

**ESTUDIO TEÓRICO - PRÁCTICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO
DE ORO AMARILLO DE 18 QUILATES Y PLATA DE 925 MILÉSIMAS CON
SOLUCIONES DE TIOÚREA**

**CARLOS MAURICIO ORDÓÑEZ RUEDA
PAOLA JULIANA REYES GARCÍA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

**ESTUDIO TEÓRICO - PRÁCTICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO
DE ORO AMARILLO DE 18 QUILATOS Y PLATA DE 925 MILÉSIMAS CON
SOLUCIONES DE TIOÚREA**

**CARLOS MAURICIO ORDÓÑEZ RUEDA
PAOLA JULIANA REYES GARCÍA**

**Trabajo de Investigación Para Optar al Título de
Ingeniero Químico**

**Director: Ph.D. HUMBERTO ESCALANTE H.
Profesor UIS**

**Co - Director: M.Sc. JULIO PEDRAZA R
Profesor UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

A Dios
A mis padres por su apoyo y colaboración
A mis hermanos
A toda mi familia.
A mis amigos
A quienes contribuyeron al desarrollo de este trabajo de investigación.

Carlos Mauricio

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de estar aquí,
por regalarme a mis mejores amigos: mis padres
y por rodearme de gente y de cosas maravillosas.

Paola Juliana

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1 INTRODUCCION	1
2 MARCO TEÓRICO	3
2.1 El sector joyero en Bucaramanga y su área metropolitana.	3
2.2 Aleaciones utilizadas en la industria joyera.	3
2.3 Procesos de elaboración de joyas.	4
2.4 Proceso de pulimento químico de joyas tradicional (proceso bomba).	6
2.5 Problema ambiental que genera el proceso de pulimento químico de los talleres de joyería.	7
2.6 El brillo en piezas de joyería.	8
2.6.1 Generalidades del brillo.	9
2.6.2 El brillo especular.	9
2.6.3 El brillo en superficies metálicas.	10
2.7 La Tioúrea: propiedades, importancia industrial y su empleo en la hidrometalurgia.	11
2.7.1 Generalidades de la tioúrea.	11
2.7.2 Obtención de la tioúrea.	12
2.7.3 Toxicidad de la tioúrea.	12
2.7.4 Uso industrial de la tioúrea.	12
2.7.5 Fundamentos teóricos de la recuperación de metales preciosos con soluciones ácidas de tioúrea.	13
2.7.6 Aspectos termodinámicos.	14
2.7.7 Descomposición del Disulfuro de Formamidina.	17
2.7.8 Degradación de la tioúrea.	18
2.8 Limpieza química de joyas con soluciones de tioúrea acidificada.	18

3	METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.	21
3.1	Reactivos y equipos.	22
3.2	Estudio del PPQCN tradicional en los talleres de joyería de Bucaramanga.	23
3.3	Selección y caracterización de la materia prima para el PPQTU.	23
3.3.1	Elaboración de las probetas para la experimentación.	23
3.4	Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo medidor de brillo.	25
3.4.1	Funcionamiento del equipo medidor de brillo.	26
3.4.2	Modo de operación del equipo medidor de brillo.	27
3.4.3	Elaboración de las escalas de evaluación cuantitativa–cualitativa de brillo sobre las probetas de oro y de plata.	27
3.5	Estudio y análisis químico de una solución comercial limpiadora de joyas a base de tioúrea acidificada (SCTU).	28
3.5.1	Caracterización fisicoquímica de la SCTU.	28
3.6	Pruebas preliminares para la selección de las variables del PPQTU.	29
3.6.1	Determinación de la concentración de tioúrea en solución.	29
3.6.2	Estudio del comportamiento de la tioúrea frente al peróxido de hidrógeno.	29
3.6.3	Preselección de las variables de experimentación del PPQTU.	30
3.6.4	Efecto de la temperatura en el proceso.	31
3.6.5	Efecto del H ₂ O ₂ y del tiempo.	31
3.6.6	Pruebas de pulimento químico con la solución comercial base de tioúrea.	31
3.6.7	Valoración de la concentración del FDS.	32

3.7	Selección de las variables del PPQTU y sus rangos de experimentación.	32
3.8	Diseño factorial de experimentos y desarrollo del PPQTU.	34
3.9	Pruebas de pulimento químico con soluciones de tioúrea.	36
4	RESULTADOS Y SU ANÁLISIS	39
4.1	Caracterización de la materia prima.	39
4.2	Elaboración de la escala de evaluación cuantitativa– cualitativa de brillo sobre las probetas de oro y de plata.	39
4.3	Estudio y análisis químico de la SCTU.	40
4.4	Preselección de las variables de experimentación del PPQTU.	41
4.4.1	Efecto de la temperatura en el proceso.	41
4.4.2	Efecto del H ₂ O ₂ y del tiempo.	42
4.4.3	Pruebas de pulimento químico con la SCTU.	43
4.5	Valoración de la concentración del FDS.	45
4.6	Análisis de los resultados.	46
4.6.1	Resultados y análisis del brillo obtenido sobre las probetas antes y después del PPQTU.	47
4.6.2	Análisis de la concentración de especies metálicas obtenida en las soluciones remanentes del PPQTU.	50
4.6.3	Comparación de las concentraciones de especies metálicas presentes en los efluentes del PPQCN con el PPQTU.	54
4.6.4	Determinación del Índice de Carga Contaminante (ICC) del PPQTU.	55
4.6.5	Análisis estadístico de los resultados.	57
5	CONCLUSIONES	58
6	RECOMENDACIONES	59
7	BIBLIOGRAFÍA	60
8	ANEXOS	63

Anexo A1	Patrón estimado de uso global de la tioúrea	63
Anexo A2	Datos termodinámicos y reacciones electroquímicas de interés para la construcción de los diagramas Eh – pH.	64
Anexo A3	Pruebas sobre la biodegradabilidad de la tioúrea.	66
Anexo A4	Soluciones comerciales para la limpieza química de piezas de plata.	67
Anexo A5	Espectros UV-VIS.	67
Anexo A6	Determinación de la composición química de la fracción volátil en la solución comercial a base de tioúrea.	68
Anexo A7	Determinación de la concentración de Tioúrea en solución.	75
Anexo A8	Estudio del comportamiento de la tioúrea frente al H ₂ O ₂ .	76
Anexo A9	Determinación de la acidez en ppm de CaCO ₃ de las soluciones remanentes del PPQTU.	77
Anexo A10	Determinación del Índice de Carga Contaminante (ICC) de las soluciones residuales del PPQTU.	78
Anexo A11	Análisis estadístico del PPQTU.	82

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1 Evaluación de la carga contaminante a los efluentes de pulimento químico de los talleres de Bucaramanga.	8
Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de la tioúrea.	11
Tabla 2.3 Descripción de las zonas de estabilidad de los aurotioureatos en la Figura 2.5.	17
Tabla 3.1 Variables preliminares de experimentación del PPQTU.	30
Tabla 3.2 Elección de las variables y rangos de experimentación del proceso.	33
Tabla 3.3 Rangos de las variables de proceso seleccionadas para el Diseño Factorial N° 1.	34
Tabla 3.4 Rangos de las variables de proceso seleccionadas para el Diseño Factorial N° 2.	34
Tabla 3.5 Diseño de Experimentos No 1.	35
Tabla 3.6 Diseño de Experimentos No 2.	35
Tabla 4.1 Composición en porcentaje en peso de metales en la materia prima.	39
Tabla 4.2 Escala cuantitativa-cualitativa de brillo sobre probetas de plata y oro.	40
Tabla 4.3 Caracterización Fisicoquímica de la SCTU Blue Point®.	40
Tabla 4.4 Influencia del H ₂ O ₂ y del tiempo en el PPQTU sobre probetas de plata: TU 0.6 M, pH = 1.	42
Tabla 4.5 Influencia del H ₂ O ₂ y del tiempo en el PPQTU de probetas de oro: TU 0.6 M, pH = 1.	43
Tabla 4.6 Brillo sobre probetas de oro antes y después del pulimento químico con la SCTU.	44
Tabla 4.7 Brillo sobre probetas de plata antes y después del	45

	pulimento químico con SCTU.	
Tabla 4.8	Valoración de la concentración del FDS en diferentes soluciones de TU.	46
Tabla 4.9	Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de plata: TU [0.1 y 0.4 M].	47
Tabla 4.10	Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de oro: TU [0.1 y 0.4 M].	48
Tabla 4.11	Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de plata: TU [0.4 y 0.8 M].	49
Tabla 4.12	Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de oro: TU [0.4 y 0.8 M].	50
Tabla 4.13	Comparación de las concentraciones de especies metálicas presentes en los efluentes del PPQCN con el PPQTU.	54
Tabla A1	Uso industrial de la tioúrea a nivel mundial.	63
Tabla A2	Datos termodinámicos de los compuestos a 298 K.	64
Tabla A3	Reacciones electroquímicas de interés con sus respectivas energías libres de Gibbs.	65
Tabla A4	Eliminación de la tioúrea mediante pruebas de biodegradación estándar bajo condiciones aeróbicas.	66
Tabla A5	Ingredientes de algunas soluciones comerciales a base de tioúrea.	67
Tabla A6	Descriptorios de calidad para los ICC.	78
Tabla A7	Ecuaciones para los rangos de calificación estándar de cada variable.	80
Tabla A8	Determinación de la calidad de los valores de las variables en las soluciones residuales del PPQTU.	80
Tabla A9	Grupos de importancia y sus respectivos pesos de incidencia ambiental.	81

