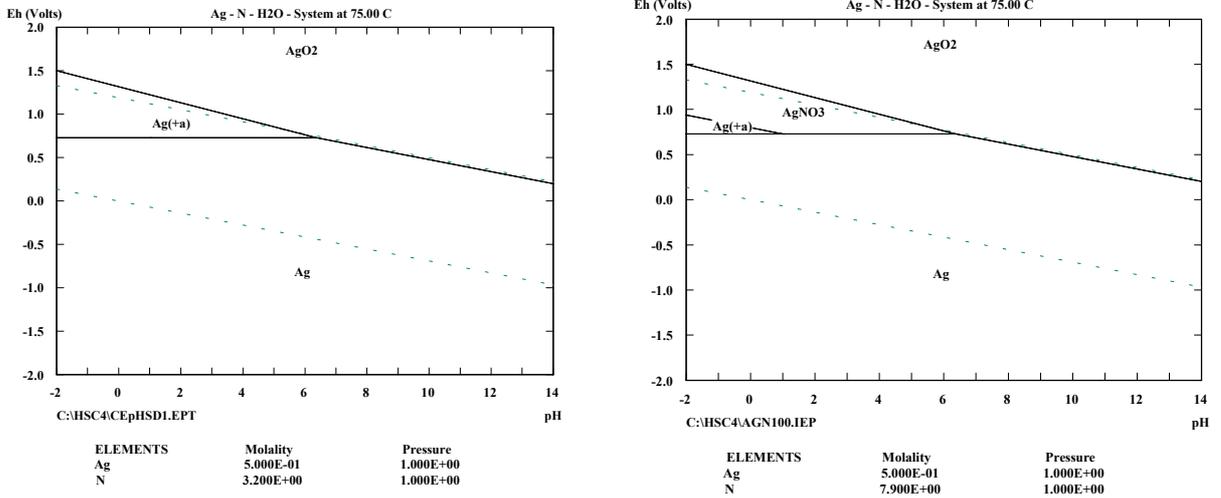
La Figura 2a muestra los diagramas para dos concentraciones diferentes de HNO₃ en el caso de la plata. Se observa que al aumentar la concentración de ácido aparece la zona de estabilidad del nitrato de plata sólido (AgNO₃), el cual se deposita generalmente sobre el material que está siendo refinado. La Figura 3a muestra el mismo cambio de concentración de HNO₃ para el cobre; en este caso el nitrato de cobre es totalmente soluble.

Las Figuras 2b y 3b corresponden a diagramas de Pourbaix combinados para diferentes concentraciones del metal en estudio (en este tipo de diagrama se sobreponen dos o más diagramas en uno). En ambos casos la zona de estabilidad de los iones Ag⁺ y Cu⁺⁺ se reduce ligeramente hacia la izquierda al aumentar la concentración de metal. Esto indica que siempre debe haber una cantidad de ácido en exceso en relación al necesario según la estequiometría para mantener el pH lo suficientemente bajo como para permitir la disolución de los metales.

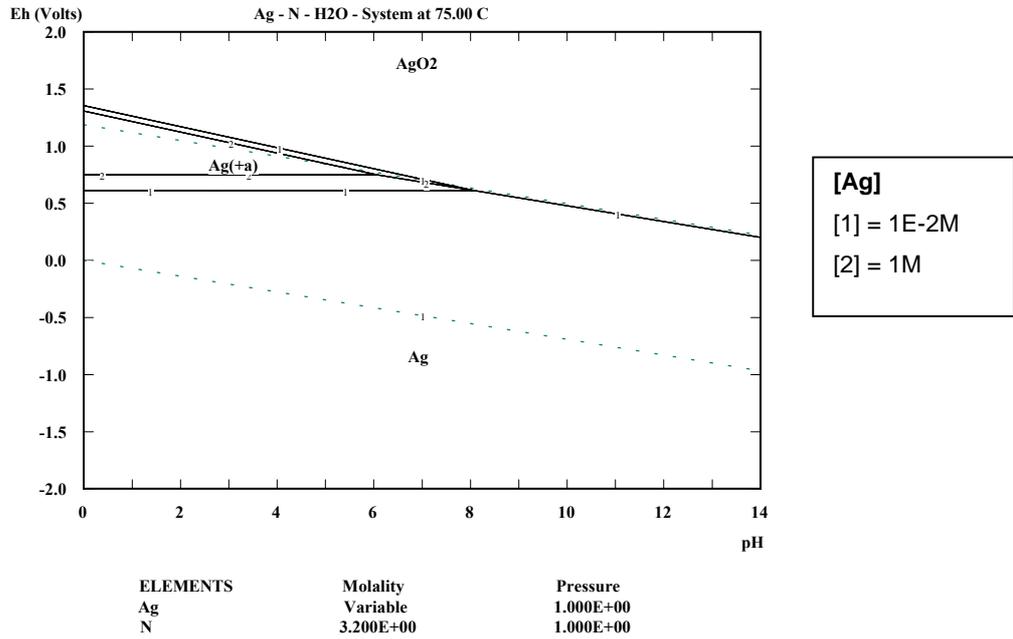
La influencia de la temperatura en los sistemas se observa en los diagramas combinados de las Figuras 2c y 3c. Las zonas de estabilidad solo presentan ligeros cambios al elevar la temperatura de 25 a 75°C, lo cual indica que esta variable afecta principalmente la cinética de la disolución de los metales, aumentando la velocidad de las reacciones.

Figura 2. Diagramas de Pourbaix para la plata en solución de HNO₃

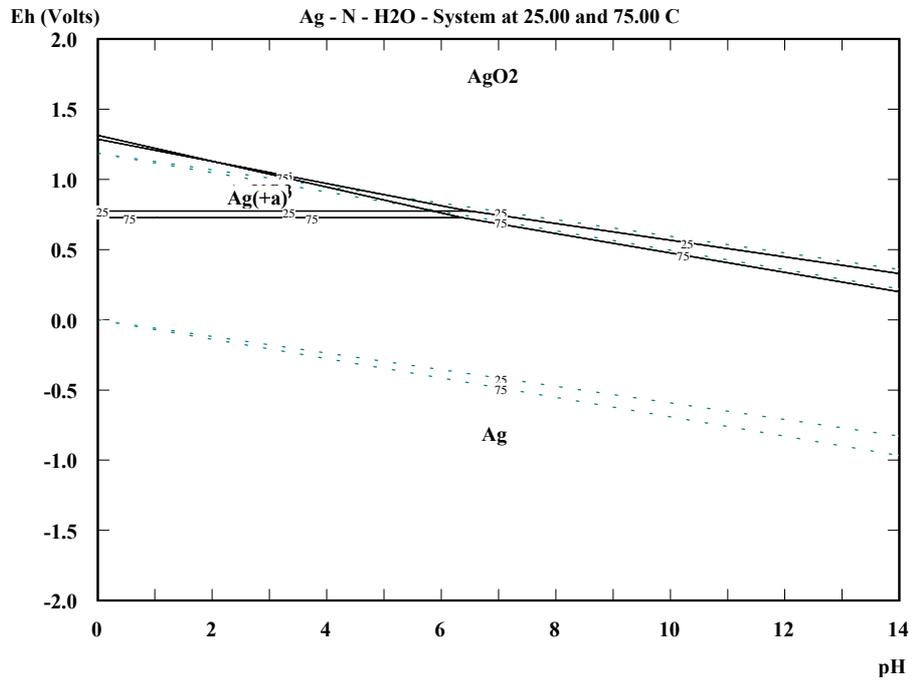
a. Diagramas Eh-pH para dos concentraciones de HNO₃



b. Diagrama Eh-pH combinado para dos concentraciones de plata.



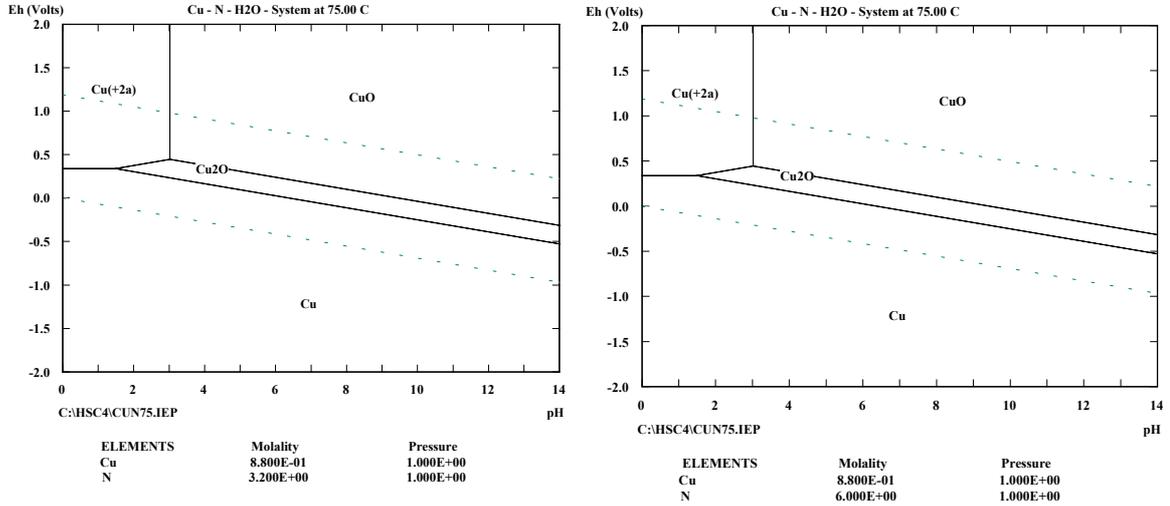
c Diagrama Eh-pH combinado para dos temperaturas



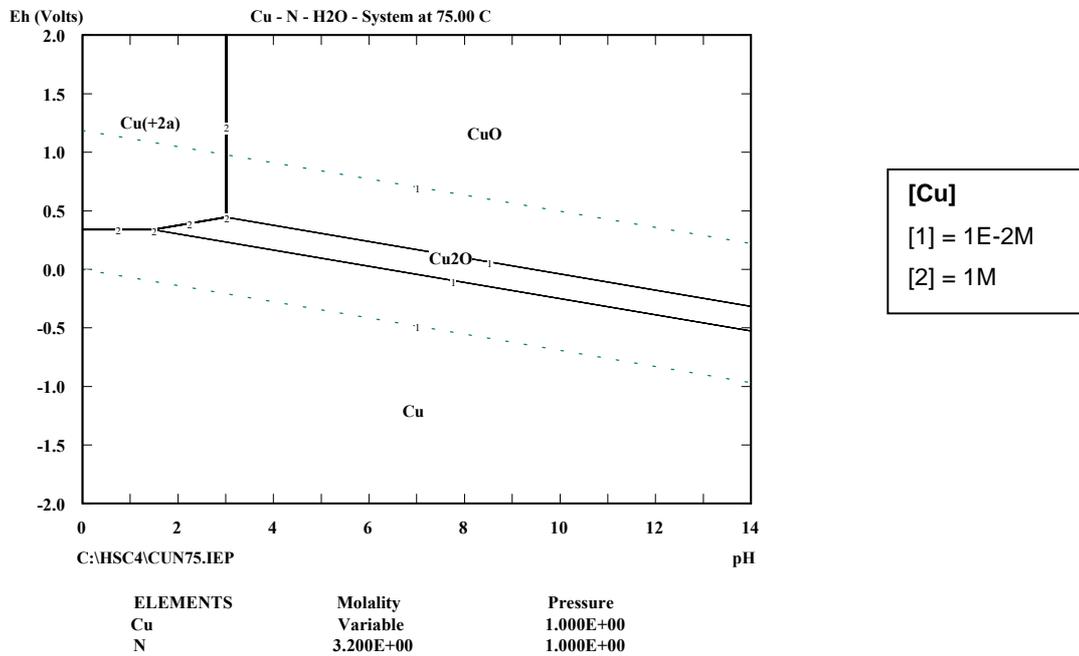
ELEMENTS	Molality	Pressure
Ag	5.000E-01	1.000E+00
N	3.200E+00	1.000E+00

Figura 3. Diagramas de Pourbaix para el cobre en solución de HNO_3 .

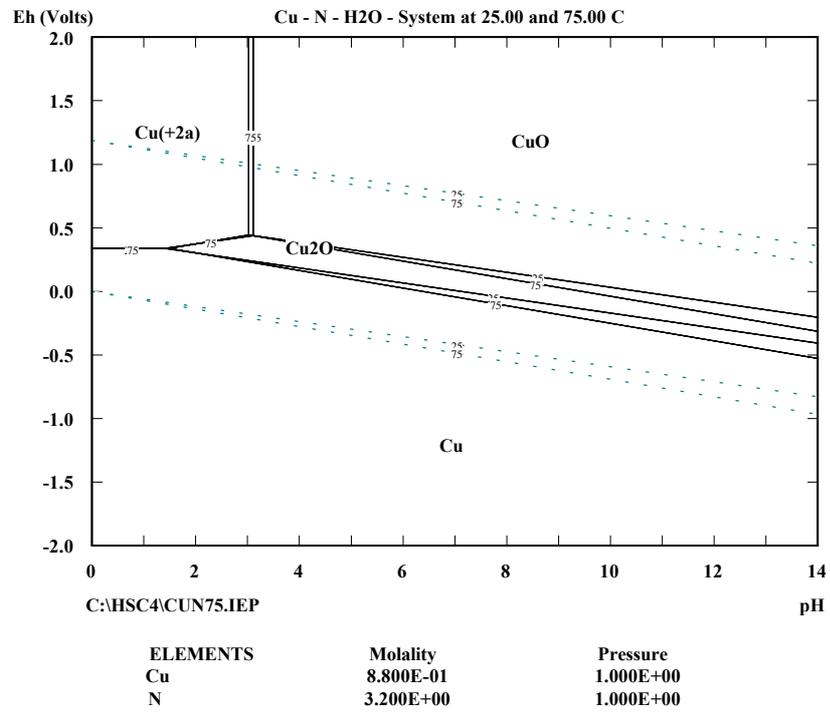
a. Diagramas Eh-pH para dos concentraciones de HNO_3



b. Diagrama Eh-pH combinado para dos concentraciones de cobre

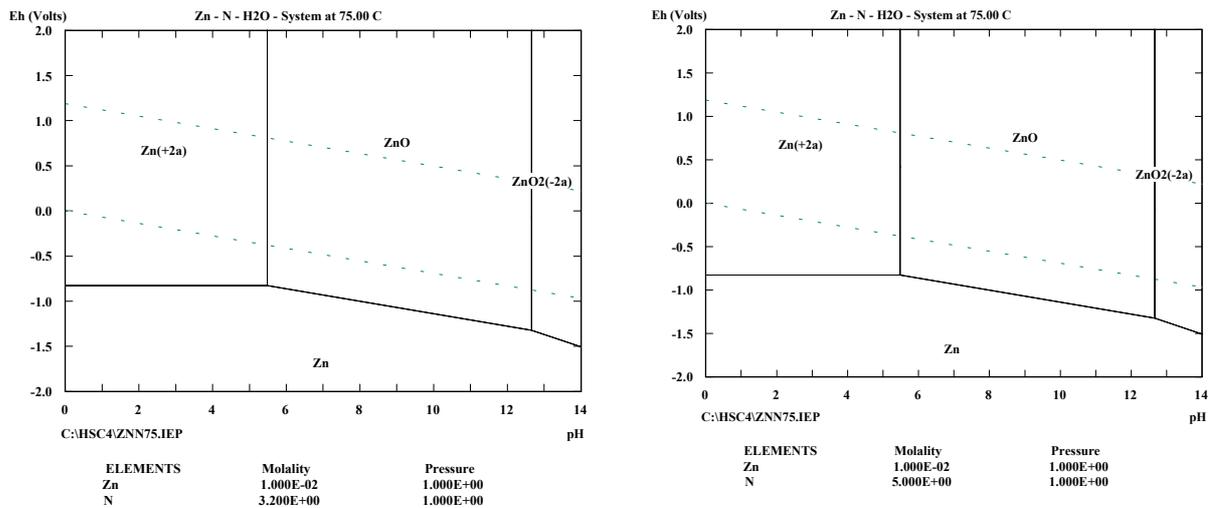


c. Diagrama Eh-pH combinado para dos temperaturas



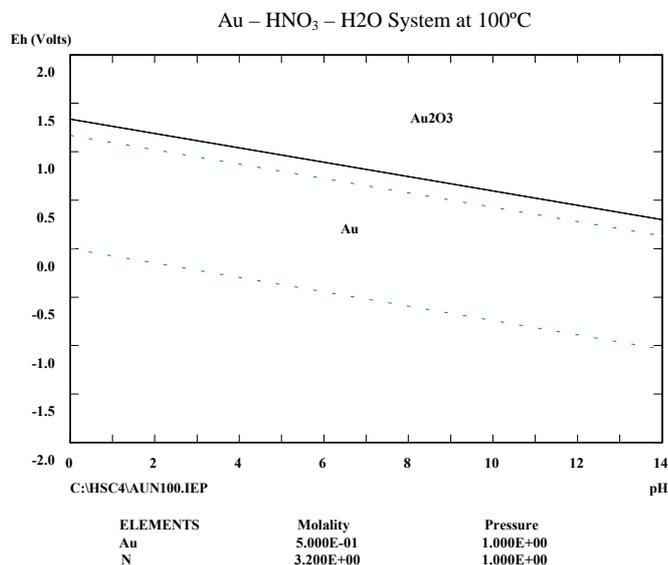
Uno de los metales más comunes que se encuentra como impureza en el material a refinar es el zinc; se hizo el mismo análisis termodinámico para este metal encontrándose que el ión Zn^{++} es estable a las concentraciones de ácido, de Zn y las temperaturas estudiadas anteriormente. La Figura 4 muestra los diagramas Eh-pH para dos concentraciones de ácido en el caso del zinc.

Figura 4. Diagramas de Pourbaix para el zinc en diferentes concentraciones de solución de HNO_3 .



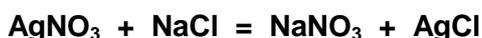
En contraste el diagrama de Pourbaix para el oro (Figura 5) muestra la no estabilidad de las especies iónicas de este metal en la zona de estabilidad del agua, explicándose porque el oro permanece en su estado reducido durante el proceso de refinación con ácido nítrico.

Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el oro en solución de ácido nítrico.



1.3 PRECIPITACIÓN DE LA PLATA CON CLORURO DE SODIO Y POSTERIOR REDUCCIÓN A PLATA METÁLICA

La separación de la plata a partir de la solución acuosa que contiene el nitrato de plata proveniente del proceso de refinación de oro con ácido nítrico se logra precipitándola como cloruro de plata, mediante la adición de cloruro de sodio o sal común; requiriéndose 0.54g de NaCl por cada gramo de plata en solución. La reacción correspondiente es la siguiente:



El cloruro de plata es reducido a plata metálica en un medio ácido (una solución de H₂SO₄ al 10%) y con la adición de aluminio, cobre, hierro o zinc.

Frecuentemente, se usa el zinc, este es empleado en forma de viruta o en polvo, a fin de facilitar la disolución inmediata sin dar lugar a la oxidación. La reacción fundamental que tiene lugar es la siguiente:



La plata generada es lavada para eliminar la acidez, a la que se retiran los residuos de otros metales disueltos (hierro, zinc), luego se filtra, se seca y se funde.

1.4 PROPIEDADES DEL ÁCIDO NÍTRICO⁴

El ácido nítrico puro es líquido e incoloro a la temperatura ordinaria. En estado sólido también es incoloro. Es inestable, el líquido está disociado en pentaóxido de dinitrógeno y agua. Es soluble en agua en todas las proporciones con gran desprendimiento de calor. Su punto de congelación es de -41°C y su punto de ebullición de 121°C. Tiene una presión de vapor a 25°C de 6.4Kpa y una densidad relativa de 1.41g/cm³.

Concentrado es un poderoso agente oxidante, y de los metales sólo el Au, Pt, Rh, e Ir no son atacados por él; sin embargo, algunos metales como el Al, Fe y Cr, se pasivan

por la acción del ácido concentrado, la razón de este hecho es la formación de una película impermeable o insoluble de óxido. El único metal que libera H_2 , y sólo en la etapa inicial de la reacción, es el Mg ; los otros metales reducen generalmente al nitrógeno.

El Au y los metales del grupo del platino se disuelven en agua regia (tres partes de HCl concentrado y una parte de HNO_3 concentrado). El poder oxidante del HNO_3 depende marcadamente de su concentración, a concentraciones menores de 2M, su poder oxidante es casi nulo. Es un ácido fuerte que presenta la propiedad de los ácidos de neutralizar las bases y de desplazar otros ácidos más débiles. Sobre la piel produce una coloración amarillenta al reaccionar con ciertas proteínas y formar ácido xantoproteico amarillo.