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Grupos de importancia y sus respectivos pesos de incidencia ambiental.	5
Figura 2.2 Diagrama proceso de elaboración de joyas por el método de Microfusión.	6
Figura 2.3 Reflexión de la luz sobre una superficie (a) no metálica (b) metálica.	10
Figura 2.4 Diagramas de Eh - pH para el sistema $\text{Ag-CS}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C	15
Figura 2.5 Diagrama de Eh - pH para el sistema $\text{Au-CS}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C para diferentes concentraciones de TU y FDS.	16
Figura 3.1 Esquema de la metodología experimental empleada en el trabajo.	21
Figura 3.2 Fotografía de las probetas de oro y plata utilizadas en el PPQTU.	24
Figura 3.3 Esquema del montaje del equipo medidor de brillo.	26
Figura 3.4 Fotografía del equipo medidor de brillo.	26
Figura 3.5 Diagrama experimental del PPQTU.	38
Figura 4.1 Fotografía de la degradación de FDS a azufre elemental.	41
Figura 4.2 Concentración de metales presentes en la SCTU después del proceso de pulimento a 10 y 20 segundos sobre probetas de oro.	44
Figura 4.3 Concentración de metales presentes en la SCTU después del proceso de pulimento a 10 y 20 segundos sobre probetas de plata.	45
Figura 4.4 Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre plata: TU [0.4 M], pH = 0.5 y t = 20 s.	51

Figura 4.5	Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre oro: TU [0.25 M], pH = 0.75 y t = 15 s.	52
Figura 4.6	Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre plata: TU [0.6 M], pH = 0.75 y t = 15 s.	52
Figura 4.7	Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre oro: TU [0.6 M], pH = 0.75 y t = 15 s.	53
Figura 4.8	Evaluación de la calidad de las soluciones residuales del PPQTU.	55
Figura 4.9	Gráfica comparativa entre el PPQTU y el PPQCN según el ICC.	56
Figura A1	Espectro UV-VIS para diferentes soluciones de tioúrea.	67
Figura A2	Gráfica de Titulación TU [M] vs. KIO ₃ (ml).	75
Figura A3	Comportamiento de la Tioúrea en el tiempo frente al H ₂ O ₂ .	76
Figura A4	Fotografía de la solución de TU con H ₂ O ₂ .	77
Figura A5	Diagrama de Pareto No 1.	83
Figura A6	Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en plata: TU [0.1 – 0.4 M].	83
Figura A7	Diagrama de Pareto No 2.	84
Figura A8	Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en oro: TU [0.1 – 0.4 M].	84
Figura A9	Diagrama de Pareto No 3.	85
Figura A10	Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en plata: TU [0.4 – 0.8 M].	86
Figura A11	Diagrama de Pareto No 4.	87
Figura A12	Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en oro: TU [0.4 – 0.8 M].	87

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO TEÓRICO – PRÁCTICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ORO AMARILLO DE 18 QUILATOS Y PLATA DE 925 MILÉSIMAS CON SOLUCIONES DE TIOÚREA*.

AUTORES: Carlos Mauricio Ordóñez Rueda

Paola Juliana Reyes García**

PALABRAS CLAVES: Tioúrea; Pulimento químico; Plata; Oro; Disulfuro de Formamidina.

DESCRIPCIÓN

En los talleres de joyería del área metropolitana de Bucaramanga se lleva a cabo un proceso químico de pulimento sobre las piezas de oro y plata utilizando soluciones de cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno; este proceso genera vertimientos con elevadas concentraciones de especies metálicas y cianuro disuelto que los hacen altamente peligrosos. Además estos talleres no cuentan con la infraestructura y tecnología adecuada, ya que los procesos de elaboración se desarrollan en habitaciones residenciales sin normas de seguridad, convirtiéndose en un peligro para los operarios, habitantes de la casa y alrededores.

Teniendo en cuenta que la Tioúrea es ampliamente utilizada en los procesos de lixiviación de metales preciosos, en este trabajo se estudió un proceso alternativo de pulimento químico de oro de 18 quilates y plata de 925 milésimas mediante el uso de este compuesto en soluciones acidificadas.

Los parámetros estudiados fueron concentración de Tioúrea, pH, tiempo de inmersión y el uso de H_2O_2 como agente oxidante. Para determinar la efectividad del pulimento se analizaron las variables brillo (sobre las piezas) y la concentración de metales en la solución residual. Las concentraciones de las especies metálicas presentes en los vertimientos del proceso de pulimento con Tioúrea estuvieron por debajo de los niveles permitidos por las Normas de Vertimiento del Artículo 74 decreto 1594 del Ministerio de Agricultura.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Director: Ph.D. Humberto Escalante Hernández.

ABSTRACT

TÍTULO: THEORETICAL-PRACTICAL STUDY OF THE PROCESS OF CHEMICAL POLISH OF 18 CARAT GOLD AND SILVER USING THIOUREA SOLUTIONS *.

AUTHORS: Carlos Mauricio Ordóñez Rueda

Paola Juliana Reyes García**

Keywords: Thiourea; Chemical polish; Silver; Gold; Formamidine Disulfide

DESCRIPTION

In the jewellery workshops of the metropolitan area of Bucaramanga it is carried out a chemical process of polish on the gold and silver pieces using solutions of sodium cyanide and hydrogen peroxide; this process generates liquid wastes with high concentrations of metallic species and dissolved cyanide that make them highly dangerous. Besides, these workshops don't have the infrastructure and appropriate technology, since the elaboration processes are developed in residential rooms without safe-deposit norms, becoming a danger for the operatives, inhabitants of the house and surroundings.

In this work it was studied an alternative process of chemical polish of 18 carat gold and silver of by the use of acidified Thiourea, due to the employment of this compound in process of leaching of metals.

The parameters studied were concentration of Thiourea, pH, time of immersion and the influence of H_2O_2 as an oxidizer agent. To determine the effectiveness of the polish the variables gloss (of the pieces) and concentration of metals in the residual solution they were analyzed. The concentrations of the species metallic present in the wastes of the polish process with thiourea were inferior than the standards of liquid wastes management in the article 74 of the Ministry of Agriculture.

* Project of grade.

** Physical-Chemistry Engineering Faculty, Director: Ph.D. Humberto Escalante Hernández.

1. INTRODUCCIÓN

En los talleres de joyería del área metropolitana de Bucaramanga se lleva a cabo actualmente una etapa final para dar brillo a las piezas terminadas mediante un ataque químico con una disolución de cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno denominado pulimento químico. Los joyeros llaman a este tratamiento “Bomba” debido a la reacción violenta que ocurre entre el metal y la solución.

El cianuro en concentraciones relativamente bajas, es altamente peligroso para la vida humana y el medio ambiente, esto sumado al hecho de que estos talleres no cuentan con la infraestructura física y técnica adecuada. La realización de los procesos se desarrolla en garajes, azoteas, patios y habitaciones de sitios residenciales sin adecuadas normas de seguridad industrial, convirtiéndose en un peligro para la vida de los operarios y los habitantes de la casa o el sector donde reside.

Como residual del proceso de pulimento químico se genera una mezcla líquida de metales y cianuro, la cual el joyero almacena para posteriormente, mediante una cementación con Zinc y/o Aluminio, recuperar oro o plata. Finalmente el efluente residual es vertido directamente a la red de alcantarillado de la ciudad sin ningún tratamiento previo ocasionando un problema grave de contaminación ambiental.