Además es un ácido muy oxidante; en el HNO_3 el número de oxidación del nitrógeno es +5, el máximo que puede tener el nitrógeno, por tanto la tendencia de éste es a reducirse. Los productos de la reducción dependen de la concentración del ácido nítrico y de la naturaleza del agente al que se le enfrente.

1.4.1 Toxicidad del ácido nítrico

El ácido nítrico produce ciertos problemas en el ser humano. Por ejemplo, causa por inhalación dificultades respiratorias y hasta la pérdida del conocimiento, además puede causar shock e insuficiencia cardiaca.

En contacto con la piel produce quemaduras graves. Si es ingerido produce calambres abdominales y debilidad y una exposición muy fuerte puede desencadenar en la muerte por colapso circulatorio. Los vapores de este ácido pueden causar edema pulmonar y bronconeumonía.

1.5 CARGA CONTAMINANTE INHERENTE AL PROCESO

1.5.1 Metales pesados

Los metales pesados son aquellos elementos químicos con una alta densidad y que son tóxicos a bajas concentraciones. Sus altas concentraciones presentes

⁴ www.todoexpertos.com

actualmente en las aguas, como legado del desarrollo industrial y el progreso tecnológico, traen consigo grandes problemas para el ecosistema.

Dichos metales se clasifican según su toxicidad en cuatro grupos de la siguiente manera:

Tabla 3. Clasificación de los metales pesados según su toxicidad

METALES	NIVEL DE TOXICIDAD
Cadmio, Mercurio	Altamente tóxicos
Cobre, Plomo, Plata	Tóxicos
Níquel	Moderadamente tóxico
Aluminio, Zinc, Hierro, Oro, Sodio	Ligeramente tóxicos

La refinación con ácido nítrico genera grandes cantidades de metales de este tipo, tales como el cobre, la plata y el zinc. Dichos metales son causantes de ciertas afecciones que aquejan al hombre, al sobrepasar los límites permisibles como es el caso de la plata, la cual ocasiona trastornos digestivos y cutáneos, mientras que el cobre genera problemas gastrointestinales.

Por otra parte el hierro, el níquel y el aluminio son responsables del cáncer de pulmón, mientras que el zinc genera úlceras cutáneas. El plomo puede causar anemia y el cadmio causa edema pulmonar e intoxicación, mientras que el sodio produce problemas de irritación en los tejidos.

Tabla 4. Límites máximos permisibles en Colombia para vertimientos a redes de alcantarillado público.

VARIABLE	LIMITE PERMITIDO EN COLOMBIA	UNIDADES
Ph	5 – 9	Unidades de Ph
Temperatura	T <40	°C
Acidez	0	ppm CaCO ₃
Conductividad	<16	mS/cm
Turbidez	5	NTU
Sólidos totales	1500	ppm
Sólidos disueltos	1000	ppm
Sólidos suspendidos	500	ppm
Cu	3	ppm
Ag	0.5	ppm
Fe	25	ppm
Zn	10	ppm
Ni	2	ppm
Pb	0.5	ppm
Cd	0.1	ppm
Al	5	ppm
Na	200	ppm

1.5.2 Evaluación de la carga contaminante de los efluentes del proceso de refinación de oro con ácido nítrico.

Además del contenido de metales existen otros parámetros que permiten dar una idea del nivel de contaminación de los efluentes industriales, tales como el pH, la temperatura, la acidez, la conductividad, la turbidez, los sólidos totales, los sólidos disueltos y suspendidos entre otros; los cuales se encuentran también regulados en la actualidad, tal como se muestra en la tabla 4.

Los indicadores ambientales son medidas de factores físicos, químicos y biológicos, que mediante una escala cualitativa representan el nivel de la calidad de determinado efluente, respecto a la normatividad, o a la toxicidad y a la amenaza ambiental que éste implique.

Un indicador o índice de carga contaminante (ICC) para los efluentes del proceso de refinación química de oro con ácido nítrico fue propuesto en el trabajo de grado de Guerrero y Mindiola⁵, el cual engloba las diferentes variables fisicoquímicas que

⁵ Guerreo, Edilberto y Mindiola, Mirley. Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de refinación química de oro y plata en los talleres de joyería de Bucaramanga. Trabajo de Grado, UIS, 2003.

intervienen en el proceso con el objeto de mostrar su efecto contaminante y su incidencia en los vertidos.

Para el calculo del ICC, es necesario medir factores de tipo físico y químico con la ayuda de una escala cualitativa, la cual clasifica los efluentes analizados a partir de la normatividad, toxicidad y amenaza ambiental que estos representan.

La escala de calificación estándar utilizada para la determinación de calidad de cada uno de los parámetros a determinar se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Escala de calificación estándar para los diferentes parámetros

VALORACIÓN	CALIDAD
0	Pésimo
10	Muy malo
20	Malo
30	Desagradable
40	Impropio
50	Normal
60	Aceptable
70	agradable
80	Bueno
90	Muy bueno
100	Excelente

La anterior escala de calificación hace referencia a tres puntos claves, donde el primero indica el 100% de calidad, ya que se encuentran los valores ideales de emisión. El segundo valor es el 50% de calidad, el cual contiene el valor máximo permisible. Por ultimo se encuentra el valor de calidad cero, donde se excede cincuenta veces el valor permisible de la variable.

Además la escala superior indica que para el valor de calidad impropio se considera el valor de la variable 2 veces por encima de la norma, mientras para desagradable, malo, muy malo y pésimo se consideran los valores de 5, 10, 20 y 50 veces por encima de la norma respectivamente (ver Tabla 6).

Para determinar el valor de calidad de cada uno de los parámetros es necesario ubicar los valores obtenidos en dos zonas: por debajo o por encima del límite permisible. Esto para efectos de reemplazar los datos obtenidos en las ecuaciones indicadas en la Tabla 7.

Tabla 6. Escala de calificación estándar

Calificación	%	pH	T	AC	CT	OX	TB	SD	SS	Ag	Cu	Fe	Zn	Ni	Pb	Cd	Al	Na
Pésimo	0	1-14	50 <T<-8	50	30	0	250	50000	25000	25	150	1250	500	100	25	5	250	10000
Muy Malo	10	2-13	45<T<-6	20	24,87	1	100	20000	10000	10	60	500	200	40	10	2	100	4000
Malo	20	3-12	40<T<-4	10	20,77	2	50	10000	5000	5	30	250	100	20	5	1	50	2000
Desagradable	30	4-11	36 <T<-2	5	16,92	3	25	5000	2500	2,5	15	125	50	10	2,5	0,5	25	1000
Impropio	40	5-10	32<T< 0	2	14,68	4	10	2000	1000	1	6	50	20	4	1	0,2	10	400
Normal	50	6-9,5	30<T< 5	0	12	5	5	1000	500	0,5	3	25	10	2	0,5	0,1	5	200
Aceptable	60	6,5	28<T<10	0	9,6	5,4	4	800	400	0,4	2,4	20	8	1,6	0,4	0,08	4	160
Agradable	70	9	26 <T<12	0	4,2	5,8	3	600	300	0,3	1,8	15	6	1,2	0,3	0,06	3	120
Bueno	80	8,5	24 <T<14	0	4,8	6,2	2	400	200	0,2	1,2	10	4	0,8	0,2	0,04	2	80
Muy Bueno	90	8	22 <T<15	0	2,4	6,6	1	200	100	0,1	0,6	5	2	0,4	0,1	0,02	1	40
Excelente	100	7	21 <T<16	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 7. Ecuaciones para los rangos de calificación estándar de cada variable.

VARIABLE	ECUACIÓN RANGO SUPERIOR	ECUACION RANGO INFERIOR
pH	$Q(\text{pH}) = 10(\text{pH}) - 10$	-----
Acidez (AC)	$Q(\text{AC}) = -1,0017(\text{AC}) + 49,342$	$Q(\text{AC}) = 0$
Temperatura (T)	$Q(\text{T}) = 27,318 \text{ Ln}(\text{T}) - 4,9556$	$Q(\text{T}) = -5,3425 (\text{T}) + 209,45$
Conductividad (CT)	$Q(\text{CD}) = -54,883 \text{ Ln}(\text{CT}) + 186,43$	$Q(\text{CD}) = -4,0059 (\text{CT}) + 97,033$
Turbidez (TB)	$Q(\text{TB}) = -12,861 \text{ Ln}(\text{TB}) + 70,376$	$Q(\text{TB}) = -10 (\text{TB}) + 100$
Oxígeno disuelto (OX)	$Q(\text{OX}) = 10 * (\text{OX})$	$Q(\text{OX}) = 10 * (\text{OX}) + 50$
Sólidos disueltos (SD)	$Q(\text{SD}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{SD}) + 138,52$	$Q(\text{SD}) = -0,05 (\text{SD}) + 100$
Sólidos suspendidos (SS)	$Q(\text{SS}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{SS}) + 129,6$	$Q(\text{SS}) = -0,1 (\text{SS}) + 100$
Ag	$Q(\text{Ag}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Ag}) + 40,763$	$Q(\text{Ag}) = -100 (\text{Ag}) + 100$
Cu	$Q(\text{Cu}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Cu}) + 63,806$	$Q(\text{Cu}) = -16,667 (\text{Cu}) + 100$
Fe	$Q(\text{Fe}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Fe}) + 91,074$	$Q(\text{Fe}) = -2 (\text{Fe}) + 100$
Zn	$Q(\text{Zn}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Zn}) + 79,29$	$Q(\text{Zn}) = -5 (\text{Zn}) + 100$
Ni	$Q(\text{Ni}) = -7,996 \text{ Ln} (\text{Ni}) + 56,54$	$Q(\text{Ni}) = -25 (\text{Ni}) + 100$
Pb	$Q(\text{Pb}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Pb}) + 40,763$	$Q(\text{Pb}) = -100 (\text{Pb}) + 100$
Cd	$Q(\text{Cd}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Cd}) + 20,065$	$Q(\text{Cd}) = -500 (\text{Cd}) + 100$
Al	$Q(\text{Al}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Al}) + 70,376$	$Q(\text{Al}) = -10 (\text{Al}) + 100$
Na	$Q(\text{Na}) = -12,861 \text{ Ln} (\text{Na}) + 117,82$	$Q(\text{Na}) = -0,25 (\text{Na}) + 100$

Una vez determinado el valor de calidad (Q) para cada parámetro es necesario tener en cuenta el grado de importancia de cada uno de éstos según la agrupación presentada en la tabla 8.

Tabla 8. Grupos de importancia y sus respectivos pesos de incidencia ambiental

GRUPO DE IMPORTANCIA (GDI)	VARIABLES QUE INCLUYE	PESO DE INCIDENCIA AMBIENTAL (W)
I	pH, ACIDEZ	0.2
II	Temperatura	0.05
III	Conductividad	0.05
IV	Oxígeno Disuelto	0.05
V	Turbidez, Sólidos	0.05
VI	Metales Altamente Tóxicos (Cd)	0.25
VII	Metales Tóxicos (Cu,Pb,Ag)	0.20
VIII	Metales Medianamente Tóxicos (Ni)	0.10
IX	Metales Ligeramente Tóxicos (Al, Zn, Fe ,Au ,Na)	0.05

Los pesos asignados se determinaron a partir de la incidencia de cada uno de los parámetros en el poder contaminante de los efluentes producto del proceso de refinación. Seguidamente es necesario multiplicar cada valor de calidad obtenido por cada uno de los pesos de incidencia ambiental, para obtener el Índice de Carga Contaminante (ICC), el cual se define por la sumatoria:

$$ICC = \sum W * Q$$

Donde **Q** es el valor promedio de calidad de las variables que incluye cada grupo de importancia y **W** es el peso asignado a cada grupo de importancia. Un ICC alto indica que mayor calidad del efluente estudiado.

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO USANDO COBRE COMO ELEMENTO DE ENCUARTE

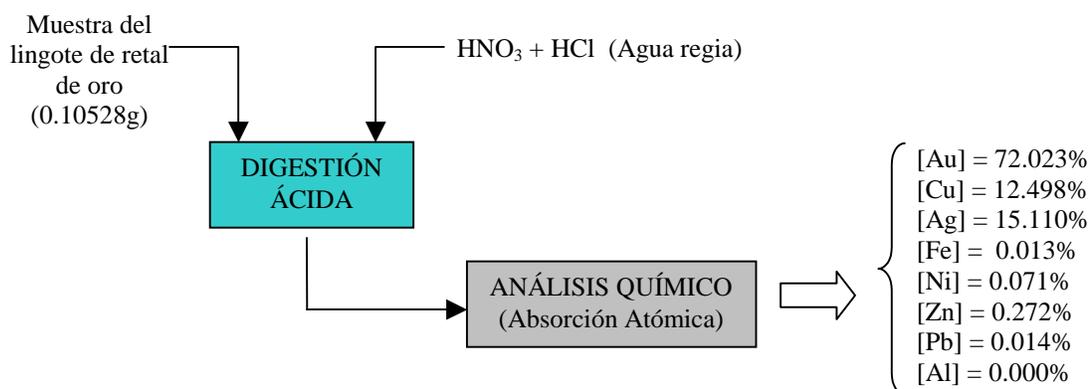
2.1 PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA

En esta sección se presenta la metodología y el procedimiento llevado a cabo para la preparación del material usado en el estudio experimental del proceso de refinación de oro con ácido nítrico, usando cobre como elemento de encuarte.

2.1.1 Caracterización de la muestra de oro a refinar.

La composición de la materia prima es de gran importancia en el proceso ya que conociendo el contenido de oro en el material éste debe ser encuartado con cobre para que finalmente tenga un contenido de éste metal precioso comprendido entre 250 y 285 milésimas. El material para el estudio se obtuvo de piezas de retal de oro que fueron fundidas para obtener un lingote de aproximadamente 11.5 gramos. De este lingote se tomó una muestra de 0.10528 gramos, para posteriormente ser disuelta mediante el ataque con agua regia; ya disuelta se realizó el análisis químico para determinar la cantidad de metales presentes, mediante el equipo de absorción atómica.

Figura 6. Esquema del proceso de caracterización química de la muestra de retal de oro inicial y los resultados obtenidos.

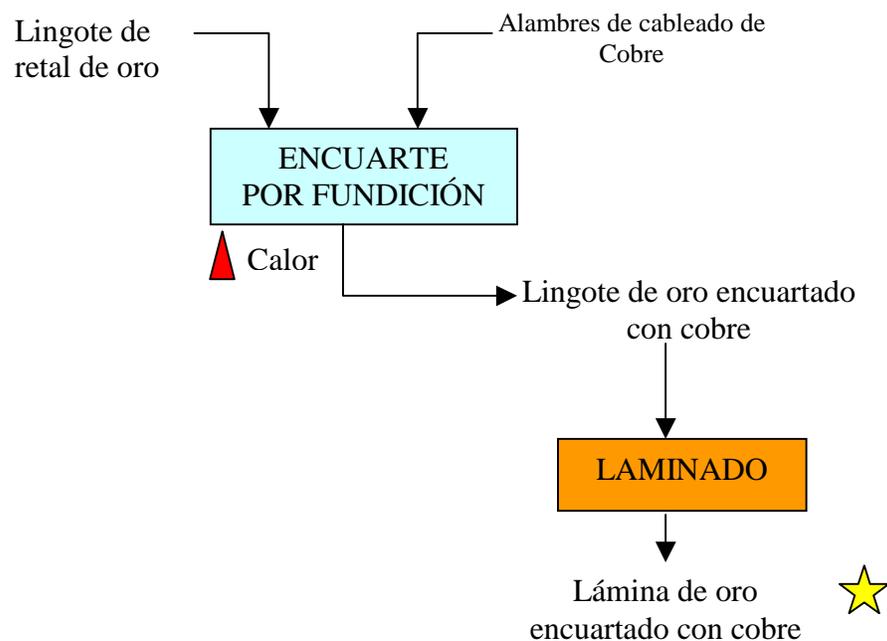


Como se observa en la figura 4, en los resultados del análisis químico el contenido de oro es aproximadamente 72%, lo cual corresponde a un oro de menos de 18 kilates. Además del oro los metales más representativos son el cobre y la plata, sumando entre los tres 99.631% de la aleación.

2.1.2 Encuarte del lingote de retal de oro

Como se observó en los fundamentos teóricos para lograr la disolución de la mayor cantidad de metales no deseados es necesario que el contenido de oro esté entre 250 y 285 milésimas. Para tal fin el metal que se desea refinar se funde con la cantidad necesaria de cobre para lograr dicha composición. Para fundir el lingote de retal con el cobre, proveniente de alambres para cableado eléctrico, se usó un soplete con mezcla de gas oxiacetileno. Finalmente el nuevo lingote obtenido se sometió a un proceso de laminación para así aumentar su área superficial y facilitar el posterior ataque con ácido nítrico. En la figura 5 se muestra el esquema del proceso de la preparación de la lámina de oro encuartado con cobre.

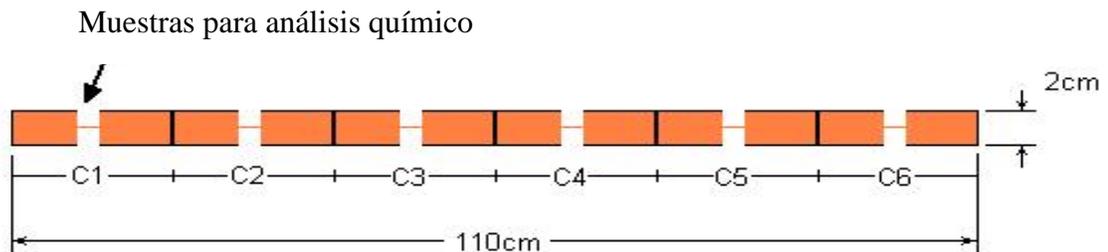
Figura 7. Esquema del proceso de preparación de la muestra de retal de oro laminado, encuartado con cobre.



2.1.3 Caracterización química de la muestra encuartada

Al finalizar el proceso de encuarte y laminación del oro a refinar, las dimensiones de la lámina obtenida fueron de aproximadamente 1.1 m. de longitud por 2cm de ancho y un espesor promedio de 0.15 mm. Debido a la longitud de la lámina encuartada y a la necesidad de una caracterización lo más precisa posible para la posterior experimentación, se dividió la lámina en seis secciones y de cada una de éstas se tomaron muestras cuadradas, por duplicado, de aproximadamente 0.1 gramos, como se muestra en la figura 6.

Figura 8. Representación de la lámina encuartada y la localización de las muestras tomadas para su análisis.



Para realizar el análisis químico se disolvieron con agua regia por aparte, las muestras de cada una de las seis secciones y las soluciones resultantes se almacenaron para las posteriores lecturas de absorción atómica. Un cálculo tipo para determinar el porcentaje de cobre se muestra en el Anexo A. El procedimiento ilustrado esquemáticamente en los resultados de las seis caracterizaciones puede observarse en las figuras 7 y 8 y en la tabla 9.

Figura 9. Esquema del proceso de caracterización química de la lámina de material encuartado con cobre y los resultados (los porcentajes de metales corresponden a la composición promedio de toda la lámina).

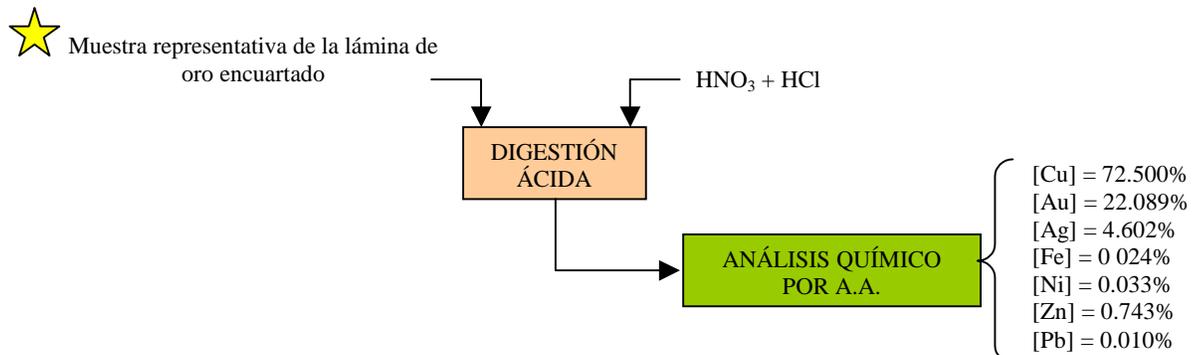
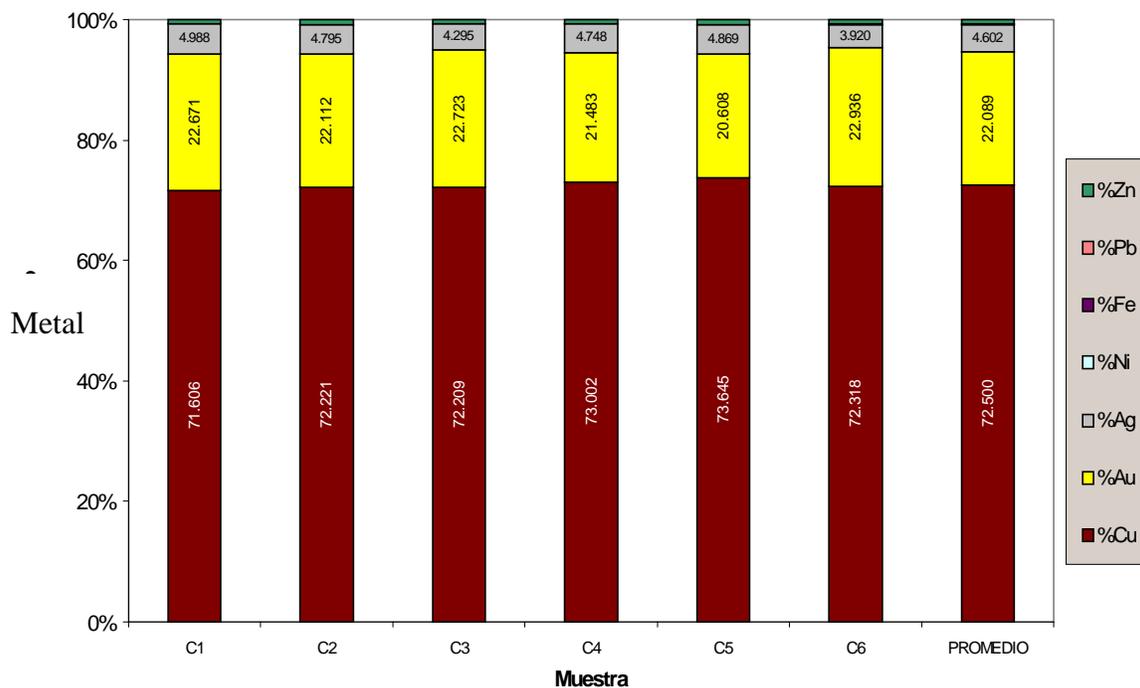


Tabla 9. Composición química de la lámina de oro encuartada con cobre (los porcentajes corresponden a la composición promedio de las dos muestras tomadas en cada sección, duplicados).

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA ENCUARTADA							
Muestra	%Cu	%Au	%Zn	%Ni	%Fe	%Pb	%Ag
C1	71.606	22.671	0.676	0.030	0.023	0.007	4.988
C2	72.221	22.112	0.820	0.028	0.012	0.012	4.795
C3	72.209	22.723	0.707	0.034	0.020	0.012	4.295
C4	73.002	21.483	0.707	0.031	0.014	0.015	4.748
C5	73.645	20.608	0.790	0.039	0.044	0.005	4.869
C6	72.318	22.936	0.755	0.036	0.030	0.007	3.920
PROMEDIO	72.500	22.089	0.743	0.033	0.024	0.010	4.602

MÁXIMO	73.645	22.936	0.820	0.039	0.044	0.015	4.988
MÍNIMO	71.606	20.608	0.676	0.028	0.012	0.005	3.920
DESV. EST.	0.715	0.896	0.056	0.004	0.012	0.004	0.410

Figura 10. Composición química de las diferentes secciones de la lámina de oro encuartada con cobre



2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1 Variables estudiadas

Debido a la importancia en el fenómeno de disolución de los metales que acompañan al oro en el proceso de su refinación química, a lo observado en el procedimiento realizado por los operarios de los talleres de refinación de Bucaramanga y a su relevancia recalcada en la literatura se escogieron para el presente trabajo tres variables independientes para su estudio experimental: la temperatura del sistema, la concentración de la solución de ácido nítrico y la relación volumen de solución de ácido nítrico a masa de material a refinar **-R**. Para medir el efecto de estas variables se tomaron como variables respuesta los porcentajes de disolución de los metales más representativos en el material a refinar: el cobre y la plata. El cálculo de este porcentaje se hizo tomando en cuenta las cantidades de cobre y plata presentes en el material encuartado (sin refinar), según la caracterización presentada anteriormente, y las cantidades de cobre y plata presentes en la solución posterior a la refinación, estas últimas leídas mediante el equipo de espectrofotometría de absorción atómica.

2.2.2 Diseño de experimentos

Con el fin de obtener el máximo de información de los resultados con el mínimo número de experiencias y costo de investigación, se optó por dos diseños factoriales (Tabla 10). Para el primero, denominado **A**, se tomaron los rangos de temperatura, concentración y relación volumen / masa (*R*) relativamente altos y similares a los usados en los talleres de refinación que actualmente funcionan en Bucaramanga; y para el diseño **B**, programado después de obtener los resultados del diseño **A**, rangos inferiores (tabla 10), ya que el propósito de este estudio es minimizar las variables independientes para así reducir los costos y la contaminación debida al proceso, y en los rangos usados en el diseño A ya se obtienen porcentajes altos de metales disueltos. Debido a esto se decidió realizar el denominado *diseño B*, cuyos rangos están justo por debajo de los estudiados en el diseño A.

Además fue necesario realizar cuatro pruebas con valores de las variables en los puntos medios a los rangos especificados en cada diseño, dando como resultado un número total de veinticuatro (24) experiencias.

Tabla 10. Diseño de experimentos.

Diseño A.

	VARIABLE	Niveles	
		(-)	(+)
A	Temperatura (°C)	70	95
B	[HNO3] (%)	40	65
C	R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	20	37

Pruebas en puntos medios (4)	
VARIABLE	Valor
Temperatura (°C)	83
[HNO3] (%)	53
R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	29

COMBINACIONES		
A	B	C
(-)	(-)	(-)
(+)	(-)	(-)
(-)	(+)	(-)
(+)	(+)	(-)
(-)	(-)	(+)
(+)	(-)	(+)
(-)	(+)	(+)
(+)	(+)	(+)

Diseño B.

	VARIABLE	Niveles	
		(-)	(+)
A	Temperatura (°C)	30	70
B	[HNO3] (%)	10	40
C	R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	10	20

Pruebas en puntos medios (4)	
VARIABLE	Valor
Temperatura (°C)	50
[HNO3] (%)	25
R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	15

COMBINACIONES		
A	B	C
(-)	(-)	(-)
(+)	(-)	(-)
(-)	(+)	(-)
(+)	(+)	(-)
(-)	(-)	(+)
(+)	(-)	(+)
(-)	(+)	(+)
(+)	(+)	(+)

2.2.3 Procedimiento experimental

El procedimiento completo, puede observarse en el esquema presentado en la figura 9. Cada prueba se efectuó con pesos de la muestra del orden de 0.3 gramos a excepción de las cuatro pruebas del diseño **A** cuyo valor de R era el más bajo (10mL/g) en cuyo caso se usaron láminas del orden de 0.6 gramos. Esto debido a que para valores bajos de R el volumen de solución es pequeño y no alcanza a cubrir por completo la lámina de material a refinar. Para las pruebas se instaló una placa de calentamiento con control de temperatura mediante una termocupla en un baño de aceite mineral (Figura 10). Primero se disponía la solución de ácido nítrico, preparada según la concentración necesaria, en un vaso de precipitados dentro del baño de aceite sobre la placa de calentamiento y con la termocupla sumergida en el aceite. Cuando la temperatura del baño se había estabilizado en el valor requerido para la prueba a realizar se introducía la lámina de material encuartado en el vaso de precipitados conteniendo la solución de ácido nítrico. A partir de este momento se inicia la reacción química; se desprenden los gases nitrosos y la solución se torna de diferentes tonos de color azul verdoso dependiendo de los valores de las variables. Para todas las pruebas se dejó la lámina en la solución de ácido nítrico durante un tiempo constante de 10 minutos. Finalmente el vaso con la solución y la lámina en su interior se retiraban y se procedía a filtrar y lavar repetidas veces con agua destilada. La solución filtrada se aforaba y llevaba posteriormente a la etapa de análisis químico.

La toma de alícuotas de las soluciones se hizo mediante micropipetas. Para pesar las muestras se utilizó una balanza de ± 0.01 mg de precisión.

Figura 11. Esquema del procedimiento para realizar las pruebas experimentales.

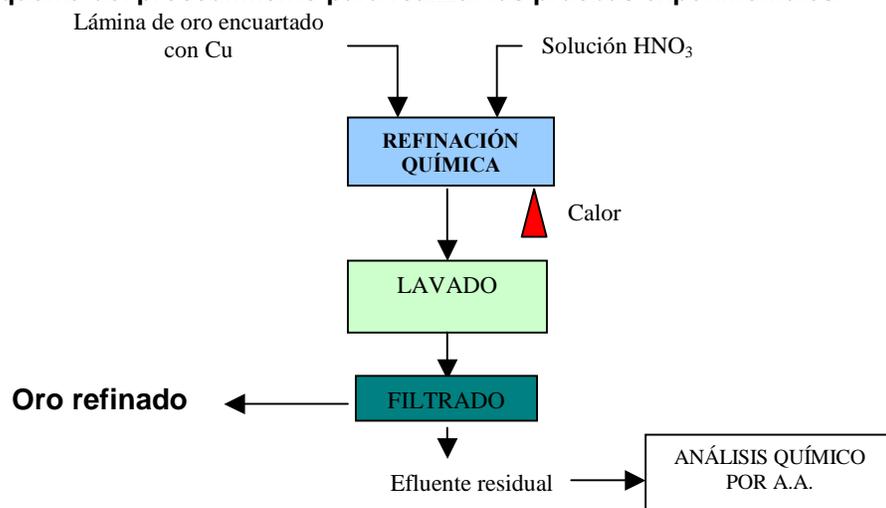
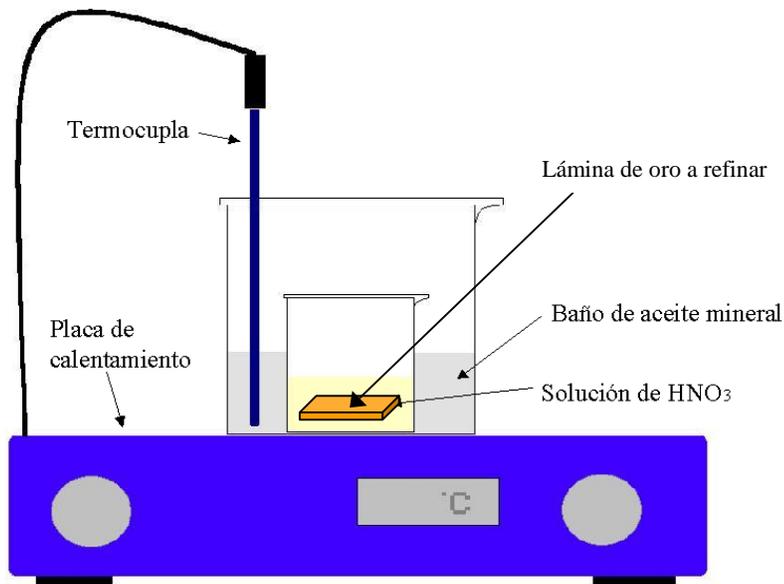


Figura 12. Sistema experimental.



2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS

Los resultados de los dos diseños de experimentos realizados para determinar el efecto de las variables en el proceso de refinación de oro con ácido nítrico, encuartado con cobre, y su respectivo análisis estadístico son presentados en esta sección.

2.3.1 Diseño de experimentos A

Se efectuaron las pruebas propuestas, las que comprenden ocho combinaciones posibles de las variables temperatura, concentración de ácido nítrico y relación volumen de solución de HNO₃ / masa de material a refinar, y además las cuatro repeticiones necesarias para los cálculos del error experimental. Teniendo en cuenta que se tomaron como variables respuesta el porcentaje de cobre y de plata disueltos, analizados por absorción atómica en la solución residual del proceso, los resultados se presentan en la tabla 11. Además se presentan las gráficas que comparan los pesos de cobre inicial, calculados según el porcentaje de este metal en la sección de la cual fue cortada cada

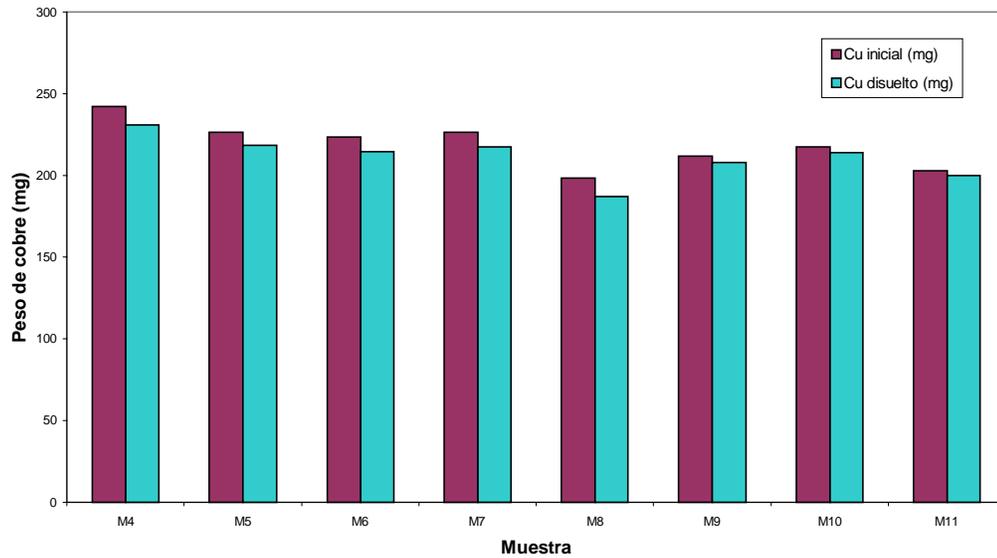
muestra (C1, C2,.....,C6), con los pesos de cobre disuelto calculados a partir del cobre presente en cada solución residual.

Tabla 11. Resultados de las pruebas realizadas con los valores de las variables correspondientes a las combinaciones del diseño A.

Muestra	A	B	C	%Cu disuelto	% Ag disuelta
M4	(-)	(-)	(-)	95.367	91.030
M5	(+)	(-)	(-)	96.558	95.648
M6	(-)	(+)	(-)	95.998	94.995
M7	(+)	(+)	(-)	95.908	90.387
M8	(-)	(-)	(+)	94.237	91.042
M9	(+)	(-)	(+)	98.171	85.358
M10	(-)	(+)	(+)	98.414	88.555
M11	(+)	(+)	(+)	98.910	94.972
M16	(0)	(0)	(0)	96.208	94.155
M17	(0)	(0)	(0)	96.251	97.089
M18	(0)	(0)	(0)	95.889	94.598
M19	(0)	(0)	(0)	95.528	97.818

Figura 13. Gráficas comparativas entre el cobre o plata disueltos en relación al cobre o plata inicial en las muestras de los experimentos del diseño A

Gráfica comparativa entre el cobre total inicial y el cobre disuelto para el diseño A



Gráfica comparativa para la plata total inicial y la plata disuelta para el diseño A

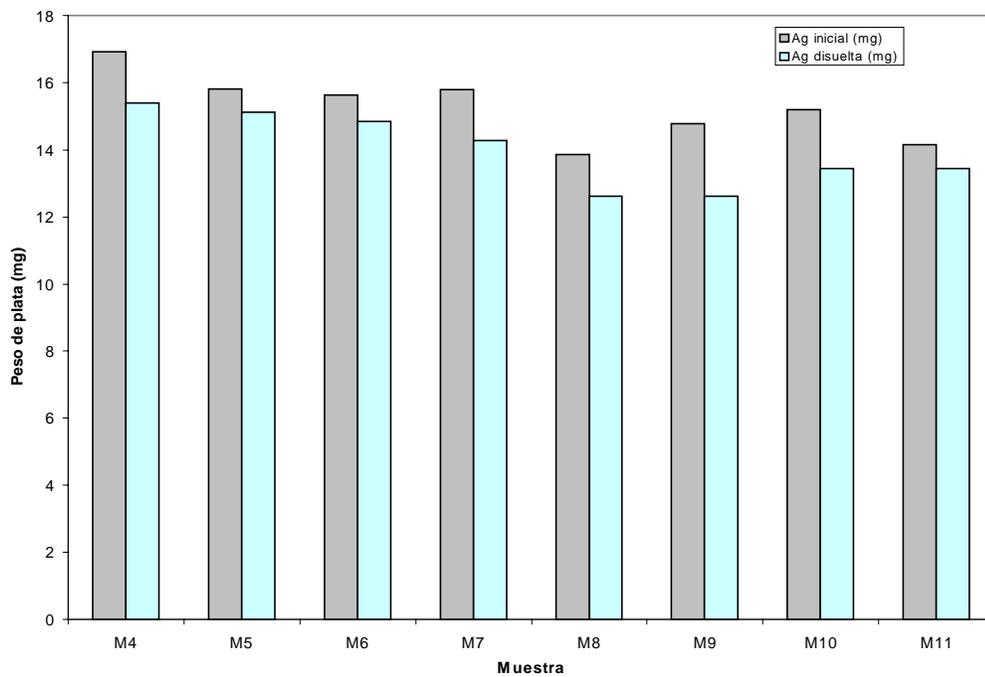
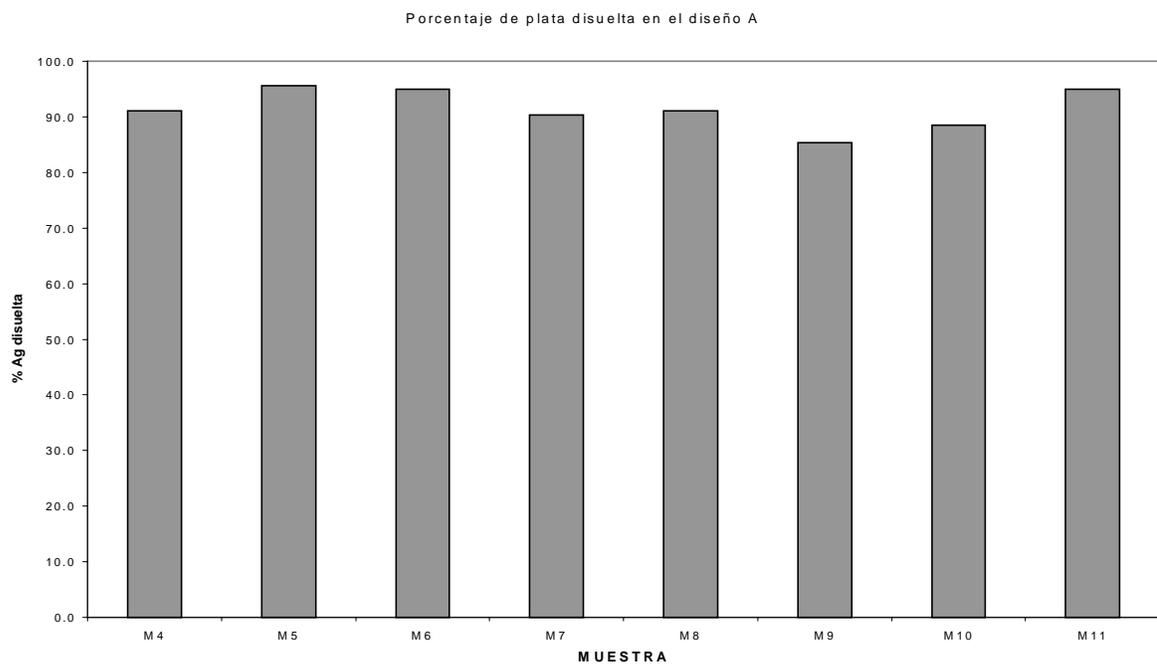
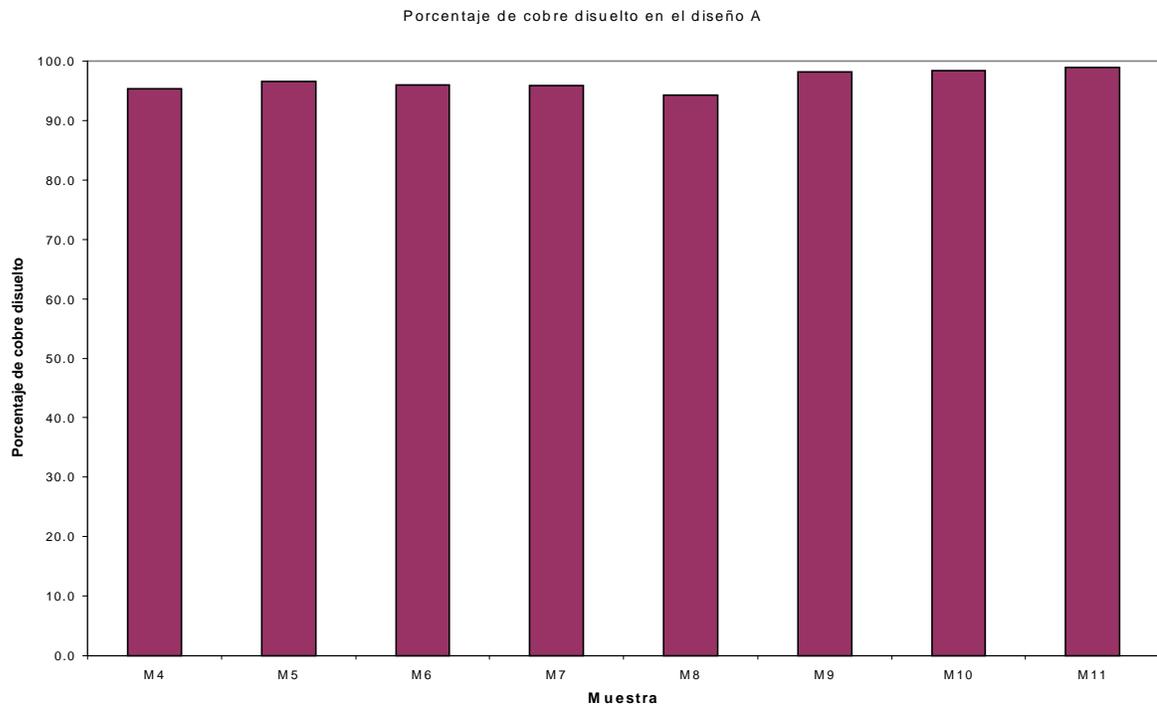


Figura 14. Porcentajes de cobre y plata disueltos en las muestras de los experimentos del diseño A.