En vista del gran número de talleres y el grave problema que genera, se hace necesario investigar nuevas alternativas que reduzcan el impacto en el medio ambiente y se ajusten a las necesidades del sector joyero.

El objetivo general de este trabajo fue el estudio de un método alternativo para el proceso de pulimento químico oro amarillo de 18 quilates y plata de 925 milésimas utilizando soluciones de tioúrea (PPQTU) y evaluando su rendimiento y efectividad con respecto al proceso actual.

El uso de la tioúrea (TU) en la industria metalúrgica es ampliamente conocido. La tioúrea se utiliza principalmente como agente lixivante en el proceso de extracción de oro y plata, además, actualmente se encuentran disponibles en el mercado algunas soluciones para la limpieza química de piezas de plata por inmersión (silver dip solutions) a base de tioúrea acidificada.

El desarrollo del PPQTU se basó en el análisis de las variables de operación del proceso de lixiviación de minerales con soluciones de tioúrea y en la caracterización de una solución comercial limpiadora de joyas de actual distribución en el mercado nacional, con el fin de adaptar algunas condiciones como la concentración de tioúrea, el pH, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de agente oxidante.

Con el PPQTU se logró obtener muy buenos resultados de brillo sobre plata utilizando concentraciones de tioúrea entre 0.4 y 0.6 M y tiempos de reacción de 10 a 15 segundos. Sobre el oro se logró un brillo aceptable cuando se llevó a cabo el proceso a concentraciones de 0.6 a 0.8 M de tioúrea a un tiempo de reacción de 15 segundos.

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los conceptos básicos necesarios para llevar a cabo el desarrollo del proceso de pulimento químico con soluciones de tiourea. El marco teórico de este trabajo de investigación contiene conceptos fundamentales como: los tipos de aleaciones metálicas especiales para la industria joyera, los procesos de elaboración de joyas, los procesos de pulimento químico de joyas llevado a cabo en los talleres y los problemas ambientales que éste genera, el brillo en superficies metálicas y el uso de la tiourea en la extracción de minerales y en limpieza de metales.

2.1 El sector joyero en Bucaramanga y su área metropolitana.

La producción aurífera en Colombia figura en el séptimo lugar a nivel mundial, siendo el departamento de Santander uno de los mayores productores de oro. El metal se extrae de los yacimientos de las regiones mineras de Vetas, California y la Zona Aurífera del Río de Oro en Girón y Sabana de Torres. Bucaramanga y su área metropolitana es uno de los principales centros productores de joyas ⁽³⁾. Se estima que la producción mensual promedio de joyas en la región asciende a 379724 g entre oro, plata y oro-plata ⁽¹⁾.

2.2 Aleaciones utilizadas en la industria joyera ⁽¹¹⁾.

Los metales en general nunca se trabajan absolutamente porque la pureza total del metal no existe. A veces las impurezas son aparentemente insignificantes, de solo algunas partes por millón; pero suficientes para impedir que el metal sea químicamente puro. Además, no siempre los metales más puros son los que ofrecen las mejores propiedades mecánicas o químicas. Generalmente, suele ser lo contrario.

El metal más trabajado en joyería es el oro, al que le siguen la plata y el platino. En base a estos metales se probaron distintas combinaciones con otros metales

con el fin de obtener oro de diferentes colores y, efectivamente, se consiguieron tonalidades exóticas que nunca se han podido trabajar por no reunir un mínimo de propiedades mecánicas indispensables.

El oro en su estado original generalmente contiene cantidades significativas de plata (usualmente de 5% a 45% por peso) y frecuentemente un poco de cobre (alrededor de 0.1%-5%) como las impurezas principales que lo acompañan. Altos porcentajes de plata, a partir de 40% y más, constituyen aleaciones naturales de color verde pálido o plateado. El cobre también puede ser añadido para fabricar un rango de aleaciones que van de un oro moderadamente degradado (que contiene de un 5% a 15% de cobre).

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

2.3 Procesos de elaboración de joyas ⁽³⁾.

El trabajo de la joyería en Bucaramanga aún se realiza de modo bastante artesanal, sin embargo se logran obtener piezas únicas con excelentes acabados y de alta competitividad en el mercado nacional. Actualmente para la elaboración de joyas en los diferentes talleres, son utilizados dos procesos: el de armado, que es el proceso más utilizado y es considerado como el *más artesanal*; y el proceso de microfusión que consiste en reproducir en cera los moldes originales de anillos, medallas, entre otros; para luego reproducirlos en metal a partir de un modelo de acero, logrando mayores volúmenes de producción. Los diagramas de flujo de ambos procesos se presentan en las Figuras 2.1 y 2.2.