Una vez obtenidos los resultados de las experiencias del diseño experimental es necesario hacer el análisis de la significación de los efectos tanto de las variables independientes como de las interacciones de éstas sobre la variable dependiente o respuesta. El efecto de una variable o factor es la variación en la respuesta producida por un cambio en el nivel de éste, y una de las formas más convenientes de analizar dichos efectos es mediante el tratamiento estadístico de datos; para tal fin se usó un software estadístico especializado, el cual es de gran ayuda en el diseño, análisis estadístico y en la optimización de experimentos.

Los experimentos factoriales son usados para decidir qué factores de un determinado grupo de variables son realmente importantes en el rango investigado, para tal fin se realiza el análisis de varianza (ANOVA). Este análisis consiste en dividir la variación de cada una de las variables respuesta en partes separadas para cada uno de los efectos, es decir, examina qué tan significativas son estadísticamente las variables independientes y sus interacciones. El resultado del ANOVA para el diseño A y para las dos variables respuesta proporcionado por el software puede verse en la Tabla 12 .

Tabla 12. Análisis de varianza para las dos variables respuesta: porcentaje de plata y porcentaje de cobre disueltos en el diseño A. ⁶

Analysis of Variance for Cobre disuelto - DISEÑO B

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Temperatura	3.824	1	3.824	33.99	0.0101
B:HNO3	2.99758	1	2.99758	26.64	0.0141
C:R	4.35273	1	4.35273	38.69	0.0084
AB	2.78362	1	2.78362	24.74	0.0156
AC	1.38528	1	1.38528	12.31	0.0392
BC	3.04428	1	3.04428	27.06	0.0138
Lack-of-fit	1.98857	2	0.994285	8.84	0.0553
Pure error	0.337526	3	0.112509		
Total (corr.)	20.7136	11			

R-squared = 88.7702 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 75.2944 percent
Standard Error of Est. = 0.335423
Mean absolute error = 0.341167
Durbin-Watson statistic = 0.758603

⁶ Si el valor de P (P-value) correspondiente a un factor es menor que 0.05 este es significativo según el ANOVA. El valor de P para la estadística lack-of-fit debe ser mayor que 0.05 para que el modelo sea representativo.

Analysis of Variance for Plata disuelta - DISEÑO A

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Temperatura	0.0690061	1	0.0690061	0.02	0.8938
B:HNO3	4.25007	1	4.25007	1.30	0.3375
C:R	18.4012	1	18.4012	5.61	0.0985
AB	1.0332	1	1.0332	0.32	0.6137
AC	0.0653411	1	0.0653411	0.02	0.8967
BC	8.86837	1	8.86837	2.71	0.1985
Lack-of-fit	108.873	2	54.4363	16.61	0.0238
Pure error	9.83177	3	3.27726		
Total (corr.)	151.392	11			

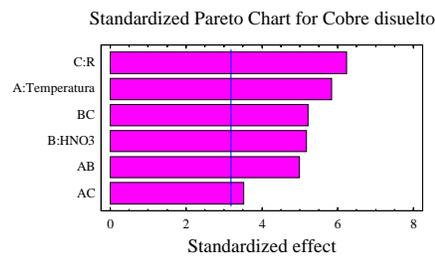
R-squared = 21.5912 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 0.0 percent
Standard Error of Est. = 1.81032
Mean absolute error = 2.75872
Durbin-Watson statistic = 1.40955

En forma resumida los valores de P (***P-values***) menores que 0.05 indican que su respectiva variable o efecto es significativa en los rangos estudiados con un nivel de confianza del 95%. El valor de R^2 (ó ***R-squared***), explica en que porcentaje para cada variable respuesta el modelo ajustado por el computador representa los valores observados (esta R es un valor estadístico y es totalmente diferente a la relación volumen/masa). El error estándar muestra la desviación estándar de los residuos y el error significativo absoluto (***mean absolute error***) es el valor promedio de los residuos. Si el valor del la estadístico Durbin-Watson es menor que 1.4 hay indicio de una autocorrelación entre los residuos. Siempre y cuando el valor de P para la estadística ***lack-of-fit*** (falta de ajuste) en la tabla ANOVA sea mayor o igual a 0.05, el modelo puede ser adecuado para los datos observados con un 95% de confianza.

La gráfica de barras mostrada en la Figura 13 es denominada Tabla de Pareto y hace parte del análisis estadístico realizado. Dicho diagrama muestra de forma más sencilla e ilustrativa cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud para la variable respuesta medida en las pruebas de los diseños efectuados. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual corresponde al efecto estimado dividido por su error estándar. La línea vertical del dibujo clasifica los efectos que son estadísticamente significativos; así las barras que se extienden más allá de la línea corresponden a las variables o interacciones (efectos) que son estadísticamente significativas en los rangos estudiados con un 95% de confianza.

En este caso se tendrá en cuenta la variable respuesta correspondiente al cobre disuelto ya que este es el elemento de encuarte y forma más del 72% del material antes de ser sometido a la refinación; como se observa en el ANOVA y en esta respuesta todas las variables e interacciones son significativas en los rangos trabajados. El valor de R-cuadrado, explica el 88.77% de la variación del cobre disuelto.

Figura 15. Gráfica de Pareto para la variable respuesta principal (cobre disuelto).⁷



2.3.2 Diseño de experimentos B

Los resultados experimentales obtenidos al aplicar el diseño B se presentan en la Tabla 13 y en las figuras 14 y 15.

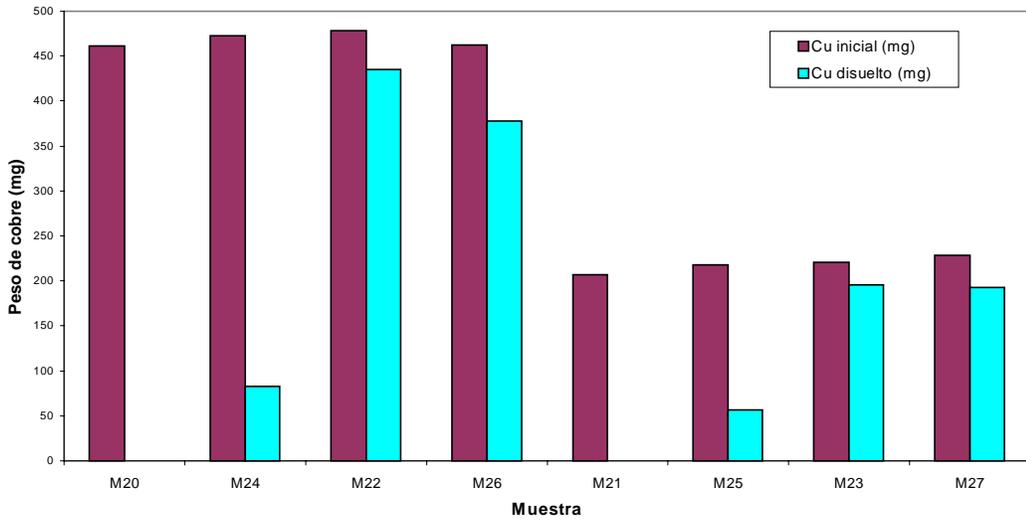
Tabla 13. Resultados de las pruebas experimentales del diseño B.

Muestra	A	B	C	%Cu disuelto	% Ag disuelta
M20	(-)	(-)	(-)	0.013	0.000
M24	(+)	(-)	(-)	17.541	4.904
M22	(-)	(+)	(-)	91.015	93.649
M26	(+)	(+)	(-)	82.637	96.705
M21	(-)	(-)	(+)	0.022	0.000
M25	(+)	(-)	(+)	25.780	9.102
M23	(-)	(+)	(+)	88.788	90.918
M27	(+)	(+)	(+)	84.145	97.182
M12	(0)	(0)	(0)	89.672	88.960
M13	(0)	(0)	(0)	91.057	91.065
M14	(0)	(0)	(0)	91.911	86.657
M15	(0)	(0)	(0)	88.867	87.458

⁷ Las barras que se extienden más allá de la línea vertical corresponden a las variables o interacciones significativas en los rangos del diseño.

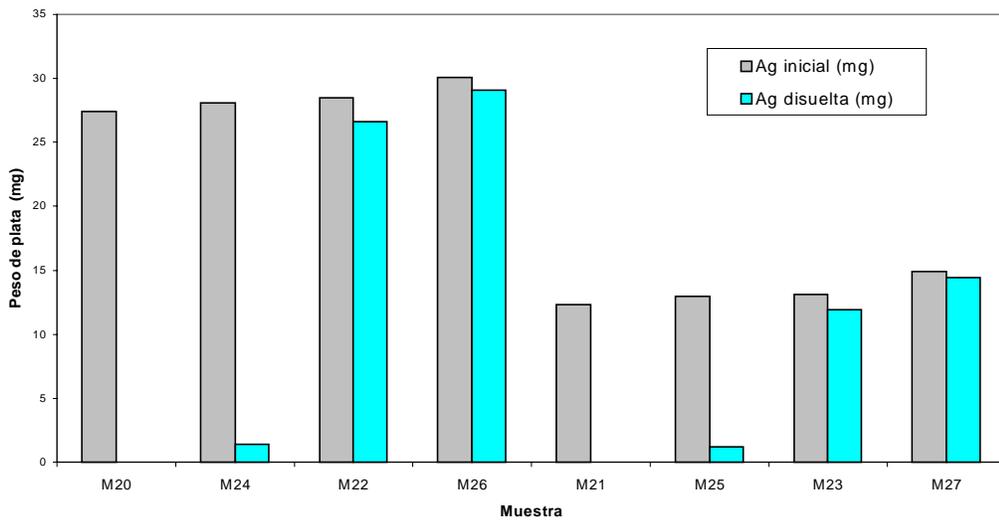
Figura 16. Gráficas comparativas entre el cobre o plata disueltos en relación al cobre o plata inicial en las muestras del diseño B

Gráfica comparativa entre el cobre total inicial y el cobre disuelto para el diseño B



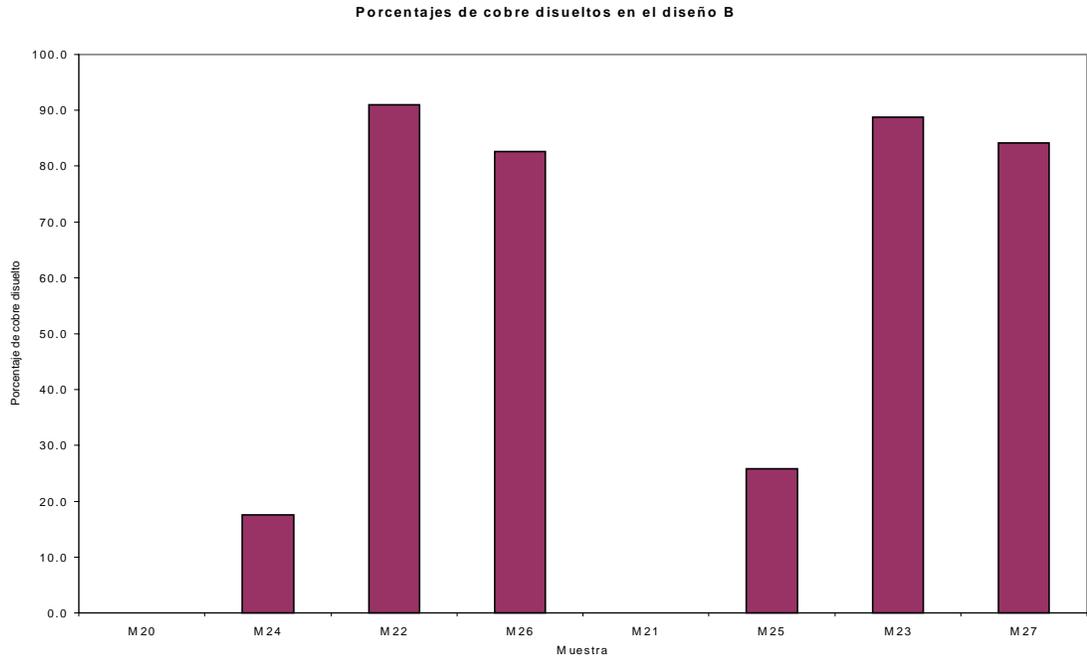
T	-	+	-	+	-	+	-	+
[]	-	-	+	+	-	-	+	+
R	-	-	-	-	+	+	+	+

Gráfica comparativa entre la plata total inicial y la plata disuelta para el diseño B

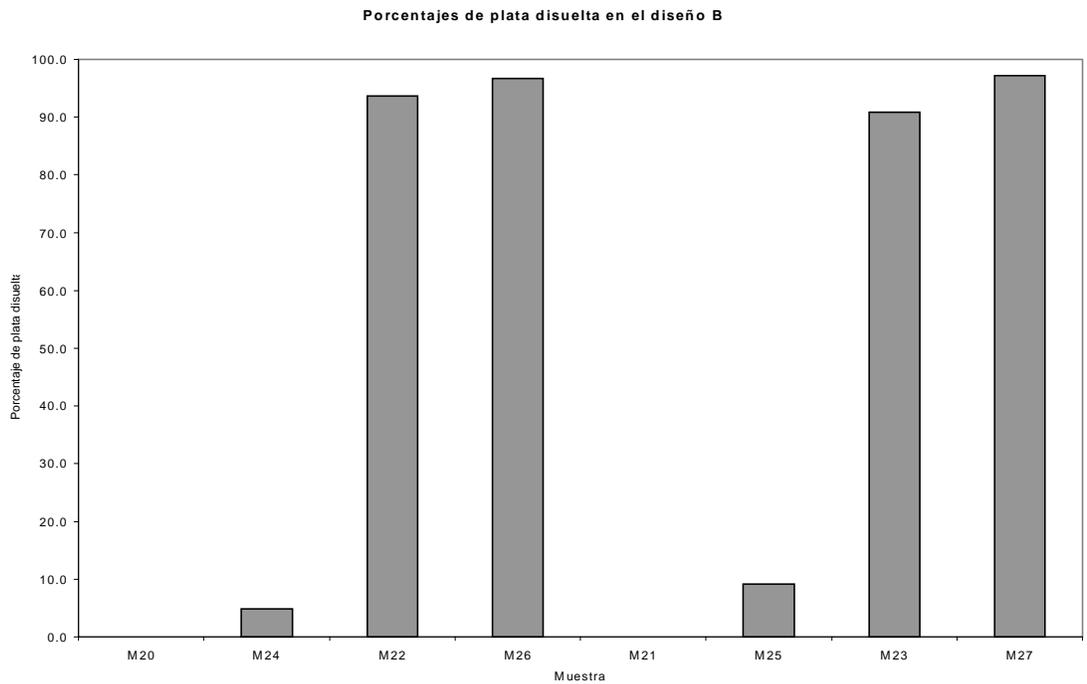


T	-	+	-	+	-	+	-	+
[]	-	-	+	+	-	-	+	+
R	-	-	-	-	+	+	+	+

Figura 17. Porcentajes de cobre y plata disueltos en las muestras del diseño B.



T	-	+	-	+	-	+	-	+
[]	-	-	+	+	-	-	+	+
R	-	-	-	-	+	+	+	+



T	-	+	-	+	-	+	-	+
[]	-	-	+	+	-	-	+	+
R	-	-	-	-	+	+	+	+

La variación de las variables respuesta fue mucho más significativa en este caso si se compara en relación con los resultados del diseño A. El resultado del ANOVA para el diseño B y para las dos variables respuesta puede verse en la Tabla 14.

Tabla 14. Análisis de varianza ajustado para las variables respuesta (porcentaje de cobre y porcentaje de plata disueltos) en el diseño B.

Analysis of Variance for Cobre disuelto

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Temperatura	114.496	1	114.496	18.57	0.0035
B:HNO3	11493.5	1	11493.5	1864.52	0.0000
AB	396.31	1	396.31	64.29	0.0001
Lack-of-fit	4622.4	1	4622.4	749.87	0.0563
Pure error	43.1501	7	6.1643		
Total (corr.)	16669.8	11			

R-squared = 72.012 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 61.5165 percent

Standard Error of Est. = 2.4828

Mean absolute error = 18.5041

Durbin-Watson statistic = 0.369122

Analysis of Variance for Plata disuelta

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Temperatura	68.0128	1	68.0128	19.90	0.0029
B:HNO3	16602.8	1	16602.8	4858.09	0.0000
Lack-of-fit	4158.67	2	2079.34	608.43	0.0422
Pure error	23.9229	7	3.41755		
Total (corr.)	20853.4	11			

R-squared = 79.9429 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 75.4857 percent

Standard Error of Est. = 1.84866

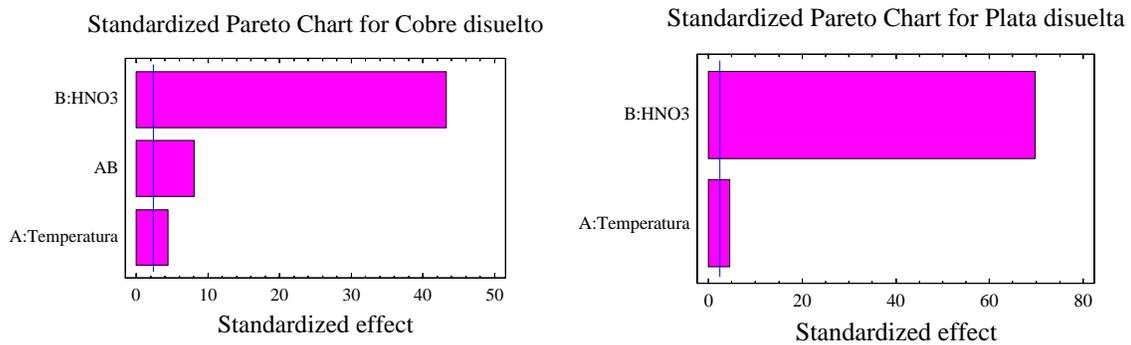
Mean absolute error = 17.5456

Durbin-Watson statistic = 0.40359

En el anterior análisis se han excluido las variables o interacciones no significativas, es decir las que tienen un valor de p mayor que 0.05 para así obtener un modelo correctamente ajustado; quedando la variable concentración de ácido nítrico, la interacción entre la concentración del ácido y la temperatura y por último la temperatura como factores que afectan el proceso en los rangos estudiados para la disolución del cobre.

La importancia de la concentración de ácido nítrico y la temperatura puede observarse en los diagramas de *Pareto* de la Figura 16. Las variables e interacciones que no superaron la línea vertical fueron excluidas ya que estadísticamente no son significativas en los rangos estudiados.

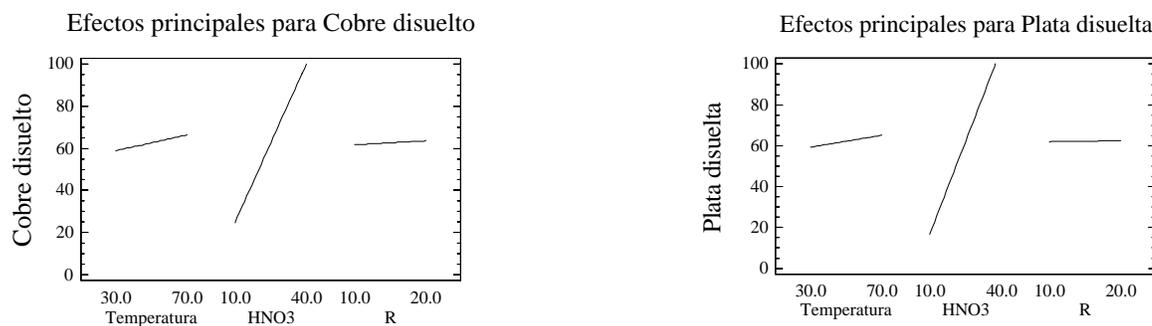
Figura 18. Gráficas de Pareto para la dos variables respuesta: cobre disuelto y plata disuelta del diseño B



Las gráficas de efectos principales (Figura 17) ilustran la disolución del cobre y de la plata como una función de cada variable independiente. En cada gráfica la variable de interés es cambiada de su nivel bajo a su nivel alto mientras los otros factores se mantienen constantes en sus valores centrales. Una pendiente más alta indica un mayor efecto de la variable sobre el proceso en los rangos estudiados.

Para el caso del diseño estudiado se observa que los mayores cambios en las dos variables respuesta se obtienen cambiando la concentración de ácido nítrico. Las pendientes menos pronunciadas, correspondientes a las variables temperatura y relación volumen de solución / masa de material a refinar (R), indican que su influencia es mucho menos significativa.

Figura 19. Efectos de las variables independientes sobre las dos variables respuesta. ⁸



Para el presente estudio no solo es de interés conocer si existe o no correlación entre las variables estudiadas, sino también encontrar una expresión analítica o modelo matemático que represente la relación entre las variables de la mejor forma posible.

Es posible calcular un modelo o ecuación de regresión para las dos variables respuesta, pero ya que el material a refinar fue encuartado con cobre, quedando con una composición inicial de más del 72%, se tendrá prioridad sobre esta variable respuesta.

Por medio del software estadístico especializado que se utilizó se llegó al siguiente modelo ajustado:

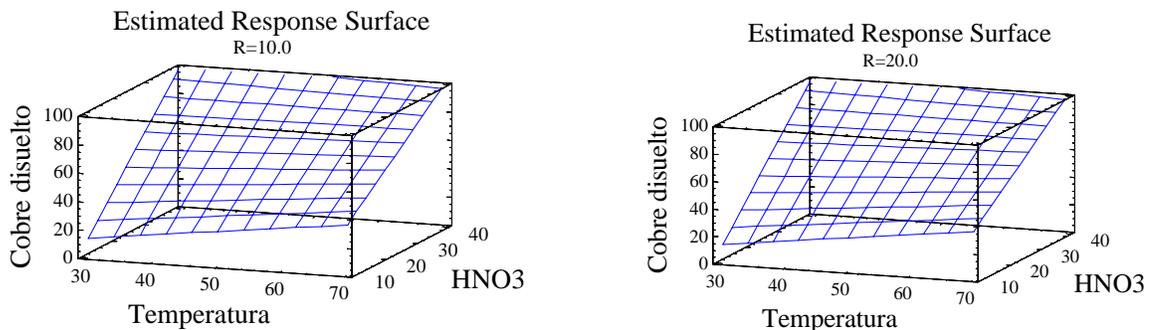
$$\% \text{Cobre disuelto} = -39.3364 + 0.775688 * \text{Temperatura} + 3.69997 * \text{HNO3} - 0.0234612 * \text{Temperatura} * \text{HNO3}$$

Donde los valores de las variables son especificados en sus unidades originales (°C, [HNO₃]%w). Como puede verse el modelo relaciona también la interacción entre éstas dos variables, aunque el efecto de ésta es pequeño comparado con la componente de la concentración de ácido nítrico que tiene un coeficiente de regresión considerablemente mayor, comprobándose así el efecto predominante de ésta variable sobre el proceso.

⁸ Se observa que la concentración de ácido nítrico tiene la influencia más marcada en estos rangos.

Dada la poca influencia del parámetro **R** (relación de volumen de solución de HNO₃ / masa de material a refinar) se desarrollaron superficies de respuesta (Figura 18) para los dos valores extremos de éste, con el fin de detallar de forma más clara la importancia de la variable concentración de HNO₃ en el proceso.

Figura 20. Superficies de respuesta para los dos valores extremos de la relación R.



Ya conocido el comportamiento de las variables en el proceso y el modelo que lo describe, se procede a encontrar las mejores condiciones optimizando la respuesta mediante la ayuda del programa de computador. El cálculo de optimización muestra la combinación de las variables que maximiza la respuesta a 100% de disolución de cobre sobre una región indicada. Los resultados para la variable respuesta principal se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Mejores condiciones según el diseño B calculadas optimizando el porcentaje de disolución de cobre a 100% por medio del software estadístico.

Optimize Response

Goal: maintain Cobre disuelto at 100.0

Optimum value = 100.0

Factor	Low	High	Optimum
Temperatura	30.0	70.0	51.9379
HNO3	10.0	40.0	39.9158
R	10.0	20.0	12.4705

2.3.3 Diseño de experimentos C

Se realizó un diseño factorial con las variables significativas temperatura y concentración de ácido como independientes y con el mejor valor de R (relación volumen de solución / gramos de material a refinar). Los rangos de concentración y temperatura experimentados en este diseño fueron más estrechos y estaban alrededor de las mejores condiciones de estas variables, según los valores obtenidos en la optimización realizada en el diseño B con la ayuda del software estadístico utilizado. En la Tabla 16 puede observarse el diseño, los rangos estudiados y los resultados obtenidos.

Tabla 16. Diseño y resultados de las pruebas del diseño C para un valor de R correspondiente al óptimo del diseño B: 13ml/g

DISEÑO C (ENCUARTE CON Cu)			
	VARIABLE	(-)	(+)
A	[HNO ₃] (%)	33	47
B	T (°C)	43	57

Muestra	A	B	%Cu disuelto	% Ag disuelta
M28	(-)	(-)	95.910	99.361
M36	(+)	(-)	91.744	97.932
M30	(-)	(+)	99.738	93.904
M31	(+)	(+)	95.523	98.031
M32	(0)	(0)	95.200	90.672
M33	(0)	(0)	96.220	91.459
M35	(0)	(0)	94.845	93.284

El resultado del ANOVA para el diseño C y para la variable respuesta de Disolución de cobre puede verse en la Tabla 17.

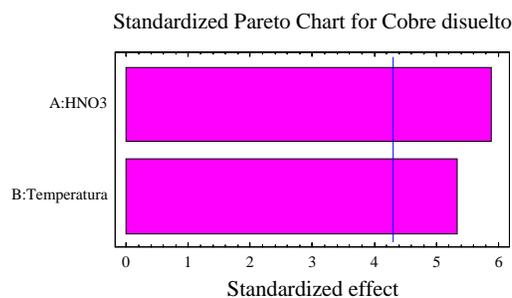
Tabla 17. Análisis de varianza para el porcentaje de disolución de cobre mediante el diseño C.

Analysis of Variance for Cobre disuelto - DISEÑO C (OPTIMIZACIÓN)					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:HNO3	17.5603	1	17.5603	34.47	0.0278
B:Temperatura	14.4666	1	14.4666	28.39	0.0335
Lack-of-fit	0.162258	2	0.0811288	0.16	0.8626
Pure error	1.01902	2	0.509508		
Total (corr.)	33.2082	6			

R-squared = 96.4428 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 94.6642 percent
Standard Error of Est. = 0.713799
Mean absolute error = 0.328367
Durbin-Watson statistic = 2.70809

A diferencia del diseño B, no fue necesario excluir ninguna de las variables para ajustar estadísticamente el modelo. El diagrama de *Pareto* para este modelo ajustado se observa en la Figura 19.

Figura 21. Gráfica de Pareto para disolución del cobre mediante el diseño C.⁹



El modelo matemáticamente ajustado por el software para el diseño C es el siguiente:

$$\% \text{Cobre disuelto} = 93.9861 - 0.299321 * \text{HNO3} + 0.271679 * \text{Temperatura}$$

Con un coeficiente de correlación entre 94 y 97%.

⁹ Las dos variables estudiadas son significativas estadísticamente

La optimización de las variables manteniendo el porcentaje de cobre disuelto en 100% proporcionó las mejores condiciones definitivas (Tabla 18), teniendo en cuenta que el valor de R (relación volumen de solución / gramos de material a refinar) es **13ml/g**.

Tabla 18. Mejores condiciones según el diseño C calculadas optimizando el porcentaje de disolución de cobre a 100%

Optimize Response

Goal: maintain Cobre disuelto at 100.0

Optimum value = 99.5941

Factor	Low	High	Optimum
HNO3	33.0	47.0	33.0
Temperatura	43.0	57.0	57.0

Como se puede observar tanto en el análisis de varianza como en las gráficas ilustradas para los rangos de las variables estudiadas, la variable que afecta en forma significativa la cantidad tanto de cobre como de plata disuelta es el porcentaje de ácido nítrico en la solución usada para el proceso de refinación. Además se percibe que la relación volumen de ácido / masa de material a refinar, no mejora en gran cantidad la disolución de los metales que acompañan al oro, a partir de un valor mínimo (13ml/g).

Los resultados anteriores son de gran importancia, ya que se puede concluir que la cantidad de ácido y de calor usados actualmente en el proceso de refinación de oro por los talleres que operan en Bucaramanga pueden ser considerablemente reducidos sin afectar la calidad del oro refinado, disminuyendo así los costos por gasto de ácido nítrico, la contaminación debida al ácido que queda sin reaccionar, y el gasto energético en los fogones o sopletes usados para generar el calor durante el proceso.

2.4 MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO

Por medio del análisis de regresión múltiple es posible ajustar los modelos matemáticos con diversas operaciones en las variables involucradas (potencias, logaritmos, etc) con el fin de aproximar lo mas cercano posible la respuesta predicha por el modelo a los valores observados en los experimentos.

En este caso, el mejor modelo se obtuvo dejando dos factores: la variable concentración de ácido nítrico elevada a la unidad y al cuadrado, y excluyendo las variables temperatura y relación volumen de solución / masa de material. Los resultados del análisis de regresión múltiple se presentan en la Tabla 19 en forma similar a los ANOVA vistos anteriormente.

Tabla 19. Resultados del análisis de regresión múltiple calculado por el software a partir de los datos de los diseños B y C.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Cobre disuelto

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	-67.1108	10.7566	-6.23906	0.0000
HNO3	9.28797	0.901766	10.2998	0.0000
(HNO3)^2	-0.129958	0.016349	-7.94898	0.0000

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	20628.7	2	10314.3	125.12	0.0000
Residual	1401.4	17	82.4351		
Total (Corr.)	22030.1	19			

R-squared = 93.6387 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 92.8903 percent
Standard Error of Est. = 9.07938
Mean absolute error = 6.99439
Durbin-Watson statistic = 1.80092

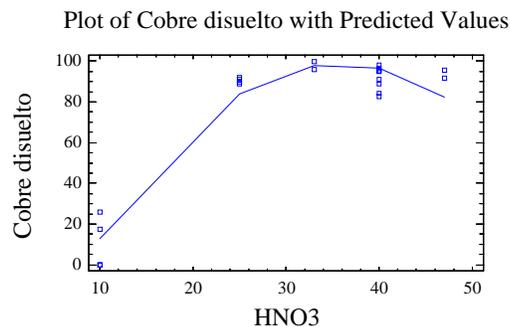
Siempre y cuando los valores de P en el ANOVA sean menores que 0.01, hay una relación estadística significativa entre las variables en un 99% de confiabilidad. El estadístico *R-squared* indica que el modelo explica el 93.6387% de la variación del porcentaje de cobre disuelto. El R-cuadrado ajustado por grados de libertad es 92.8903%. El error estándar muestra la desviación estándar de los residuales: 9.07938. El error absoluto (mean absolute error) es el valor promedio de los residuales. Como el estadístico Durbin-Watson es 1.8, probablemente no hay una autocorrelación en los residuales.

La ecuación del modelo ajustado para los valores reales de $[\text{HNO}_3]$ finalmente es:

$$\% \text{Cobre disuelto} = -67.1108 + 9.28797 * [\text{HNO}_3] - 0.129958 * [\text{HNO}_3]^2$$

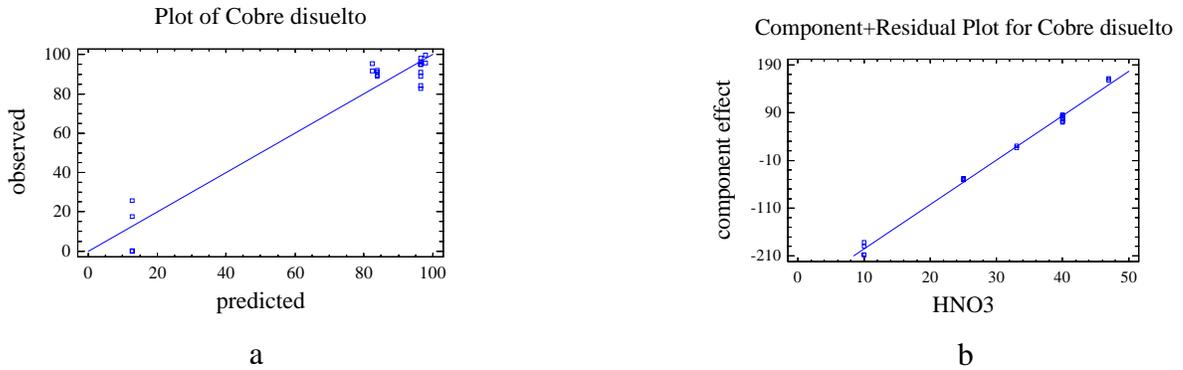
El anterior modelo es válido para concentraciones de ácido nítrico entre 10 y 47%, y su representación gráfica corresponde a una función parabólica. Si se deriva e iguala a cero esta ecuación para encontrar el máximo de la parábola se obtiene que el pico corresponde a un 35% de concentración de HNO_3 , valor bastante cercano al 33% de las mejores condiciones, hallado experimentalmente. Esta curva y los puntos correspondientes a los resultados observados en las experiencias pueden verse en la Figura 20.

Figura 22. Curva que representa el modelo matemático propuesto, junto con los puntos corresponden a los resultados experimentales.



La gráfica de la Figura 21 que representa la concordancia de los valores observados vs valores predichos para la variable dependiente, muestra que los resultados de las experiencias están suficientemente cercanos a la línea que representa el modelo (ver Figura 21a). En el caso ideal de que las predicciones de dicho modelo fueran perfectas todos los puntos estarían sobre la línea.

Figura 23. a. Valores observados experimentalmente vs valores predichos por el modelo. b. Efectos de las componentes para el ácido, según el modelo ajustado.



La curva de efectos de las componentes es usada para juzgar la magnitud relativa de los residuales; una menor distancia a la línea significa un mejor ajuste del modelo.

2.5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DEL ESTUDIO DEL PROCESO DE REFINACIÓN USANDO COBRE COMO ELEMENTO DE ENCUARTE

- Las mejores condiciones para efectuar el proceso según el procedimiento descrito en la sección 2.2.2, con un mínimo de temperatura, concentración de ácido, relación de volumen de solución ácida a masa de material a refinar son las siguientes:

T (°C)	57
[HNO3] (%)	33
R (ml de solución /gramos de material a refinar)	13
Tiempo (min)	10

- Un ataque a la muestra encuartada con las condiciones adecuadas es suficiente para obtener un material refinado, con 99% de disolución de cobre y disolución de plata superior al 94%, de buenas características para aplicaciones en joyería. Los ataques sucesivos no son de gran ayuda en el proceso. Al disminuir la cantidad de ataques innecesarios se estaría bajando el nivel de contaminación debido al proceso.

3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO USANDO PLATA COMO ELEMENTO DE ENCUARTE

Con el presente capítulo se presenta lo relacionado con el estudio experimental del proceso de refinación de oro con ácido nítrico usando plata como elemento de encuarte. La metodología es similar a la utilizada en la refinación del oro utilizando el cobre como elemento de encuarte.

3.1 PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LA LÁMINA ENCUARTADA CON PLATA

3.1.1 Composición de la muestra de retal de oro a refinar

Debido a que el material (oro) usado para esta etapa del proceso fue reutilizado de las pruebas de refinación anteriores,. Mediante adición de metales se logró por fusión ajustar la siguiente composición de material a refinar:

[Au] = 70.69 %
[Cu] = 17.24 %
[Ag] = 12.07 %

El contenido de metales como zinc, níquel , hierro y plomo fue imperceptible en las lecturas mediante absorción atómica

3.1.2 Encuarte del lingote de retal de oro con plata

El procedimiento de encuarte fue igual al usado en el anterior estudio con cobre: se fundió el material a refinar con tres veces su peso de plata para que luego se pudiera lograr la disolución de los metales no deseados; y posteriormente se laminó hasta obtener un producto de 2.5 cm de ancho por 45 cm de longitud y un espesor promedio de 0.18 mm.

3.1.3 Caracterización química de la muestra encuartada con plata

Con el fin de evitar errores por la variación en la composición a lo largo de la lámina, se analizó por duplicado una muestra adyacente a cada una de las laminillas utilizadas para los experimentos.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Variables estudiadas

De igual manera que en el estudio con cobre como elemento de encuarte, la temperatura del sistema, la concentración de la solución de ácido nítrico y la relación volumen de solución de ácido nítrico a masa de material a refinar R (ml de solución /gramos de material a refinar), fueron las variables independientes de estudio. Para medir el efecto de estas variables se tomaron como variables respuesta los porcentajes de disolución de cobre y la plata leídos por absorción atómica en la solución efluente del proceso.

3.2.2 Diseño de experimentos para el encuarte con plata

Gracias a la experiencia adquirida en los primeros diseños de experimentos y a diversas pruebas preliminares se planteó para el proceso de refinación de oro con ácido nítrico encuartando con plata un diseño inicial en el que probablemente se podían encontrar las mejores condiciones del proceso (Diseño D). Los rangos de las variables y las combinaciones se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Diseño D de experimentos para el proceso de refinación con ácido nítrico usando plata como elemento de encuarte.

Diseño D.

VARIABLE		Niveles	
		(-)	(+)
A	Temperatura (°C)	35	65
B	R (Volumen ácido / masa de material a refinal) ml/g	10	20
C	[HNO ₃] (%)	15	55

Pruebas en puntos medios (4)	
VARIABLE	Valor
Temperatura (°C)	50
R (Volumen ácido / masa) ml/g	15
[HNO ₃] (%)	35

COMBINACIONES		
A	B	C
(-)	(-)	(-)
(-)	(-)	(+)
(-)	(+)	(-)
(-)	(+)	(+)
(+)	(-)	(-)
(+)	(-)	(+)
(+)	(+)	(-)
(+)	(+)	(+)
(0)	(0)	(0)
(0)	(0)	(0)
(0)	(0)	(0)
(0)	(0)	(0)

El montaje para la realización de las pruebas de laboratorio fue igual al usado en todas las pruebas del estudio con cobre como elemento de encuarte descrito en el capítulo anterior. Después de obtener los resultados de las pruebas propuestas en el diseño factorial de experimentos **D**, tratando de optimizar las variables se implementó un segundo diseño (2^2 , Diseño E), dejando constante la variable menos significativa.

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS

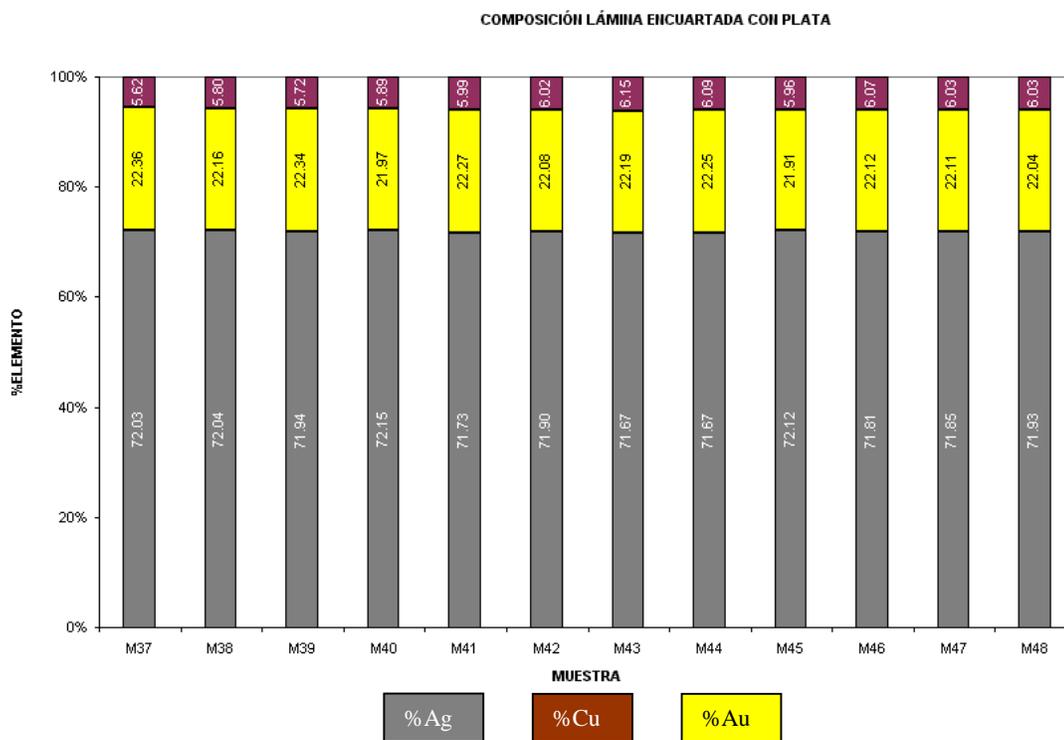
3.3.1 Diseño de experimentos D

Tal y como se mencionó en el numeral 3.1.3, se analizaron por absorción atómica para cada laminilla de experimentación, dos muestras adyacentes a ésta. Los resultados promedio de la composición de las muestras por duplicado para experimentar con el diseño D se muestran en la Tabla 21 y en la gráfica de la Figura 22.