Figura 2.1 Diagrama proceso de elaboración de joyas por el método de armado

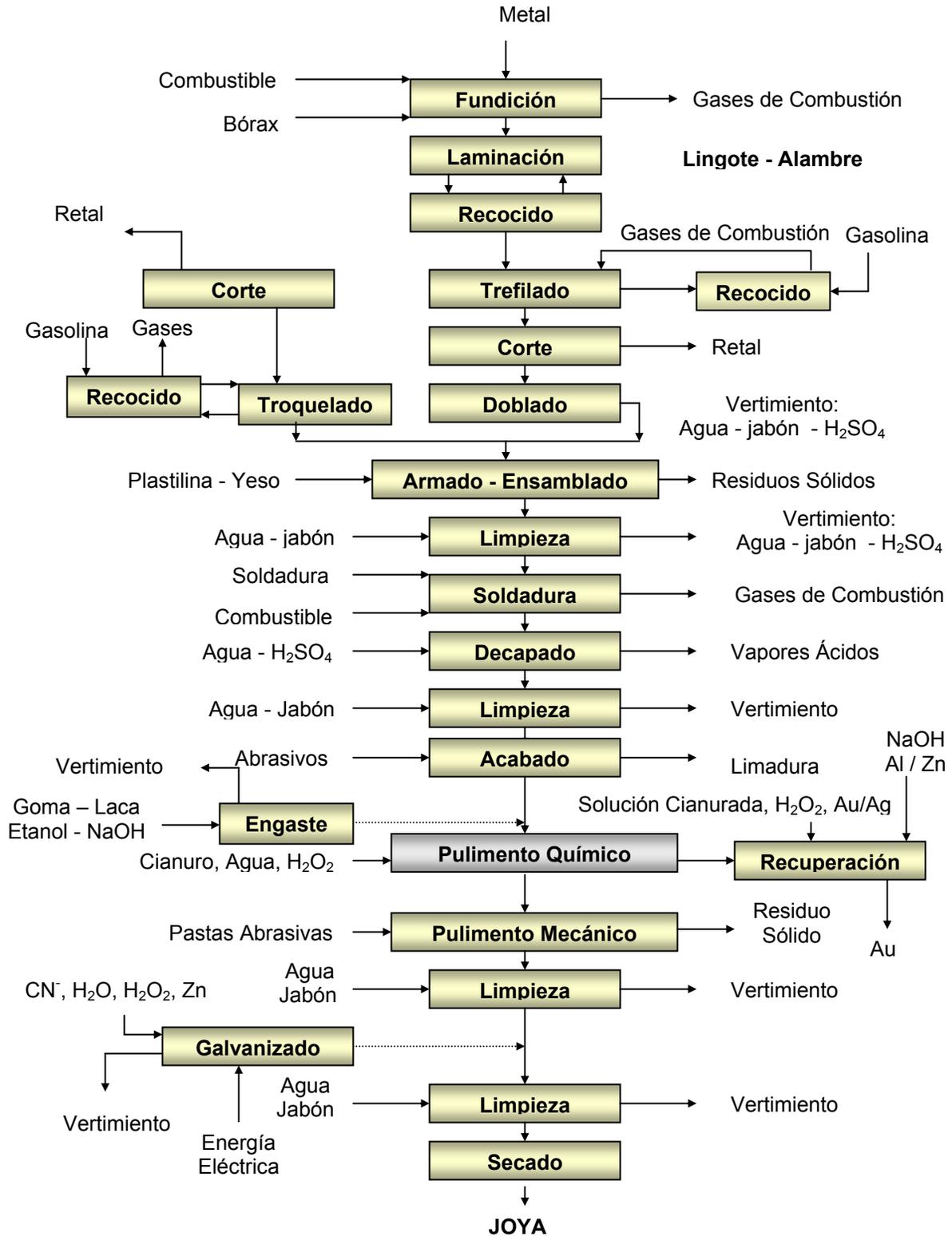
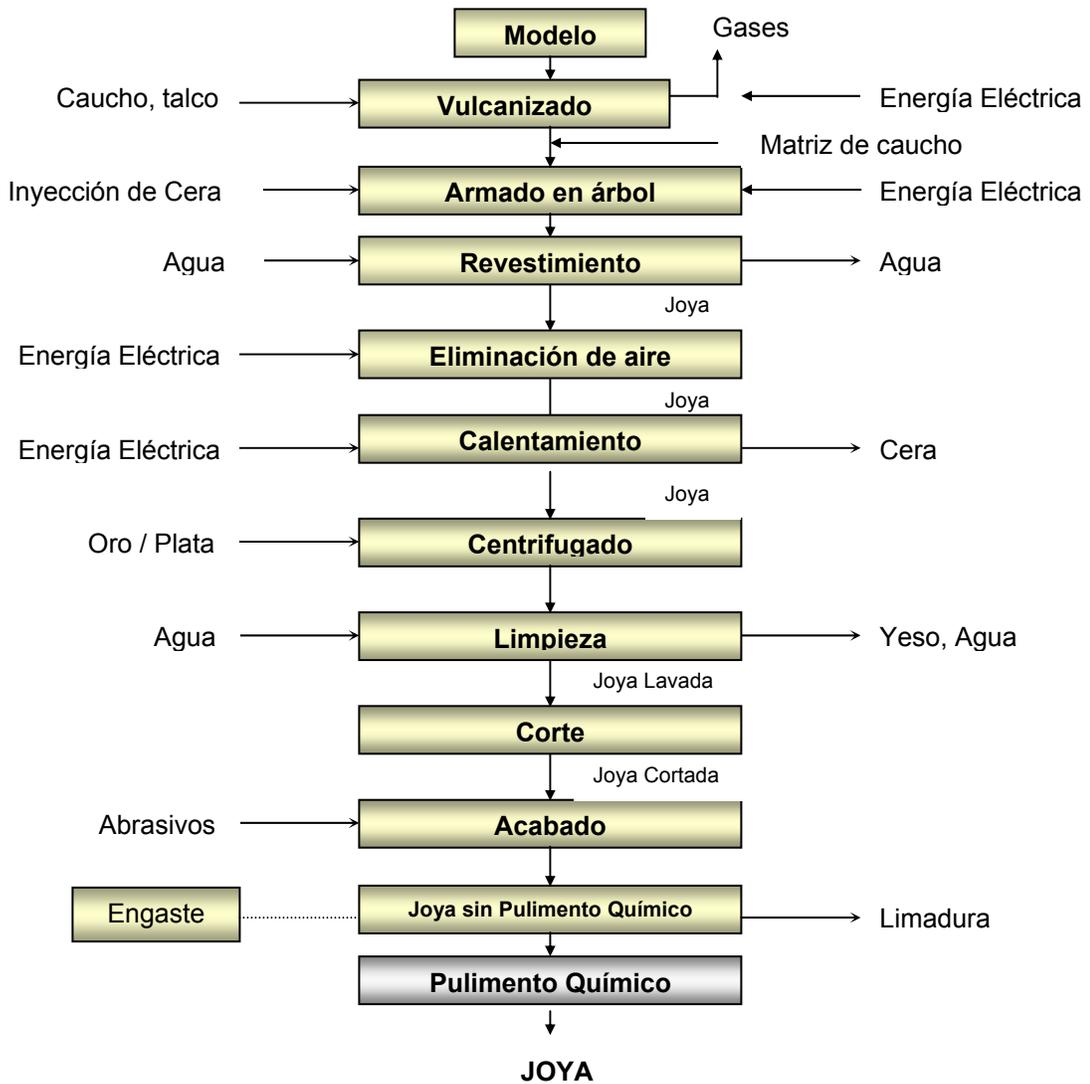


Figura 2.2 Diagrama proceso de elaboración de joyas por el método de Microfusión

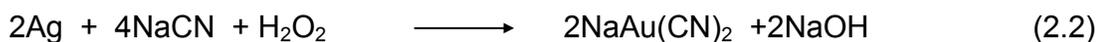


2.4 Proceso de pulimento químico de joyas tradicional (PPQCN) ⁽³⁾.

En los talleres de joyería del área metropolitana de Bucaramanga se lleva a cabo una etapa final para dar brillo a las piezas mediante un proceso de pulimento químico, que consiste en retirar de la pieza óxidos y sulfuros de cobre y plata que opacan su superficie.

El pulimento se realiza mediante la inmersión de la pieza a pulir en una solución de Cianuro de Sodio (10 g/l) o de Cianuro de Potasio (25 g/l) y Peróxido de Hidrógeno al 50% de pureza. La solución de agua y cianuro se somete a calentamiento hasta ebullición (aprox. 90° C), luego se retira de la llama, se le agrega el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y la joya se sumerge de 1 a 3 veces en la solución según el criterio del joyero. Las inmersiones tardan aproximadamente 30 segundos.

En la primera inmersión ocurre una explosión con efervescencia, razón por la cual a esta técnica se le denomina comúnmente *Bomba*. Esta explosión ocurre debido a la reacción entre el cianuro y el peróxido en presencia de oro o plata para formar los cianatos ⁽⁸⁾ :



Reacción Bomba

Químicamente el proceso de pulimento químico con cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno se basa en que bajo condiciones oxidantes y pHs básicos, el oro y la plata pueden ser disueltos y acomplejados por soluciones diluidas de cianuro y se pueden lograr elevados niveles de oxígeno disuelto por la adición controlada de la solución diluida de peróxido, que aceleran el proceso de disolución.

2.5 Problema ambiental que genera el proceso de pulimento químico de los talleres de joyería.

El proceso de pulimento químico es considerado como la etapa más contaminante en la fabricación de joyas, debido al contenido de compuestos altamente tóxicos en los vertimientos generados después del pulimento. Como residual de este proceso queda una mezcla líquida de metales y cianuro que el

joyero almacena para posteriormente, por cementación con Zinc y/o Aluminio, recuperar el oro y la plata.

El efluente residual es vertido directamente a la red de alcantarillado de la ciudad sin ningún tratamiento previo ocasionando un problema grave de contaminación ambiental. El análisis de carga contaminante realizado a esta vertiente lo clasifica como pésimo desde el punto de vista ambiental. En la tabla 2.1 se presenta la evaluación de la carga contaminante obtenida de los efluentes de los talleres de joyería de Bucaramanga ^(3,14).

Tabla 2.1 Evaluación de la carga contaminante a los efluentes de pulimento químico de los talleres de Bucaramanga.

Variable	Norma	Valor Medido	Numero de veces que sobrepasa la Norma*
pH	5 – 9	11.16	2.16
Temperatura (°C)	< 40	90	
Cianuro (ppm)	1	106.17	106.8
Plata (ppm)	0.5	48.22	96.45
Cobre (ppm)	3	126.20	42.06
Níquel (ppm)	2	4.30	2.13
Plomo (ppm)	0.5	0.58	1.17
Aluminio (ppm)	5	1473.3	294.66
Hierro (ppm)	25	--	--
Zinc (ppm)	10	--	--
Conductividad (ms/cm)	16	48.80	3.04

*Normas de vertimiento del artículo 74, decreto 1594 del Ministerio de Agricultura.

2.6 El brillo en piezas de joyería ⁽¹¹⁾.

El brillo de las joyas depende por un lado de las propiedades de la luz al ser reflejada por la joya y por otro lado, del arreglo ordenado de los átomos en la red cristalina de la estructura metálica. Durante la solidificación de las aleaciones, los átomos de oro, plata y cobre se pueden difundir hacia las esquinas de la red cristalina o localizarse en sitios intersticiales de la red, produciendo efectos sobre sus propiedades ópticas, aumentando o disminuyendo la capacidad de reflejar la luz.

2.6.1 Generalidades del brillo ⁽¹¹⁾.

Cuando la luz encuentra un obstáculo en su camino choca contra la superficie y una parte de ella es reflejada. Si el cuerpo es opaco, el resto de la luz será absorbida y si es transparente, una parte será absorbida y el resto atravesará el cuerpo transmitiéndose. El brillo es una cantidad que expresa el grado de luz reflejada desde una superficie; este se determina mediante la comparación de la intensidad de la luz reflejada por la superficie a medir con una superficie estándar bajo las mismas condiciones experimentales.

La reflexión es un fenómeno que se produce cuando la luz choca contra la superficie de separación de dos medios diferentes (ya sean gases, líquidos o sólidos) y está regida por la ley de la reflexión. La dirección en que sale reflejada la luz viene determinada por el tipo de superficie.

Si es una superficie brillante o pulida se produce la reflexión regular en que toda la luz sale en una única dirección. Si la superficie es mate y la luz sale desperdigada en todas direcciones se llama reflexión difusa. Y, por último, está el caso intermedio, reflexión mixta, en que predomina una dirección sobre las demás.

Cuando un rayo de luz llega a la superficie de separación de dos medios, una parte de esta es reflejada alejándose de la barrera y el resto penetra dentro del material. En la reflexión, el rayo incidente y el reflejado están en lados opuestos a la normal y sobre el mismo plano que está.

2.6.2 El brillo especular ⁽¹¹⁾.

El brillo especular está relacionado con el pulido de la superficie que observamos. La luz no se refleja fundamentalmente en forma *especular* sino que una gran parte lo hace en forma *difusa*. La reflexión especular es la que sigue las leyes de la óptica geométrica. Esta predice que el haz de luz incidente se refleja en una superficie plana con un ángulo igual al de incidencia respecto de

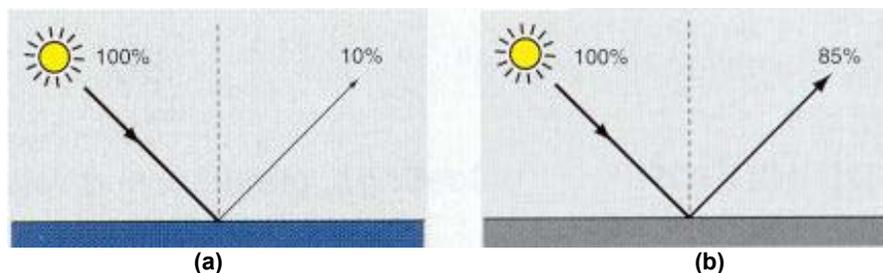
la normal a la superficie. En los materiales, por razones físicas a medida que se aumenta el ángulo de incidencia, aumenta el brillo especular. Esto permite medir el brillo de materiales mates o semi-mates. Es por ello que hay normas que miden el brillo a distintos ángulos, 20°, 45°, 60°, 75° y 85° (casi con luz rasante).

La medición de brillo especular se realiza con instrumentos denominados *Brillómetros* que miden la luz reflejada a un ángulo determinado. Las características fundamentales de estos instrumentos son el ángulo de incidencia mencionado y las aperturas de los haces de incidencia y recolección. Estos deben ser los especificados por las normas pertinentes, de otro modo, los resultados obtenidos pueden no ser válidos. Existen otros tipos de brillo como el resplandor (brillo rasante), el lustre y el halo.

2.6.3 El brillo en superficies metálicas.

La intensidad de luz reflejada depende del material y del ángulo de incidencia del haz de luz sobre éste. En el caso de materiales no metálicos, la cantidad de luz reflejada se incrementa cuando aumenta el ángulo de incidencia. Los metales presentan una reflexión mucho más alta y una menor dependencia del ángulo de incidencia del haz de luz que los no metálicos. En la Figura 2.1 se observa que hay mayor reflexión de luz cuando se hace incidir un haz sobre una superficie metálica ⁽²³⁾.

Figura 2.3 Reflexión de la luz sobre una superficie (a) no metálica (b) metálica ⁽²³⁾.



Las superficies metálicas se clasifican como superficies de alto brillo según las normas ASTM (E 430-97, D 523-89, y D 4039-93) debido a esto el ángulo de

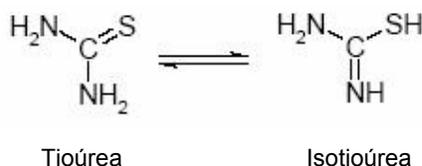
incidencia es de 20° sobre la superficie a analizar.

2.7 La Tioúrea: propiedades, importancia industrial y su empleo en la hidrometalúrgia.

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue adaptar el proceso de lixiviación de metales con tioúrea, como alternativa para el pulimento de piezas de joyería en Bucaramanga, estudiando el efecto de la concentración de las soluciones lixiviantes de tioúrea, el pH, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de agente oxidante.

2.7.1 Generalidades de la Tioúrea ⁽⁶⁾ .

La Tioúrea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) también conocida como tiocarbamida, es un sólido cristalino blanco (similar a la arena) con un sabor amargo. Presenta dos formas tautoméricas.



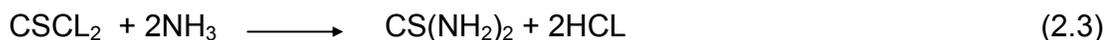
La sustancia no presenta un punto de fusión exacto (167 - 182° C), el punto de ebullición varía entre 174 y 177° C. La Tioúrea es soluble en el agua y en solventes orgánicos próticos y apróticos polares e insoluble en solventes no-polares. Algunas propiedades fisicoquímicas de la Tioúrea se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Propiedades Fisicoquímicas de la Tioúrea.

Propiedad	Valor
Masa Molecular	76.12 g/mol
Densidad	1.405 g/cm ³
Presión de Vapor a 20° C	9.98 x 10 ⁻⁹ Kpa
Solubilidad en agua	95 g/l a 10° C 137 g/l a 20° C

2.7.2 Obtención de la tioúrea ⁽²⁾.

La tioúrea (TU) se puede obtener de tiosulfuro y amoníaco



O por calentamiento del sulfocianato de amonio.



2.7.3 Toxicidad de la tioúrea ⁽²⁾.

Se ha pensado que la tioúrea, es un reactivo cancerígeno, porque en investigaciones hechas sobre ratas, se descubrió que al administrarles dosis crónicas de este reactivo desarrollaban tumores malignos, sin embargo otros estudios como los de la Agencia Internacional del Cáncer afirman que no es cancerígeno para los seres humanos. Sin embargo, la tioúrea presenta un menor grado de toxicidad entre los niveles 3 y 4 (5 – 500 mg / kg de peso corporal respectivamente), con relación al cianuro que tiene un grado de toxicidad nivel 6 (menor a 5 mg / kg de peso corporal).

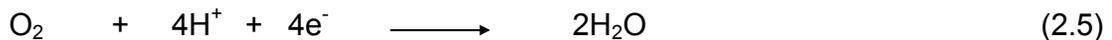
2.7.4 Uso industrial de la tioúrea ⁽⁶⁾.

La tioúrea tiene una gran variedad de usos; por ejemplo, se utiliza en la producción y modificación de coadyuvantes de los textiles y el teñido, en la lixiviación de menas, en la fabricación de productos farmacéuticos y plaguicidas, como acelerador de la vulcanización y como agente coadyuvante en el papel diazo. En el Anexo A1 se muestra el uso global de este compuesto como materia importante para muchos procesos industriales.

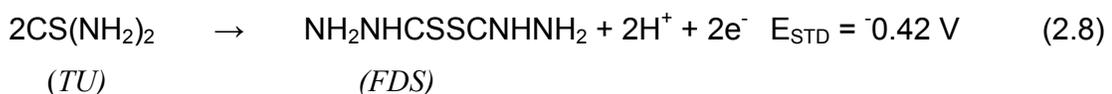
2.7.5 Fundamentos teóricos de la recuperación de metales preciosos con soluciones ácidas de tioúrea.

La tioúrea se emplea en el proceso de extracción (lixiviación) de oro y plata como alternativa a la cianuración, ya que esta última además de ser extremadamente contaminante, presenta una cinética lenta de disolución de oro lo cual únicamente se puede contrarrestar aumentando el consumo de reactivo y por ende los costos de operación. La lixiviación de oro con soluciones de tioúrea fue desarrollada por científicos soviéticos (I.N Plaskin y M.A. Kozhukhova) en 1940, quienes la publicaron y patentaron. La Tioúrea no está restringida por los mismos factores de toxicidad como el cianuro y se ha reportado que es afectada en mucho menor grado por la presencia de algunos inhibidores que el cianuro ⁽⁷⁾.