Tabla 21. Composición química de las muestras encuartadas con plata utilizadas en el diseño D.

COMPOSICIÓN QUÍMICA MUESTRAS ENCUARTADAS			
Muestra	%Ag	%Cu	%Au
M37	72.028	5.616	22.356
M38	72.043	5.795	22.162
M39	71.939	5.721	22.341
M40	72.148	5.886	21.966
M41	71.731	5.994	22.274
M42	71.904	6.017	22.079
M43	71.669	6.146	22.185
M44	71.667	6.088	22.245
M45	72.122	5.964	21.914
M46	71.813	6.065	22.122
M47	71.854	6.032	22.114
M48	71.929	6.026	22.045
PROMEDIO	71.904	5.946	22.150
MÁXIMO	72.148	6.146	22.356
MÍNIMO	71.667	5.616	21.914
DESV. EST.	0.163868	0.159988	0.138839

Figura 24. Gráfica comparativa de los contenidos de metales leídos en cada muestra utilizada en el diseño D



Los resultados del porcentaje de cobre y plata disueltos, en la Tabla 22. En las figura 23 y 24 se presentan las gráficas en donde se comparan los pesos de cobre inicial con los pesos de cobre disuelto.

Tabla 22. Resultados de las pruebas realizadas con los valores de las variables correspondientes a las combinaciones del diseño D.

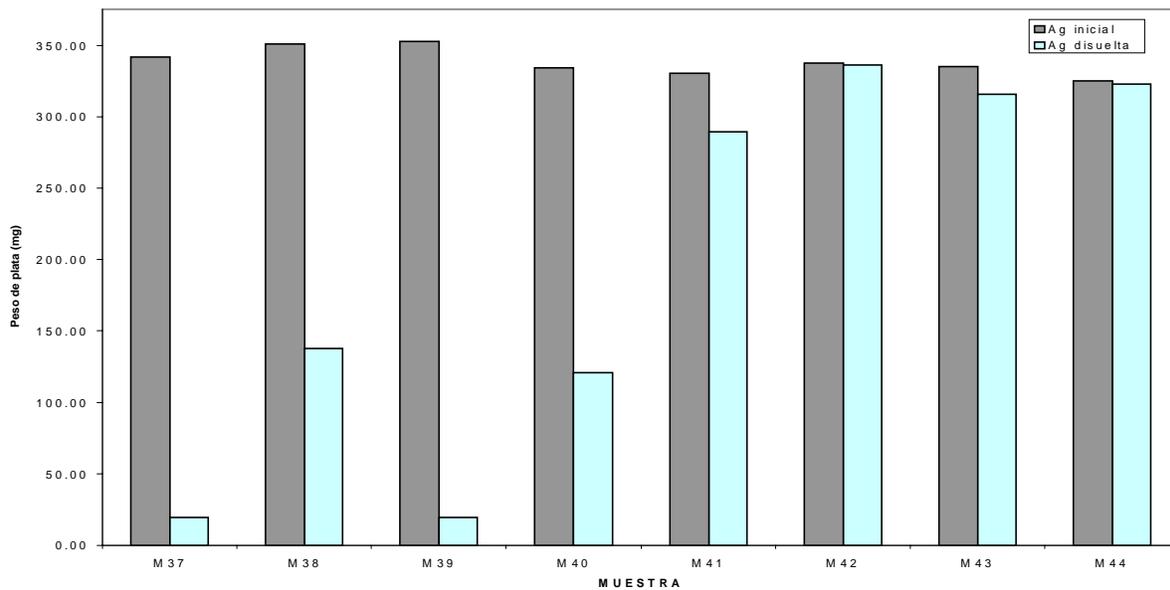
VARIABLE		Niveles	
		(-)	(+)
A	Temperatura (°C)	35	65
B	R (Volumen ácido / masa) ml/g	10	20
C	[HNO3] (%)	15	65

Pruebas en puntos centrales (4)	
VARIABLE	Valor
Temperatura (°C)	50
R (Volumen de solución / masa de material a refinar) ml/g	15
[HNO3] (%)	35

Muestra	A	B	C	% Ag disuelta	%Cu disuelto
M37	(-)	(-)	(-)	5.71	8.26
M38	(-)	(-)	(+)	39.29	43.62
M39	(-)	(+)	(-)	5.53	9.87
M40	(-)	(+)	(+)	36.13	44.97
M41	(+)	(-)	(-)	87.69	93.54
M42	(+)	(-)	(+)	99.64	96.49
M43	(+)	(+)	(-)	94.12	93.25
M44	(+)	(+)	(+)	99.26	97.51
M45	(0)	(0)	(0)	94.05	91.54
M46	(0)	(0)	(0)	97.46	92.63
M47	(0)	(0)	(0)	98.13	94.36
M48	(0)	(0)	(0)	98.62	92.41

Figura 25. Gráficas comparativas entre el cobre o plata disueltos en relación al cobre o plata inicial en las muestras del diseño D

Gráfica comparativa para la plata total inicial y la plata disuelta para el diseño D



Gráfica comparativa para el cobre total inicial y el cobre disuelto para el diseño D

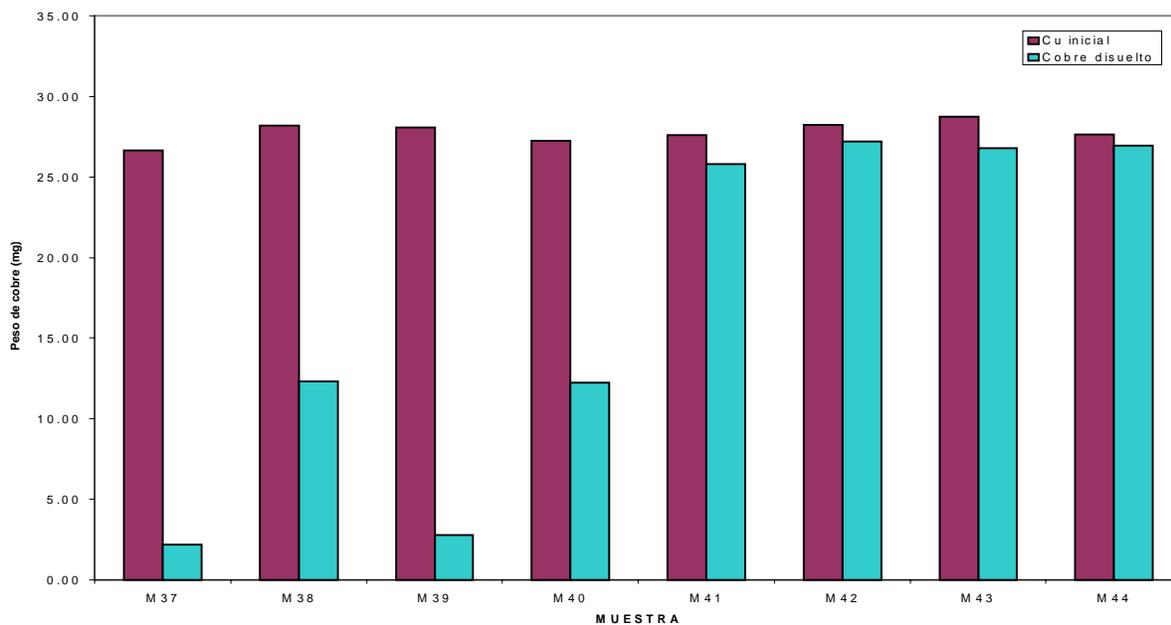
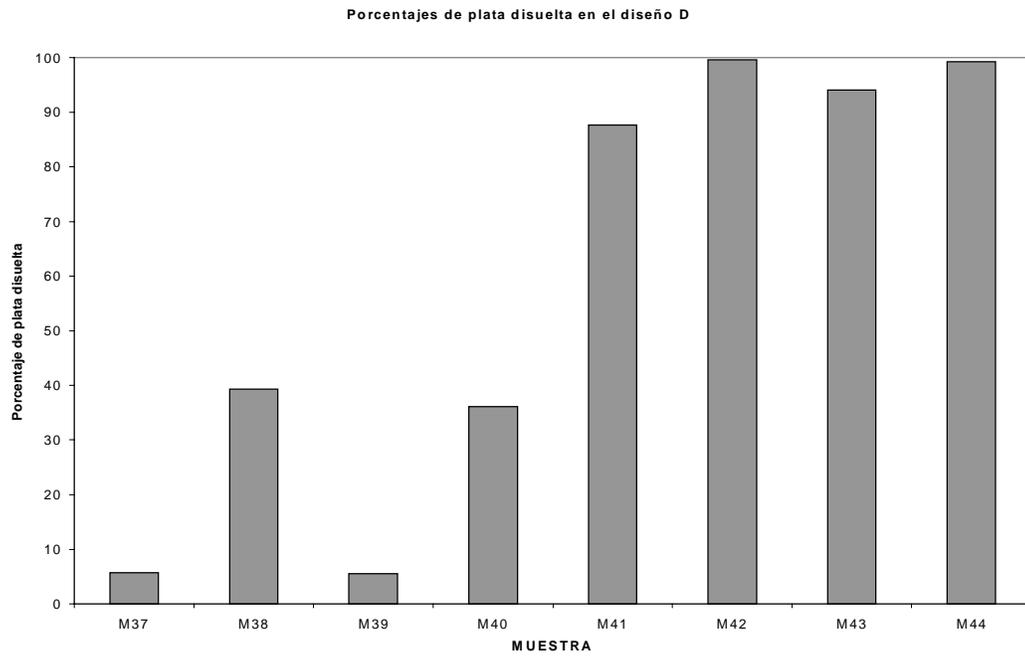
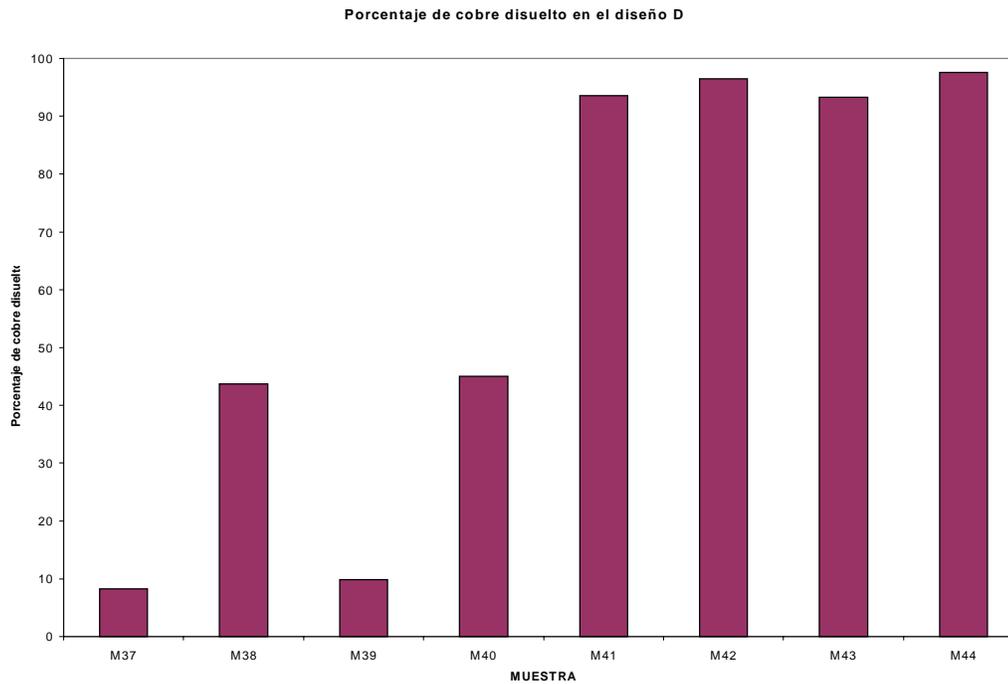


Figura 26. Porcentajes de cobre y plata disueltos en las muestras del diseño D.



[]	-	+	-	+	-	+	-	+
R	-	-	+	+	-	-	+	+
T	-	-	-	-	+	+	+	+



El resultado del ANOVA del diseño *D* para las dos variables respuesta proporcionado por el software puede verse en la Tabla 23.

Tabla 23. Análisis de varianza para las dos variables respuesta: porcentaje de plata y porcentaje de cobre disueltos en el diseño D.

Analysis of Variance for Ag DISUELTA - DISEÑO D

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:HNO3	825.602	1	825.602	149.91	0.0000
C:TEMPERATURA	10808.2	1	10808.2	1962.46	0.0000
AC	277.184	1	277.184	50.33	0.0002
Lack-of-fit	3982.24	1	3982.24	723.06	0.0471
Pure error	38.5522	7	5.50745		
Total (corr.)	15931.8	11			

R-squared = 74.7624 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 65.2983 percent
Standard Error of Est. = 2.3468
Mean absolute error = 17.175
Durbin-Watson statistic = 0.332656

Analysis of Variance for Cu DISUELTA - DISEÑO D

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:HNO3	754.079	1	754.079	758.97	0.0000
C:TEMPERATURA	9389.3	1	9389.3	9450.25	0.0000
AC	500.07	1	500.07	503.32	0.0000
Lack-of-fit	2696.0	1	2696.0	2713.51	0.0012
Pure error	6.95485	7	0.99355		
Total (corr.)	13346.4	11			

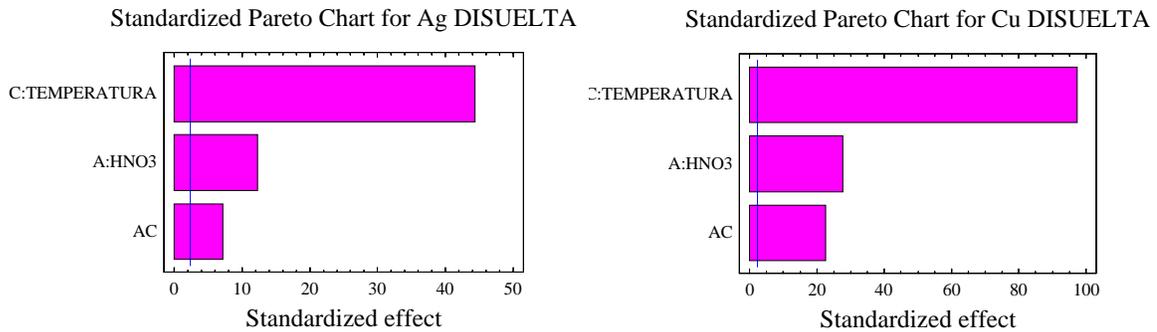
R-squared = 79.7477 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 72.153 percent
Standard Error of Est. = 0.99677
Mean absolute error = 14.1317
Durbin-Watson statistic = 0.339244

Se observa que el estadístico **Lack-of-fit** tiene un valor de P menor que 0.05, significando que el modelo presentado por este anterior análisis no puede representar de manera satisfactoria el comportamiento de la respuesta principal (plata disuelta), además se obtiene un valor bajo de *R-squared*.

Para visualizar la importancia de las variables pueden verse los diagramas de *Pareto*; (Figura 25) obsérvese que en este caso la temperatura de la solución es la variable más

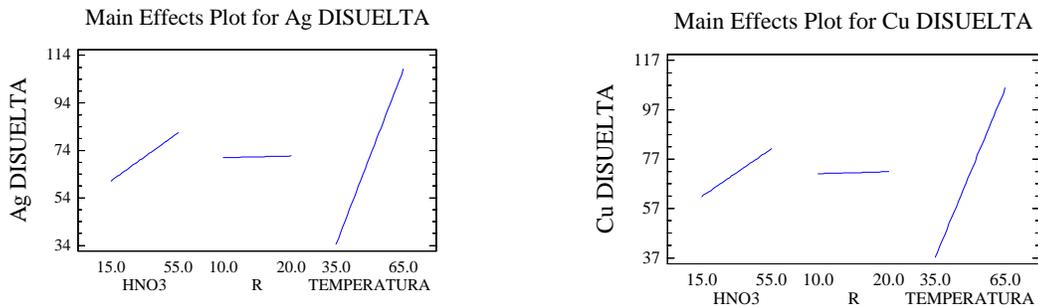
significativa del proceso en los rangos de las variables estudiados y no la concentración de ácido nítrico como en el encuarte con cobre.

Figura 27. Gráficas de Pareto para las dos variables respuesta: cobre disuelto y plata disuelta del diseño D.



Puede observarse en la Figura 26, como era de esperarse en este caso, un cambio en la variable temperatura en los rangos estudiados es la variación que genera más cambios en la disolución de los dos metales considerados como variables respuesta.

Figura 28. Efectos de las variables independientes sobre las dos variables respuesta en el diseño D.



De nuevo se puede advertir la poca influencia de la relación de volumen de solución a masa de material a refinar que se use durante el proceso; aspecto de gran importancia desde el punto de vista ambiental ya que se puede garantizar que con una mínima cantidad de solución se puede refinar el material de forma satisfactoria (R=15ml/g).

Para mejorar ese modelo se trabajó con la opción de regresión múltiple del software, obteniéndose un nuevo modelo con mejor ajuste, el cual se presenta a continuación.

Tabla 24. Análisis de regresión múltiple para un modelo con mejor ajuste a los resultados experimentales del diseño D

Multiple Regression Analysis

 Dependent variable: Ag DISUELTA

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	-454.831	73.3102	-6.2042	0.0002
TEMPERATURA	19.6254	3.07639	6.37937	0.0001
(TEMPERATURA)^2	-0.17175	0.0306492	-5.60374	0.0003

 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	14790.4	2	7395.21	58.31	0.0000
Residual	1141.34	9	126.815		
Total (Corr.)	15931.8	11			

R-squared = 92.8361 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 91.2441 percent

Standard Error of Est. = 11.2612

Mean absolute error = 7.275

Durbin-Watson statistic = 3.45911

De acuerdo a este nuevo ajuste, la ecuación del modelo con los valores reales será la siguiente:

$$\%Ag \text{ DISUELTA} = -454.831 + 19.6254 * TEMPERATURA - 0.17175 * (TEMPERATURA)^2$$

Conviene aclarar que este modelo solo es válido para los rangos estudiados de las variables independientes.

Luego se procedió a encontrar las mejores condiciones optimizando la respuesta mediante la ayuda del programa de computador. El cálculo de la optimización (Tabla 25)

muestra la combinación de las variables que maximizan la respuesta a 100% de disolución de plata.

Tabla 25. Mejores condiciones según el diseño D calculadas optimizando el porcentaje de disolución de plata a 100%.

Optimize Response

Goal: maintain Ag DISUELTA at 100.0

Optimum value = 100.0

Factor	Low	High	Optimum
HNO3	15.0	55.0	36.4894
R	10.0	20.0	14.9477
TEMPERATURA	35.0	65.0	61.5402

3.3.2 Diseño de experimentos E

Con el fin de experimentar con los valores óptimos de las variables se realizó un segundo diseño factorial con las dos variables temperatura y concentración de ácido nítrico y con el mejor valor de *R* según la optimización del diseño D; en donde los rangos de concentración y temperatura tomados fueron más estrechos y alrededor de los valores óptimos de concentración de ácido y temperatura. La composición de las láminas usadas en estos experimentos, el diseño, los rangos estudiados y los resultados se presentan en la Tabla 26 y la Figura 27.