La disolución de metales en la solución de tioúrea es un proceso electroquímico. Se debe proveer un medio ácido ($0.5 \leq \text{pH} \leq 2$) para facilitar la estabilidad de la tioúrea y evitar su rápida degradación. Algunas reacciones de reducción que involucran la oxidación de la tioúrea, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, dependen del agente oxidante utilizado ⁽¹³⁾:

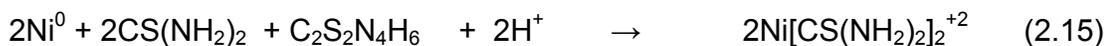
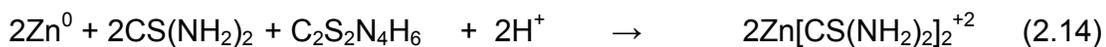
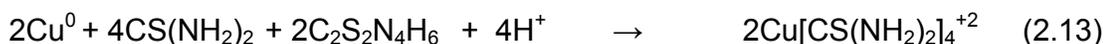
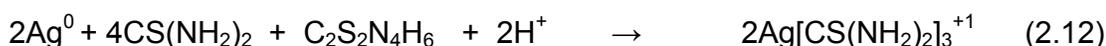
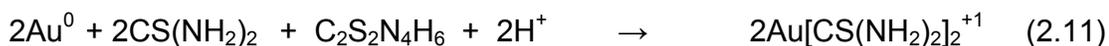


El uso de agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ión férrico (Fe^{+3}) o aún, la presencia de oxígeno disuelto; lleva a la formación del primer producto de oxidación de la tioúrea: el disulfuro de formamidina FDS ($\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6$) ^(12,13).





La tioúrea forma cationes complejos (tioureatos) con el oro, la plata y el cobre por acción del FDS que actúa como un oxidante interno y es a su vez el oxidante activo para la disolución de los metales. Los tioureatos de oro, plata, cobre y zinc se producen de acuerdo a las reacciones químicas que se muestran a continuación ^(2,4,13,16,17) :



La selección del tipo de oxidante utilizado en la lixiviación ha sido investigada ampliamente. Se ha demostrado que el ión Fe^{+3} puede mejorar la cinética de la reacción. La lixiviación de los metales en soluciones de tioúrea acidificada depende de factores como la concentración de TU, el pH, y el potencial redox. Algunos estudios electroquímicos han demostrado que la mayor disolución de oro y plata ocurre a pHs ácidos ($0.5 < \text{pH} < 1$) y potenciales redox de 100 a 150 mV vs S.C.E. (Electrodo de Calomel Saturado). El incremento del potencial redox produce una disminución rápida de la velocidad de disolución del metal. Esto se debe a la degradación de la tioúrea y a la absorción de los complejos metálicos a azufre elemental ⁽⁹⁾.

2.7.6 Aspectos termodinámicos

La termodinámica es un guía para saber si una reacción es o no posible y define el estado de equilibrio a que debería llegar finalmente la reacción bajo condiciones dadas. Los diagramas de Pourbaix (potencial – pH) son importantes para entender en este caso, las posibilidades de disolución selectiva. Además es

igualmente interesante estudiar los diferentes potenciales de oxidación que deben ser aplicados y controlados ⁽²⁾.

En los sistemas acuosos la mayor parte de las reacciones de interés pueden ocurrir, dependiendo el pH de la solución, del potencial de oxidación y de las actividades de los diferentes materiales reaccionantes. Los diagramas construidos usando potencial – pH como parámetros representan en una forma gráfica el comportamiento de estos sistemas en concordancia con la termodinámica y son de amplio uso en sistemas sólido - líquido especialmente cuando el solvente es agua ⁽²⁾.

El área de estabilidad de los tioureatos de oro y plata está relacionada con el pH y el potencial redox. A continuación se muestran algunos diagramas de estabilidad para los sistemas Ag- CS(NH₂)₂-H₂O y Au-CS(NH₂)₂-H₂O. En el Anexo A2 se muestran los datos termodinámicos y las reacciones electroquímicas de interés para la construcción de los diagramas Eh – pH ⁽⁹⁾.

Figura 2.4 Diagramas de Eh - pH para el sistema Ag-CS(NH₂)₂-H₂O a 25° C⁽⁹⁾

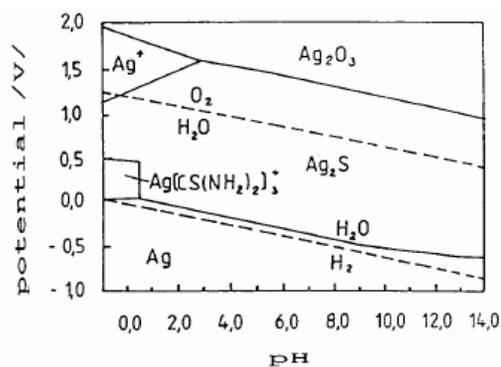


Fig. 2.4a. Área de estabilidad del complejo de Plata: TU [10⁻² M], Ag [10⁻⁶ M]

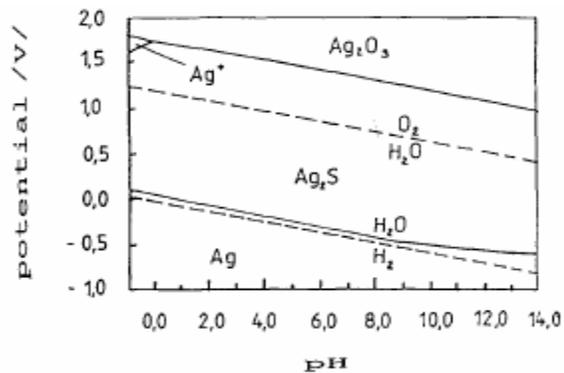


Fig. 2.4b. Área de estabilidad del de Plata: TU [10⁻² M], Ag [10⁻² M]

Como se puede observar de las figuras 2.4a y 2.4b, cuando se incrementa la concentración de plata (de 10⁻⁶ a 10⁻² M) y se mantiene constante la concentración de la TU; la zona de estabilidad del complejo Ag[CS(NH₂)₂]₃⁺ desaparece.

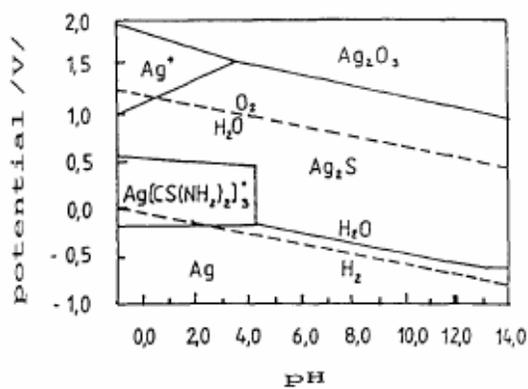


Fig. 2.4c. Área de estabilidad del complejo de Plata: TU [10^{-1} M], Ag [10^{-6} M]

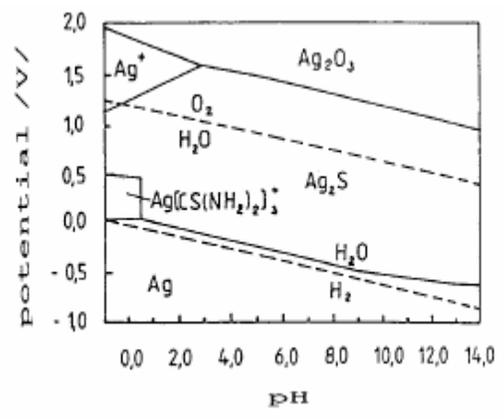
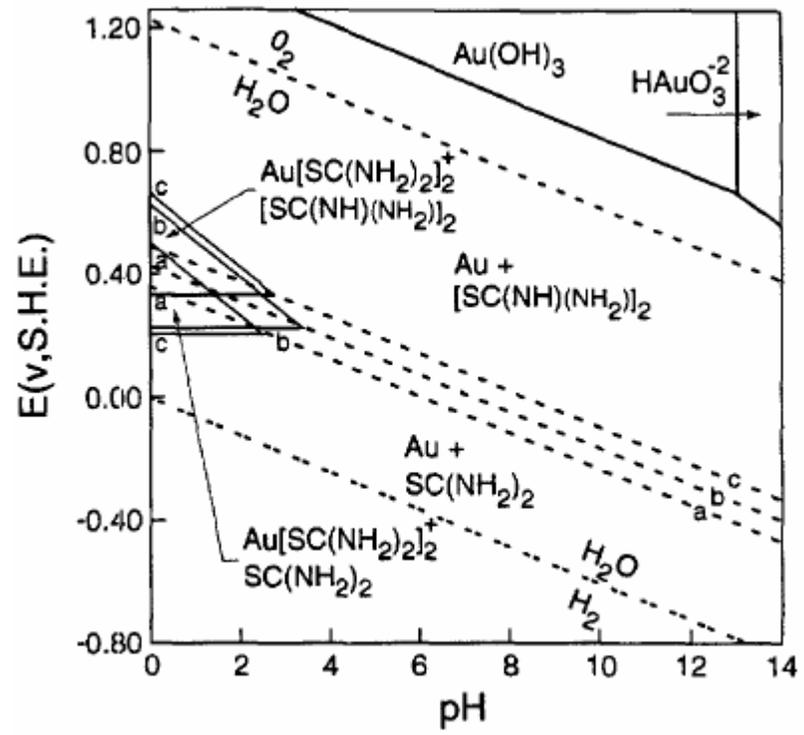


Fig. 2.4d. Área de estabilidad del complejo de Plata: TU [10^{-2} M], Ag [10^{-6} M]

En las figuras 2.4c y 2.4d se observa que una disminución de la concentración de TU (de 10^{-1} a 10^{-2} M) dejando constante la concentración de plata disminuye la zona de estabilidad del complejo $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$.

Figura 2.5 Diagrama de Eh - pH para el sistema Au-CS(NH₂)₂-H₂O a 25° C para diferentes concentraciones de TU y FDS. [Au] = 2.54×10^{-5} M ⁽¹³⁾



En este diagrama se observan las zonas de estabilidad del complejo $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ para diferentes concentraciones de TU y FDS. A continuación se tabulan estas zonas.

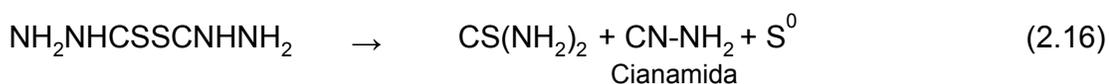
Tabla 2.3 Descripción de las zonas de estabilidad de los aurotioureatos en la Figura 2.5.

Zona	Concentración de TU [M]	Concentración de FDS [M]
a	0.197	$1.010 \cdot 10^{-4}$
b	0.152	0.122
c	0.013	0.059

La zona de estabilidad del complejo $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ varía entre los potenciales de 200 y 650 mV vs SHE (Electrodo estándar de hidrogeno) y pHs entre 0 y 4. Esta zona varía como función de la relación entre las concentraciones de TU y FDS. Al incrementar la concentración de oro, la zona de estabilidad del complejo se hace más pequeña.

2.7.7 Descomposición del Disulfuro de Formamidina ^(2,4,13,16,17)

El FDS formado a partir de la oxidación de la tiourea por la acción de un agente oxidante, se caracteriza por ser un compuesto muy inestable, se degrada a temperaturas superiores de 35° C y a pHs mayores a 3. La descomposición del FDS tiene una primera etapa reversible donde se puede producir tiourea y una segunda etapa irreversible en la cual se forma cianamida y azufre elemental. Las reacciones colaterales que pueden ocurrir son ⁽¹³⁾.



La concentración del disulfuro de formamidina puede ser estimada por medición del potencial de la solución (E_{pt} vs SCE) usando una forma apropiada de la ecuación de Nernst y se muestra a continuación ⁽¹⁰⁾:

$$\log \frac{[FDS]}{[tioúrea]^2} = \frac{E_{Pt} + 0.240 - 0.420}{0.03} \quad (\text{Ec. 1})$$

En donde,

[FDS]: Concentración molar de FDS

[tioúrea]: Concentración molar de tioúrea

E_{Pt} : Medida del potencial de la solución de tioúrea

2.7.8 Degradación de la Tioúrea ⁽⁶⁾.

Basándose en las pautas de uso de la tioúrea, cabe prever que será la hidrosfera su destino principal en el medio ambiente. No es previsible la evaporación de tioúrea a partir del agua. La tioúrea es resistente a la hidrólisis en agua y la fotólisis directa en el agua y el aire y sufre oxidación fotoquímica por radicales hidroxilo en la atmósfera. La tioúrea sólo se degrada mediante una microflora adaptada tras largos periodos de aclimatación. Así pues, en condiciones no favorables a la eliminación biótica o abiótica la tioúrea puede estar presente en las aguas superficiales y los sedimentos durante períodos más prolongados.

Se han realizado numerosas pruebas sobre la biodegradabilidad de la TU. Estas pruebas se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas según los procedimientos estándar internacionales y se resumen el Anexo A3.

2.8 Limpieza química de joyas con soluciones de tioúrea acidificada ^(18,22).

Las aleaciones de oro con cobre o plata (o con ambos metales) pueden presentar películas delgadas de corrosión en la superficie, como resultado de la deposición de iones metálicos de una solución (tal como manchas de hierro) o de reacciones de contaminantes que contengan sulfuros, especialmente sulfuro de hidrógeno, H₂S ⁽¹⁷⁾.

Se sabe que los objetos de plata desprotegidos están expuestos a reaccionar con el radical sulfuro atmosférico de compuestos gaseosos contaminantes azufrados, promoviendo la formación de películas de color gris parduzco de sulfuro de plata sobre las piezas, lo que se conoce como opacamiento (tarnish). Algunas fuentes de estos compuestos contaminantes son los gases de combustión de vehículos, de chimeneas y hornos, además de desperdicios e incluso, la cocción de alimentos (huevos, cebolla) y el maquillaje (rubor). Las mismas reacciones que producen la formación de Ag_2S en plata pura, ocurren en aleaciones de cobre y plata y de oro y plata ⁽²²⁾.

Una humedad relativa alta, promueve procesos de oxidación severos a pesar de que la presencia de agua condensada en la superficie pueda retardar la reacción. Se tiene el conocimiento de un caso de crecimiento de cristales en forma de cabello en joyas de oro de la Galería de Arte Walters en Baltimore. Los cristales eran de sulfuro de plata, lo cual ilustra la reactividad de la plata dentro del sistema de oro y plata, en malas condiciones de almacenamiento, a pesar de que no se reportó la composición de los objetos de oro que fueron atacados. La velocidad de la oxidación en aleaciones de oro y plata disminuye en la medida que se incrementa el contenido de oro ⁽¹⁸⁾.

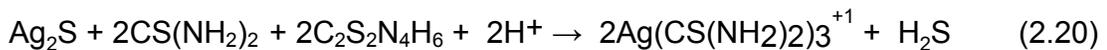
Evidencias de oxidación con la formación de Ag_2S en un patrón dendrítico han sido encontradas en una amplia gama de contenidos de oro, desde 41 % hasta 81%. Un contenido de oro tan alto como el 95% puede ser necesario para prevenir problemas de oxidación que puedan darse en ambientes contaminados ⁽¹⁸⁾.

Actualmente se encuentran disponibles en el mercado algunas soluciones para la limpieza química de piezas de plata por inmersión (silver dip solutions) a base de tioúrea acidificada. El principal objetivo de estos productos es la disolución del Ag_2S .

Las reacciones químicas entre la plata y algunos compuestos sulfurados como el ácido sulfhídrico (H₂S) y el sulfuro carbonilo (OCS) presentes en la atmósfera para formar el Ag₂S, se pueden observar en las ecuaciones 2.18 y 2.19 ^(17,22).



La reacción química de disolución del Ag₂S por la tioúrea con el FDS en medio ácido se propone continuación:



Utilizando estas soluciones se logra una limpieza rápida mediante la inmersión de la pieza en tiempos cortos (menos de un minuto) y presenta como ventaja la penetración de la solución a las partes más inaccesibles de la pieza (pequeños agujeros, esquinas, acabados de relieve, etc), además no hay contacto alguno de la solución con la piel⁽¹⁶⁾.