Figura 29 . Gráfica comparativa de los porcentajes de metales leídos para cada muestra del diseño D

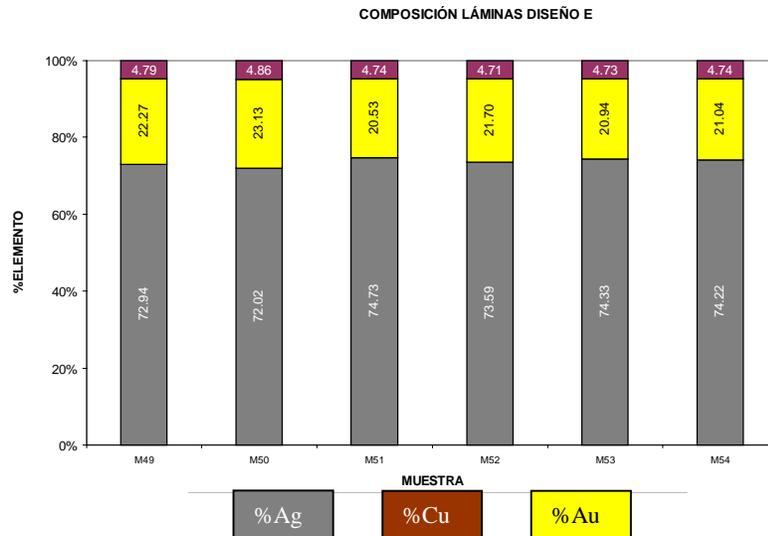


Tabla 26. Diseño y resultados de las pruebas del diseño E, para un valor de R=15ml/g

DISEÑO E (ENCUARTE CON Ag)				Pruebas puntos medios (2)	
	VARIABLE	(-)	(+)	VARIABLE	Valor
A	[HNO3] (%)	28	44	Temperatura (°C)	50
B	T (°C)	54	70	[HNO3] (%)	40
				R (Volumen de solución / masa de material a refinar) ml/g	13

Muestra	A	B	% Ag disuelta	%Cu disuelto
M49	(-)	(-)	95.542	91.345
M50	(+)	(-)	99.833	92.120
M51	(-)	(+)	88.792	91.794
M52	(+)	(+)	96.342	92.864
M53	(0)	(0)	93.589	91.802
M54	(0)	(0)	93.363	92.712

El análisis de varianza para el diseño E y su respectivo diagrama de Pareto se pueden ver en la Tabla 27 y Figura 28 respectivamente.

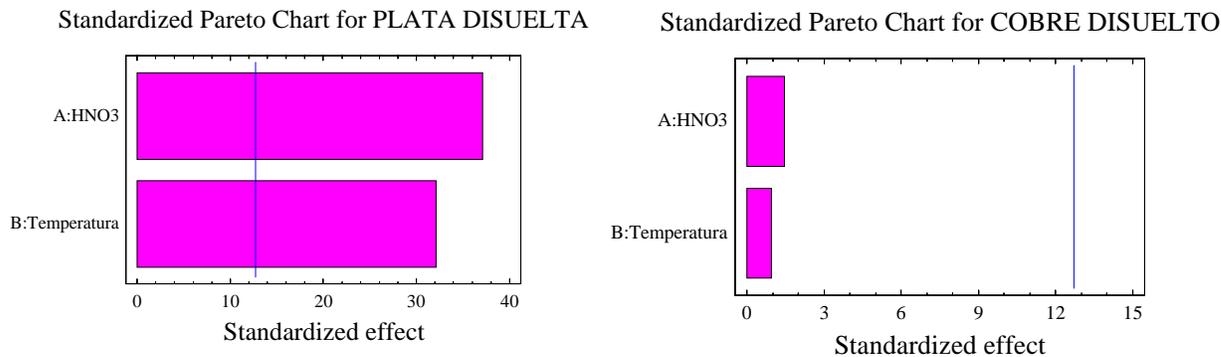
Tabla 27. Análisis de varianza para porcentaje de plata disuelta en el diseño E.

Analysis of Variance for PLATA DISUELTA - diseño E ajuste plata

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:HNO3	35.0523	1	35.0523	1372.56	0.0172
B:Temperatura	26.2195	1	26.2195	1026.69	0.0199
Lack-of-fit	6.29077	2	3.14539	123.16	0.0627
Pure error	0.025538	1	0.025538		
Total (corr.)	67.5882	5			

R-squared = 90.6547 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 84.4245 percent
Standard Error of Est. = 0.159806
Mean absolute error = 0.910111
Durbin-Watson statistic = 1.72541

Figura 30. Gráficas de Pareto para las dos variables respuesta: cobre disuelto y plata disuelta del diseño E.



$$0.320031 * \text{Temperatura}$$

La optimización de las variables manteniendo el porcentaje de plata disuelta en 100% proporcionó las siguientes mejores condiciones mostradas en la Tabla , teniendo en cuenta que el valor de R fue de **15ml/g**:

Tabla 28. Mejores condiciones según el diseño E calculadas optimizando el porcentaje de disolución de plata a 100%.

Optimize Response

Goal: maintain PLATA DISUELTA at 100.0

Optimum value = 100.0

Factor	Low	High	Optimum
HNO3	28.0	44.0	43.8739
Temperatura	54.0	70.0	54.1583

3.4 MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO

A partir de estos últimos resultados (Diseño E) y los resultados del Diseño D, se procedió a encontrar un mejor modelo que estadísticamente representara el comportamiento del proceso de refinación. Mediante análisis de regresión múltiple se ajustó el modelo

representado por un polinomio de segundo grado, dependiente solo de la temperatura (Tabla 29).

Tabla 29. Resultado del análisis de regresión múltiple calculado por el software a partir de los datos de los diseños D y E.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Ag DISUELTA

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	-384.653	50.2251	-7.65857	0.0000
TEMPERATURA	16.5715	2.02906	8.16706	0.0000
(TEMPERATURA)^2	-0.140795	0.0196046	-7.18172	0.0000

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	16612.1	2	8306.04	80.17	0.0000
Residual	1554.04	15	103.603		
Total (Corr.)	18166.1	17			

R-squared = 91.4454 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 90.3048 percent

Standard Error of Est. = 10.1785

Mean absolute error = 7.58263

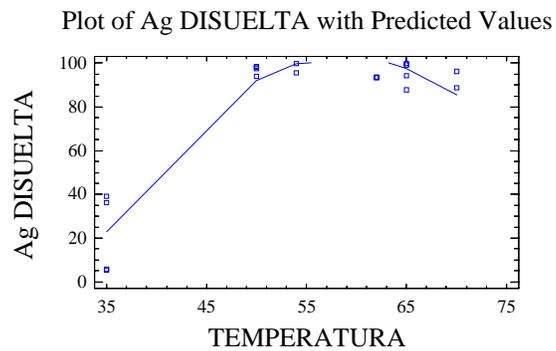
Durbin-Watson statistic = 2.90325

Por tanto, la ecuación del modelo ajustado para los valores reales será:

$$\%Ag \text{ DISUELTA} = -384.653 + 16.5715 * TEMPERATURA - 0.140795 * (TEMPERATURA)^2$$

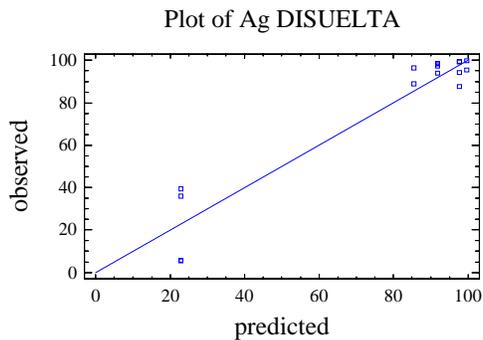
El anterior modelo es válido para temperaturas entre 54 y 70°C, y su representación gráfica corresponde a una función parabólica. Si se deriva e iguala a cero esta ecuación para encontrar el máximo de la ecuación parabólica, se obtiene que el pico corresponde a 58°C. Esta curva y los puntos correspondientes a los resultados observados en las experiencias pueden verse en la Figura 29.

Figura 31. Curva que representa el modelo matemático propuesto junto con los puntos que corresponden a los resultados experimentales.

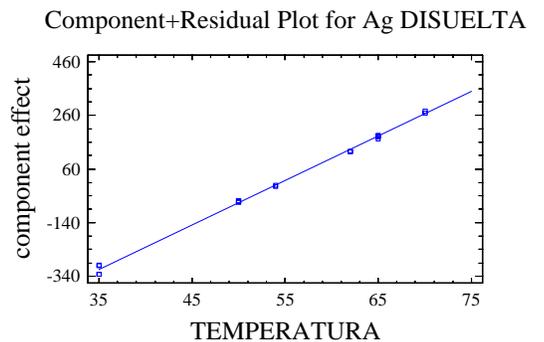


La gráfica de valores observados vs valores predichos (Figura 30a), para la variable dependiente, está mostrando que los resultados del modelo propuesto final se ajustan con los resultados experimentales.

Figura 32. a. Valores observados vs valores predichos. b. Efectos de las componentes.



a



b

La gráfica de efectos de las componentes (Figura 30b) muestra el ajuste del efecto de la magnitud relativa de los residuales, lo cual confirma que el modelo propuesto se ajusta a los resultados experimentales obtenidos.

3.5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DEL ESTUDIO DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO USANDO PLATA COMO ELEMENTO DE ENCUARTE

- Las mejores condiciones para efectuar el proceso según el procedimiento descrito en la sección 2.2.2, con un mínimo de temperatura, concentración de ácido y relación de volumen de solución ácida a masa de material a refinar son las siguientes:

T (°C)	55
[HNO₃] (%)	44
R (ml de solución /gramos de material a refinar)	15
Tiempo (min)	20

- Durante el proceso de disolución de metales con ácido nítrico el nitrato de plata, que se puede observar por el color negrusco que toma el material tratado, se deposita sobre las laminillas corroborando lo expuesto en el diagrama de Pourbaix presentado en la Figura 2b,. Esto puede llegar a disminuir apreciablemente la velocidad de reacción por lo que es recomendable dejar las láminas un mayor tiempo en la solución (de 15 a 20 minutos) para asegurar un material de mayor pureza. Por lo mencionado se deja abierta la posibilidad de un posterior estudio sobre el efecto de la agitación para reducir dicho inconveniente.
- Al igual que para el mismo proceso usando cobre como elemento de encuarte los ataques sucesivos no conllevan a la disolución de metales de modo apreciable; un solo ataque con las condiciones adecuadas es suficiente para propósitos de joyería.

4. EVALUACIÓN TÉCNICA Y AMBIENTAL DE LOS PROCESOS PROPUESTOS

Con el fin de corroborar la hipótesis de que con las mejores condiciones de las variables estudiadas la carga contaminante se vería notablemente disminuida sin afectar los aspectos técnicos y de eficiencia de los procesos, se realizaron pruebas experimentales finales donde se llevó a cabo el proceso de refinación bajo las condiciones especificadas en los dos métodos desarrollados: el tradicional con cobre y el alternativo con plata, en el cual se realizó el proceso de recuperación de este metal adicionando cloruro de sodio y viruta de zinc.

4.1 EVALUACIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE

Para evaluar la carga contaminante, mediante el Índice de Carga Contaminante ICC, descrito en el capítulo 1, numeral 1.5, se realizó el proceso de refinación de oro con ácido nítrico encuartando con cobre, al igual que el proceso alternativo, encuartando con plata. Para tal fin fue necesario utilizar láminas de aproximadamente dos gramos de peso en cada uno de los casos, las cuales fueron refinadas con los valores de las variables correspondientes a las mejores condiciones de ambos procesos. Una vez las láminas fueron refinadas, se tomaron los efluentes producto del proceso y fueron analizados. Este análisis consistió en la determinación de los siguientes parámetros físicos y químicos según las especificaciones dadas en la Tabla 30: conductividad, turbidez, acidez, sólidos totales, sólidos disueltos, metales en solución (Cu, Ag, Zn, Pb, Fe, Na, Ni) y oxígeno disuelto.

Tabla 30. Especificaciones para la determinación de los parámetros estudiados.

Parámetro	Unidades	Norma	Equipo
pH	Unidades de pH	ASTM D 1293-01	pH meter Toledo MP 120 Mettler Toledo
Temperatura	°C	ASTM E1-58	Termómetro
Acidez	ppm CaCO ₃	ASTM D 1067-02	Titulador Automático Titrino 7516PA Metrohm
Conductividad	mS/cm	ASTM D 1125-82	Conductometro 712 Metrohm
Oxígeno disuelto	ppm	ASTM D 5847-05	Oxímetro SCHOTT Postlach 2480 Handylab 12/set D-55014
Turbidez	NTU	ASTM D 1889-00	Turbidimeter DRT- 15 CE
Sólidos	ppm	ASTM 2540	Filtros de membrana de 0.45 m Balanzas Mettler Toledo AB204 y AE240

Metales	ppm	ASTM Standards. Vol.11-01.1986	Espectrofotómetro de absorción atómica Buck scientific 210VGP
---------	-----	--------------------------------	---

Los datos de los parámetros obtenidos para el proceso usando cobre como elemento de encuarte se presentan en la Tabla 31.

Tabla 31. Valores de los parámetros de los efluentes del proceso de refinación encuartando con cobre.

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Conductividad	mS / Cm	2162
Turbidez	NTU	3
Acidez	mg / L CaCO ₃	340800
Sólidos totales	ppm	0.60
Sólidos suspendidos	ppm	0.21
Sólidos disueltos	ppm	0.39
Oxígeno disuelto	ppm	0.7
pH	pH	1
[Cu]	ppm	10688
[Ag]	ppm	1223
[Au]	ppm	0
[Zn]	ppm	120.
[Ni]	ppm	6
[Fe]	ppm	5
[Na]	ppm	0
[Pb]	ppm	1

Igualmente para el proceso alternativo utilizando plata en el encuarte se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 32

Tabla 32. Valores de los parámetros de los efluentes del proceso de refinación encuartando con plata.

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Conductividad	mS / Cm	425
Turbidez	NTU	4
Acidez	Mg / L CaCO ₃	64000
Sólidos totales	ppm	0.37
Sólidos suspendidos	ppm	0.008
Sólidos disueltos	ppm	0.36
Oxígeno disuelto	ppm	6.5
pH	pH	1
[Cu]	ppm	313.81
[Ag]	ppm	6.06
[Au]	ppm	0
[Zn]	ppm	2209.84
[Ni]	ppm	0
[Fe]	ppm	0
[Na]	ppm	39350
[Pb]	ppm	0

Se puede apreciar que la concentración de metales tóxicos como la plata y el cobre disminuyen apreciablemente cuando se utiliza plata para encuartar el material; la concentración de zinc aumenta pero este es un metal considerado ligeramente tóxico en comparación a los dos primeros.

Con los datos obtenidos anteriormente se procedió a determinar los valores de **Q** (Parámetro de calidad) para cada variable analizada; los cuales resultan de reemplazar dichos valores en las ecuaciones predeterminadas en la Tabla 7, obteniéndose los resultados presentados en las Tablas 33 y 34.

Tabla 33. Parámetros de calidad Q para el proceso de refinación utilizando cobre como material de encuarte.

VARIABLE	RANGO UTILIZADO	Q
pH (pH)	Superior	0
Acidez (AC)	Superior	0
Temperatura (T)	Inferior	75.8875
Conductividad (CT)	Superior	0
Turbidez (TB)	Inferior	70
Oxígeno disuelto (Ox)	Superior	6.8
Sólidos disueltos (SD)	Inferior	99.96
Sólidos suspendidos (SS)	Inferior	99.91
Plata (Ag)	Superior	0
Cobre (Cu)	Superior	0
Hierro (Fe)	Inferior	90.8
Zinc (Zn)	Superior	4.927
Níquel (Ni)	Superior	42.91
Plomo (Pb)	Superior	41.84
Cadmio (Cd)	Inferior	100
Aluminio (Al)	Inferior	100
Sodio (Na)	Inferior	100

Tabla 34. Parámetros de calidad Q para el proceso de refinación utilizando plata como material de encuarte.

VARIABLE	RANGO UTILIZADO	Q
pH (pH)	Superior	0
Acidez (AC)	Superior	0
Temperatura (T)	Inferior	75.8875
Conductividad (CT)	Superior	0
Turbidez (TB)	Inferior	60
Oxígeno disuelto (Ox)	Inferior	65
Sólidos disueltos (SD)	Inferior	99.98
Sólidos suspendidos (SS)	Inferior	99.98
Plata (Ag)	Superior	17.5870
Cobre (Cu)	Superior	0
Hierro (Fe)	Inferior	100
Zinc (Zn)	Superior	0
Níquel (Ni)	Inferior	100
Plomo (Pb)	Inferior	100
Cadmio (Cd)	Inferior	100
Aluminio (Al)	Inferior	100
Sodio (Na)	Superior	0

Posteriormente cada uno de los valores de **Q** es multiplicado por su respectivo peso o grado de importancia, según la Tabla 8; teniendo en cuenta que es necesario tomar el promedio cuando existen varios parámetros contenidos en este, con lo cual se obtuvieron los resultados presentados en las Tablas 35 y 36.

Tabla 35. Grados de importancia en el cálculo del ICC, para el proceso utilizando cobre como material de encuarte.

GRUPO DE IMPORTANCIA (GDI)	Q	(w)	Q * W
I	0	0.2	0.00
II	75.89	0.05	3.79
III	0.00	0.05	0.00
IV	6.80	0.05	0.34
V	89.96	0.05	4.50
VI	100.00	0.25	25
VII	13.95	0.20	2.76
VIII	42.91	0.10	4.29
IX	73.93	0.05	3.86

Tabla 36. Grados de importancia en el cálculo del ICC, para el proceso utilizando plata como material de encuarte.

GRUPO DE IMPORTANCIA (GDI)	Q	(w)	Q * W
I	0.00	0.20	0.00
II	75.89	0.05	3.79
III	0.00	0.05	0.00
IV	65.00	0.05	3.25
V	86.65	0.05	4.33
VI	100.00	0.25	25.00
VII	39.1956	0.20	7.84
VIII	100.00	0.10	10.00
IX	50.00	0.05	2.50

Finalmente se calculó el Índice de Carga Contaminante de los efluentes, definido anteriormente como la sumatoria de los productos $Q*W$, cuyos resultados fueron:

	ICC
Cobre como encuartante	44.38%
Plata como encuartante	56.71%

Valores del ICC relativamente altos si se tiene en cuenta que en los talleres estudiados en el proyecto anteriormente mencionado los valores se encontraban entre 10.481% y 22.649% como se muestra en la Tabla 37.

Tabla 37. Índice de carga contaminante para efluentes tomados en algunos talleres de Bucaramanga realizado por Guerrero y Mindiola (7).

INDICE DE CARGA CONTAMINANTE (ICC)					
TALLER COD.203	TALLER COD.006	TALLER COD.000	TALLER COD.550	TALLER COD.003	TALLER COD.002
16,145	14,761	22,649	15,736	11,527	10,481

Teniendo en cuenta los parámetros de mayor importancia para la determinación de la calidad de los efluentes, se realiza un análisis comparativo de los efluentes producto de

los procesos propuestos y de los encontrados en algunos talleres de Bucaramanga presentado en la Tabla 38.

Tabla 38. Comparación entre los parámetros evaluados en los talleres de Bucaramanga (Guerrero y Mindiola(7)) y los medidos en los procesos propuestos.

PARÁMETRO EVALUADO	RANGO DEL VALOR REGISTRADO EN EL PQRO* CON ÁCIDO NÍTRICO EN LOS TALLERES	VALORES DE LOS PARÁMETROS PARA EL PROCESO PROPUESTO ENCUARTANDO CON COBRE	VALORES DE LOS PARÁMETROS PARA EL PROCESO PROPUESTO ENCUARTANDO CON PLATA
Conductividad (mS/cm)	76,9 - 2000	2162	424,9
Turbidez (NTU)	0 -5,36	3	4
Acidez(p.p.m.CaCO₃)	60157,4 - 527316,2	340800	64000
pH	1	1	1
Cu (p.p.pm)	6573 - 470900	10688	313,8
Ag (p.p.m.)	427,4 - 41850,83	713,7	6,06
Zn (p.p.m.)	50 - 1760	324,4	5983,08
Ni (p.p.m.)	0,3 - 40	5,5	0
Fe (p.p.m)	0,565 - 2,55	4,6	0

* Proceso químico de refinación de oro.

Según los parámetros presentados en la Tabla 38, se puede concluir que para el proceso de refinación utilizando cobre como elemento de encuarte, la concentración de los dos metales principales estudiados disminuye, teniendo en cuenta los valores mayores de los parámetros encontrados en los talleres, en un 97.7% y en un 98.3% para el cobre y la plata respectivamente. Igualmente en el caso del encuarte con plata la concentración tanto de cobre como de plata se ve disminuida hasta en un 99%.

Otro parámetro de importancia en la calidad de los efluentes y directamente relacionado con las variables que fueron objeto de estudio en este proyecto es la acidez; ésta se disminuye también apreciablemente, hasta en un 35% para el encuarte con cobre y en un 88% para el encuarte con plata.

4.2 EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS PROCESOS PROPUESTOS

A partir de los resultados mostrados en las Tablas 31 y 32, se calcularon los porcentajes de cobre y plata disueltos para corroborar la mayor disolución de los metales de encuarte. Los resultados se presentan en la Tabla 30.

Tabla 39. Porcentajes de metales de encuarte disueltos utilizando las mejores condiciones encontradas experimentalmente y con la ayuda del software estadístico. a. En el proceso encuartando con cobre. b. En el proceso alternativo encuartando con plata.

g Cu iniciales	g Cu disueltos	% Cu disuelto
1,07750	1,06884	99,2

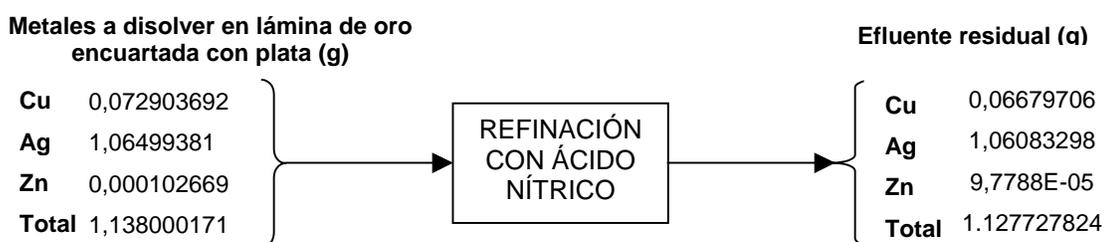
a.

g Ag iniciales	g Ag disueltos	% Ag disuelta
1,0649	1,06083	99,7

b.

Teniendo en cuenta que el proceso de refinación busca disolver la mayor cantidad de metales que acompañan al oro en el material a purificar, se asume la eficiencia de dicho proceso en términos de la masa de metales no deseados que entran y salen del proceso. El balance de metales no deseados encontrados en el material estudiado puede apreciarse en el diagrama de la Figura 31.

Figura 33. Balance de metales no deseados en el proceso de refinación encuartando con plata.

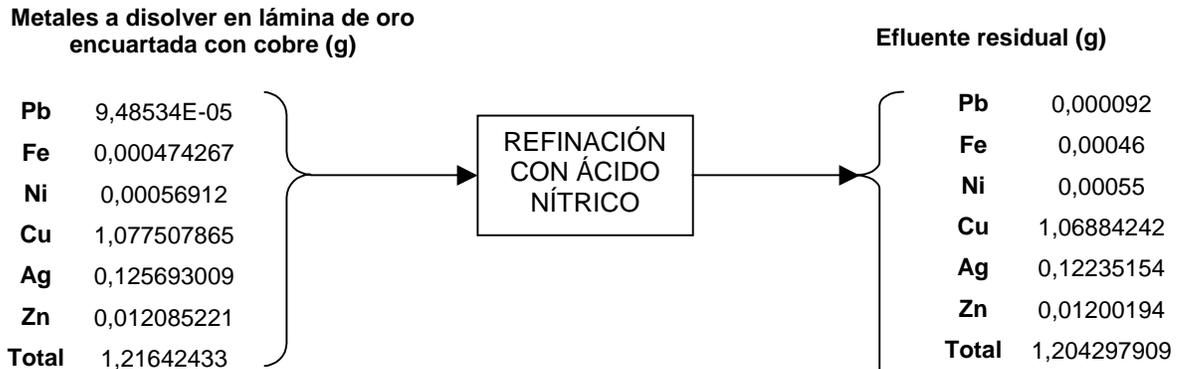


Se calcula la eficiencia del proceso utilizando plata como elemento encuartante como el porcentaje de metales no deseados disueltos:

Metales no deseados iniciales (g)	Metales no deseados disueltos (g)	% Metales no deseados disueltos
1.1380	1.1272	99.1

De igual forma se realizó un balance de metales correspondiente al proceso tradicional:

Figura 34. Balance de metales no deseados en el proceso de refinación encuartando con cobre



Obteniendo la eficiencia del proceso utilizando cobre como elemento encuartante:

Metales no deseados iniciales (g)	Metales no deseados disueltos (g)	% Metales no deseados disueltos
1.21642	1.20430	99.0

5. ESTANDARIZACIÓN DE PROCESOS

Cabe resaltar que la estandarización de procesos es un componente esencial dentro de la gestión de la calidad, siendo uno de los caminos más seguros hacia el mejoramiento continuo y el control de calidad.

La estandarización consiste en ajustar un proceso a determinadas normas y formas, comprendiendo las etapas de montaje, validación, cálculo de atributos y elaboración de cartas de control, de las cuales solo fue posible realizar la primera, ya que para las restantes se requería la colaboración de algunos talleres de refinación de oro; situación que no se pudo llevar a cabo debido a problemas de tipo administrativo con el CDP de Joyería, ente representante de dicho gremio e interesado en el desarrollo de este proyecto. Sin embargo se deja como opción para un posterior estudio la posibilidad de llevar a cabo las etapas restantes.

5.1 MONTAJE

Consiste en establecer el procedimiento y definir los atributos del método a ensayar, conteniendo los siguientes pasos:

- ❖ Procedimiento detallado de análisis.
- ❖ Verificación de equipos, reactivos y elementos de laboratorio.
- ❖ Ensayo de respuesta.
- ❖ Valores esperados a encontrar en la muestra.
- ❖ Ensayo preliminar de reproducibilidad.

Como consecuencia de esta etapa se presenta un protocolo el cual contiene de manera detallada un procedimiento para la realización del proceso de refinación de oro con ácido nítrico utilizando cobre o plata como elemento de encuarte,

5.1.1 Protocolo para la realización del proceso de refinación de oro con ácido nítrico

PROTOCOLO PARA LA REALIZACIÓN DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO

Este documento entrega las condiciones mas adecuadas para la realización del proceso de refinación de oro con ácido nítrico según un estudio experimental realizado*.

1. ENCUARTE

Es necesario el encuarte del material a refinar, con el fin de lograr una mejor disolución de impurezas (cobre, plata, zinc, etc). Esto se obtiene adicionando por fundición material encuartante en una cantidad 3 veces a la existente de oro en la aleación a refinar.

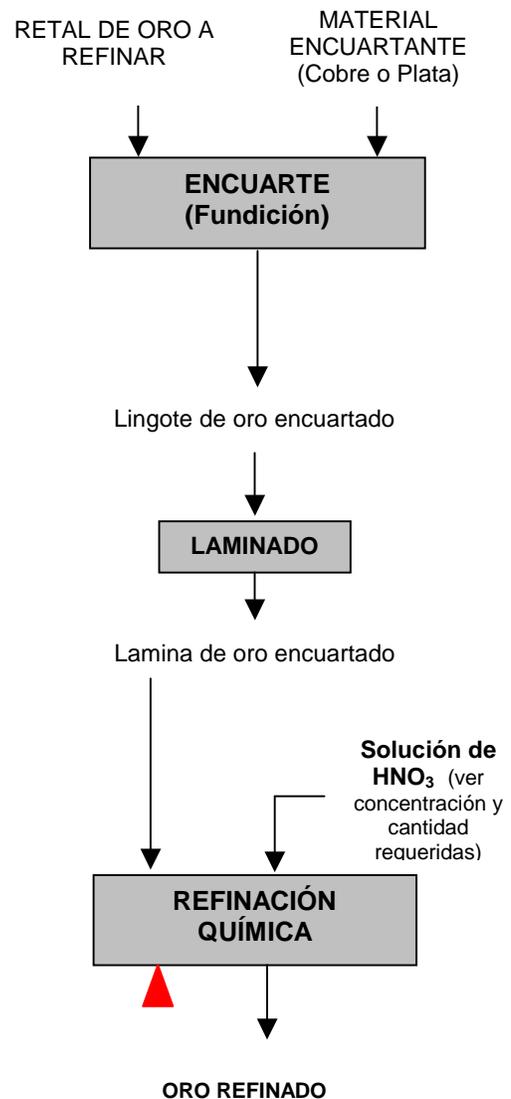
2. LAMINADO

La etapa de laminado del material a refinar permite una mayor superficie de contacto con la solución, y facilita el proceso de refinación. Se recomienda un espesor de aproximadamente 0.15mm.

3. REFINACIÓN QUÍMICA

Sin restarle importancia a los pasos anteriores, esta parte del proceso es determinante, debido a que aqui ocurre la reacción de disolución de impurezas propiamente dicha.

Esta tercera etapa a su vez se puede dividir en una serie de pasos presentadas a continuación.



- REYES ECHEVERRÍA, José Andrés e HIGUERA SERRANO, Luis Alberto. Estudio experimental del proceso de refinación de oro con ácido nítrico utilizado en los talleres de Bucaramanga. Tesis de grado, UIS, 2004.

3.1 PESO DEL MATERIAL

Mediante la ayuda de una balanza de exactitud se pesa el material encuartado que se desea refinar

3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE HNO₃

El volumen de solución total a preparar para el proceso es:

$$V^0 = 13 \cdot P$$

en el caso que se utilice cobre para encuartar, y

$$V^0 = 15 \cdot P$$

en el caso que se use plata.

P es el peso en gramos del material encuartado y **V⁰** el volumen de solución de ácido necesario en mililitros.

La solución a preparar, consiste en HNO₃ al **33%** para el caso de encuarte con **cobre** y **44%** para el caso de encuarte con **plata**. Para tal fin debe usarse un recipiente que permita la medición del volumen de líquidos como un vaso de precipitados por ejemplo. Para preparar estas concentraciones se toma un volumen inicial de ácido concentrado (representado como **V** Ácido concentrado, de concentración **C** Ácido concentrado proporcionada en porcentaje) que se determina según la siguiente operación,

$$V_{\text{Ácido concentrado}} = (V^0 \cdot 33) / C_{\text{Ácido concentrado}}$$

para el caso del encuarte con **cobre**, y

$$V_{\text{Ácido concentrado}} = (V^0 \cdot 44) / C_{\text{Ácido concentrado}}$$

para el caso del encuarte con **plata**.

A este volumen de ácido concentrado se le agrega agua, preferiblemente destilada, hasta alcanzar el volumen **V⁰**, anteriormente calculado.

Debe tenerse en cuenta que la concentración del ácido sin diluir sea mayor que las dos mencionadas.

3.3 CALENTAMIENTO DE LA SOLUCIÓN

Una vez preparada, la solución se debe calentar a una temperatura de **57°C** para el caso de cobre como encuarte o a **55°C**, para el caso de la plata.

Esta temperatura puede controlarse fácilmente con un termómetro de mercurio.

3.4 REFINACIÓN DEL MATERIAL

En este paso, el material a refinar se adiciona a la solución, la cual se debe encontrar a la temperatura deseada.

El tiempo de reacción estará entre 10 y 20 minutos, sin embargo el fin de la emanación de humos rojizos (Oxido nitroso), es un buen indicativo del fin de la reacción. Es recomendable dejar el material en la solución un tiempo prudencial después de dejar de percibir los humos.

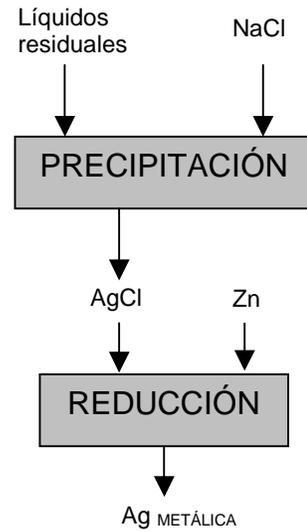
3.5 LAVADO Y FILTRADO

Luego de la refinación del material, este debe lavarse con agua en un filtro o colador apropiado teniendo especial cuidado de no perder partículas finas de oro.

3.6 SECADO Y FUNDIDO

4. RECUPERACIÓN DE LA PLATA DISUELTA PARA EL CASO DE ENCUARTE CON PLATA

Para este propósito se debe agregar aproximadamente un gramo de cloruro de sodio o sal común por gramo de plata, agregado en el encuarte, a los efluentes líquidos de la refinación. Se observará la formación de un precipitado blanco que corresponde al cloruro de plata. Este precipitado se lava varias veces con agua caliente para eliminar la acidez. Luego se adiciona un volumen de ácido sulfúrico diluido (al 10% aproximadamente) de tal manera que este cubra los cloruros precipitados, se agrega poco a poco zinc en polvo o en viruta y se agita al tiempo la solución hasta el cambio total de color blanco a transparente, lo que indica la precipitación total de la plata. Por último la plata se lava, seca y funde con la respectiva adición de fundentes.



IMPORTANTE

Además de un alto grado de afinidad, al realizar el proceso de la manera expuesta, trae beneficios económicos representados en un menor consumo de reactivos y energía y una disminución en la contaminación producida por los efluentes. Esto gracias a que la cantidad de ácido nítrico utilizada es mas baja, al igual que la concentración de este, así un litro de ácido nítrico puede llegar a rendir más (hasta casi el doble dependiendo del elemento de encuarte y la concentración del ácido inicial) que si se hiciese el proceso sin controlar la concentración de la solución. Adicional a esto el control de la temperatura representa ahorro en combustible o energía, según sea el caso.

Bajo las especificaciones anteriores, es posible desarrollar el proceso de refinación de oro con ácido nítrico obteniendo el oro con mayor pureza y un menor efecto al medio ambiente, siendo la preservación de este un compromiso de todos.

6. CONCLUSIONES GENERALES

- El proceso de refinación de oro, utilizando cobre como material de encuarte, a las condiciones de concentración de ácido nítrico, temperatura y relación volumen de ácido – masa de material a refinar de 33%, 57°C y 13ml/g respectivamente, y siguiendo el procedimiento propuesto en el protocolo presentado en la sección 5.1.1 permite reducir la concentración del cobre, la plata y la acidez presente en los efluentes de este proceso hasta en un 97.7%, 98.3% y 35.5% respectivamente. Cabe resaltar que la acidez a pesar de encontrarse por encima de los valores permisibles, sufrió una considerable reducción para los dos casos de encuarte, ya que tanto la concentración como el volumen del ácido requerido fue mucho menor que los utilizados en los talleres de refinación.
- El proceso de refinación de oro, utilizando plata como material de encuarte, y a las condiciones de concentración de ácido nítrico, temperatura y relación volumen de ácido – masa de material a refinar de 44%, 54°C y 15ml/g respectivamente, permite reducir la concentración tanto de cobre como de plata hasta en un 99% y la acidez hasta en un 88%.
- A las condiciones de operación recomendadas en este estudio es posible llevar a cabo la refinación de oro con una disolución de sus impurezas en el proceso del 99% y un mejoramiento de la calidad de los efluentes (basada en el ICC) hasta de un 46.23%.
- Se logró ajustar estadísticamente un modelo matemático para cada una de las alternativas de encuarte estudiadas. En el caso del cobre la ecuación es la siguiente:

$$\% \text{Cobre disuelto} = -67.1108 + 9.28797 * [\text{HNO}_3] - 0.129958 * [\text{HNO}_3]^2.$$

Este modelo es dependiente de la concentración de ácido nítrico, y es válido para concentraciones de HNO_3 entre 10 y 47%, temperaturas entre 30 y 70°C y relaciones volumen/masa entre 10 y 30ml de solución de ácido por gramo de material a refinar.

Para el caso del encuarte con plata el modelo ajustado es el siguiente:

$$\%Ag \text{ disuelta} = -384.653 + 16.5715 * TEMPERATURA - 0.140795 * (TEMPERATURA)^2,$$

el cual es válido para temperaturas entre 54 y 70°C, concentraciones de ácido entre 15 y 55% y relaciones volumen/masa entre 15 y 55ml/g

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda que para estudios futuros el Índice de Carga Contaminante sea calculado como $[100 - ICC]$. Esto debido a que el parámetro inicialmente fue diseñado en el trabajo de Mindiola y Guerrero (7), a partir de un índice de calidad de aguas; y tal y como se utiliza actualmente a primera vista hace pensar que a mayor ICC, mayor es la carga contaminante del efluente, lo cual es errado.
- Para dar continuidad al propósito técnico y ambiental del proyecto se deja abierta la posibilidad de culminar la estandarización de los dos procesos propuestos mediante la siguiente etapa de validación en los talleres de refinación, la cual por problemas con las entidades del gremio no pudo llevarse a cabo en este trabajo.
- Además de las variables estudiadas sería importante desde un punto de vista técnico la investigación acerca del efecto de la agitación en los procesos estudiados, así como el estudio del comportamiento de las variables utilizando material en forma de granallas en lugar de laminillas.

BIBLIOGRAFÍA

1. **ALSINA BENAVENTE, Jorge.** El oro. Tomo II. Editorial Alsina, Barcelona, 1989.
2. **ASTUCURI, Vinancio.** Principios de hidrometalurgia y algunas aplicaciones fundamentales. Editorial gol S.R. Ltda. Perú. 1984. Paginas 73-93.
3. **ARIAS ARCE, Vladimir.** Tecnologías de refinación de los metales preciosos, Lima – Perú, 1996.
4. **CELIS GÓMEZ, Raúl y REYES MÉNDEZ, Jorge Alberto.** Optimización Mediante el Diseño Experimental de la Refinación Electrolítica de Oro. Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1985.
5. **DOMIC MIHOVILOVIC, Esteban Miguel.** Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Andros Impresores Ltda. Santiago-Chile, 2001.
6. **FUENTES ARCINIEGAS, Gladis M.** Diseño de un Sistema de Control de Emisiones de Óxidos de nitrógeno. Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1996.
7. **GUERRERO, Edilberto y MINDIOLA, Mirley.** Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de refinación

química do oro y plata en los talleres de joyería de Bucaramanga. Tesis de grado, UIS, 2003.

8. **GUERRA DEBÉN, Jorge y SEVILLA PEREDA, Élida.** Introducción al análisis estadístico para procesos. Editorial Pueblo y Educación, 1987.

9. **GUTIERREZ MOSQUERA, Luis Fernando.** Refinación de platino a partir de concentrados de aluvión (desarrollo de la lixiviación). Trabajo de investigación para optar al título de magíster en Ingeniería Química, Universidad del Valle, 2003.

10. **MARIN Luz Clemencia, VEGA Jorge.** Diagnostico ambiental de los efluentes líquidos de la industria minera de Colombia contaminados con metales. Universidad Industrial de Santander. 1998

11. **MONTEALEGRE, Raúl.** Diseño experimental con aplicaciones a la metalurgia extractiva. Universidad de concepción, Chile, 1971.

12. **PRADA RAMÍREZ, Iván.** Diagnóstico tecnológico y de Impacto Ambiental en la Refinación de Oro y Plata en Bucaramanga. Especialización en Ingeniería Ambiental. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.1998.

13. **SANABRIA SUESCUN, Olga Johanna.** Estudio de los vertimientos líquidos producidos por la industria de la joyería en Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2000.

INTERNET:

- http://www1.gratisweb.com/oro_paratodos/x_xiii.htm#capitulo11
- <http://www.terrenoculto.com/terrenosearch/porautor.asp?nombreautor=JOWE>
- <http://www.raulybarra.com/online>
- <http://shorinternational.com/AquaRegia.htm>

ANEXOS

ANEXO A

CÁLCULO TIPO PARA LA MEDICIÓN DE METALES EN LAS MUESTRAS

Encontrar el porcentaje de cobre en la muestra C1.

- **CORRELACIÓN ABS-PPM (A PARTIR DE LA MEDICIÓN DE ABSORBANCIA EN PATRONES DE DIFERENTES CONCENTRACIONES EN EL ESPECTROFOTÓMETRO)**

$$PPM = 31.153ABS - 0.0198 \quad (R^2 = 0.9999)$$

- **PARTES POR MILLÓN DE COBRE (mg/L)**

$$ABS \text{ PROMEDIO LEÍDA EN LA MUESTRA} = 0.12166667$$

$$PPM_{Cu} = (31.153) * (0.12166667) - 0.0198 = 3.77048167ppm$$

- **MILIGRAMOS DE COBRE EN LA DILUCIÓN**

La alícuota fue diluida y aforada con agua destilada en un balón aforado de 100 ml.

Entonces:

$$mg \text{ de Cu en dilución} = PPM_{Cu} * V = 3.77048167mg/l * 0.1l = 0.377048167mg$$

- **MILIGRAMOS DE COBRE EN LA MUESTRA INICIAL (C1)**

Se tomó una alícuota de 0.450 ml procedente de la solución que contiene el total de la muestra disuelta. Dicha muestra fue disuelta y aforada en un balón a 100ml.

Entonces si 0.150ml contienen 0.377048167mg de cobre, los 100 ml de muestra contienen:

$$mg_{Cu\text{ totales}} = (0.377048167\text{mg} * 100\text{ml}) / 0.450\text{ml} = \mathbf{83.7885\text{ mg de cobre}}$$

➤ **PESO DE LA MUESTRA INICIAL**

Cada una de las láminas fue pesada inicialmente en una balanza de cinco cifras decimales ($\pm 0.01\text{ mg}$)

$$W_{inicial} = 0.11701\text{ g}$$

➤ **PORCENTAJE DE COBRE EN C1**

$$\%Cu = (0.0837885\text{g}) * 100 / 0.12124\text{g} =$$

$$\mathbf{71.606\% \text{ de cobre}}$$

ANEXO B

DIAGRAMA GENERAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO