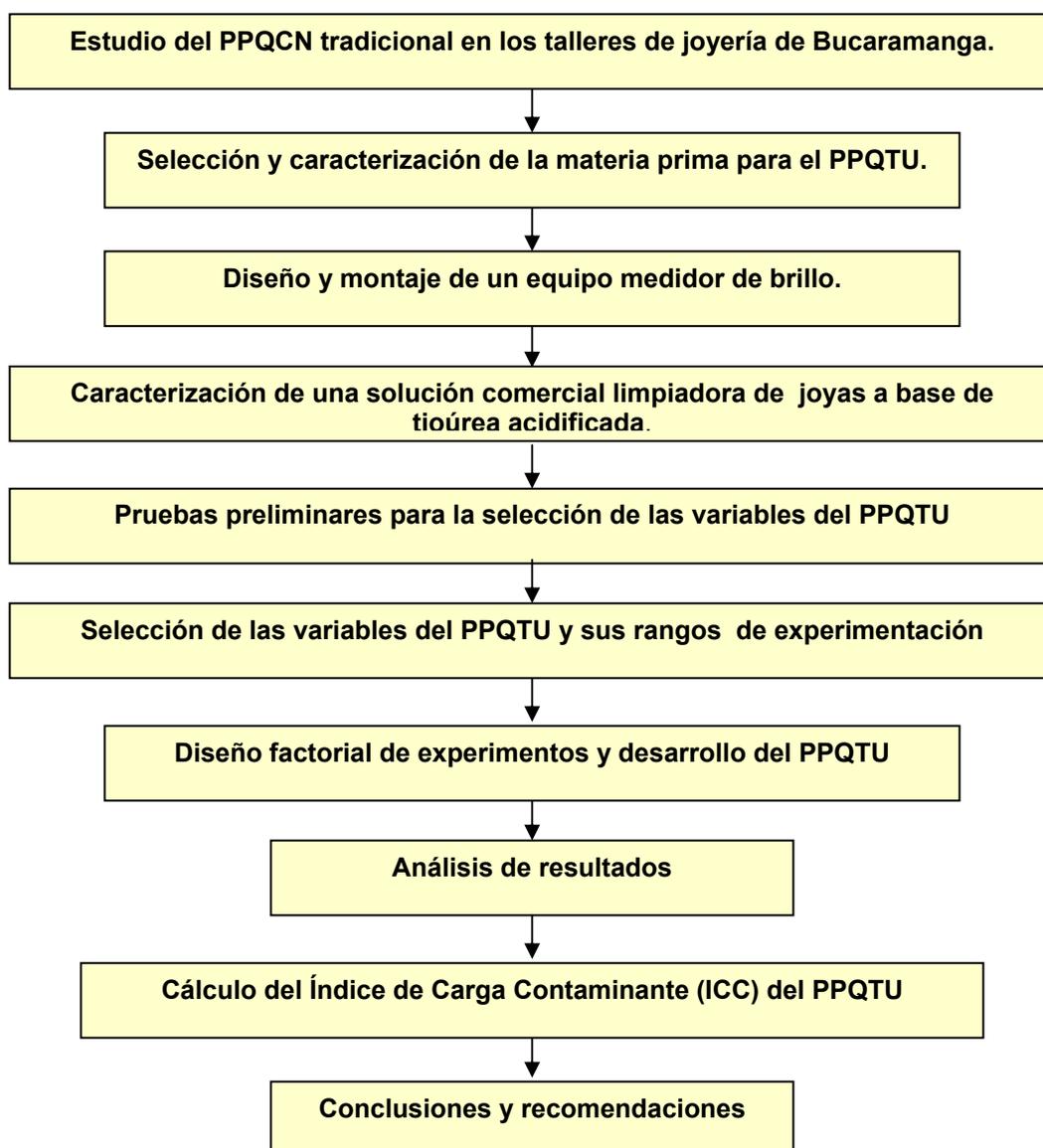
El tipo de ácido utilizado para acidificar las soluciones limpiadoras depende del fabricante y puede variar entre el ácido fosfórico (H₃PO₄) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄). Las concentraciones de Tioúrea en estas soluciones varían entre 0.6 y 0.9 M y el pH entre de 0.5 y 1. Algunas soluciones utilizan tensoactivos no iónicos para facilitar la limpieza. En el Anexo A4 se presentan los ingredientes de algunas soluciones comerciales para la limpieza química de piezas de plata.

La función de la tioúrea en estos productos se clasifica como de inhibidor y abrillantador formando una capa protectora sobre el metal mediante la coordinación de un vínculo con la superficie metálica. El objetivo de los surfactantes (tensoactivos no iónicos) es la remoción de la grasa y el mugre en general, lo cual facilita la acción de las otras sustancias en la remoción de óxidos y sulfuros de la superficie metálica. El ácido tiene como objetivo la estabilización de las soluciones, y en algunos casos la disolución de los óxidos superficiales⁽²¹⁾.

3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta una descripción detallada de las diferentes etapas metodológicas que se desarrollaron en este trabajo, incluyendo los reactivos y equipos utilizados; a fin de corroborar la hipótesis planteada con respecto al proceso de pulimento químico de oro y de plata con soluciones de tioúrea (PPQTU).

Figura 3.1 Esquema de la metodología experimental empleada en el trabajo.



3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

3.1.1 Reactivos. Los reactivos utilizados en esta investigación fueron de grado analítico, en su mayor parte, los cuales se presentan a continuación:

- Tioúrea
- Ácido sulfúrico
- Peróxido de hidrógeno
- Ácido fosfórico
- Yodato de potasio
- Almidón
- Ácido clorhídrico
- Ácido nítrico
- Agua destilada
- Solución limpiadora comercial a base de tioúrea (SCTU)

3.1.2 Equipos. Entre los equipos utilizados en este trabajo tenemos:

- Equipo medidor de brillo con :
 - Luxómetro Lutrón LX-105
 - Lentes (2) objetivos de 10X de Estereoscopio Wild M8
 - Fuente de voltaje de 12V – 8A
 - Bombilla halógena 100 W
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380
- Plancha de agitación magnética Schott SRL
- Medidor de pH Metrohm 691
- Balanza analítica
- Medidor de oxígeno Schott Handylab OX 12/Set
- Espectrofotómetro UV – Vis Hewlett -Packard 8453
- Titulador automático Metrohm Titrino 751 GPD

3.2 Estudio del proceso de pulimento químico tradicional con cianuro (PPQCN) en los talleres de joyería de Bucaramanga.

En base a la información obtenida de proyectos anteriores sobre el proceso de pulimento químico en piezas de joyería llevado a cabo en talleres de Bucaramanga y se identificaron las variables de proceso y las condiciones de operación, teniendo en cuenta aspectos como:

- Masa de cianuro y volumen de peróxido por masa de oro y plata a tratar.
- Masa de la pieza antes y después del pulimento químico, para evaluar las pérdidas del mineral en el proceso.
- Tiempo de inmersión de la pieza en la solución de cianuro-peróxido.
- Temperatura de proceso
- Disposición y tratamiento de la disolución residual del proceso de pulimento.
- Equipo (recipientes y demás accesorios) en donde se lleva a cabo el proceso de pulimento.
- Medidas de seguridad del personal en el manejo de reactivos.
- Observación del grado de brillo en las piezas después del proceso (medidas cualitativas).

3.3 Selección y caracterización de la materia prima para el PPQTU.

- *Oro de 18 quilates.* Para la experimentación se seleccionó oro amarillo de 18 quilates con 750 milésimas de oro y una liga compuesta por plata y cobre en igual proporción de 25%.

- *Plata de 925 milésimas.* También se seleccionó plata comercial de 925 milésimas con una liga compuesta principalmente por cobre, níquel y zinc.

3.3.1 Elaboración de las probetas para la experimentación.

Los metales escogidos se fundieron por separado, se llevaron a una lingotera y posteriormente se laminaron, de cuya lámina se cortaron piezas cuadradas de área y espesor aproximados de 1 cm^2 y 0.5 mm respectivamente (Fig. 3.2). Sobre estas piezas (probetas) se realizó toda la experimentación del PPQTU.

Figura 3.2 Fotografía de las probetas de oro y plata utilizadas en el PPQTU.



(a) Probeta de oro (b) Probeta de plata

3.3.2 Caracterización de la materia prima.

Para la caracterización de la materia prima se usaron dos probetas limpias y secas, una de plata y una de oro, las cuales se pesaron en una balanza analítica Mettler Toledo AE 240 obteniéndose una masa de 0.17012 g para plata y 0.0771 g para oro. Posteriormente las probetas se sometieron a una digestión durante 20 minutos a una temperatura de 125° C en un vaso de precipitado de 50 ml , empleando la placa de calentamiento Schott SRL. Para la digestión de las muestras de plata y oro, se usaron 10 ml de ácido nítrico y de agua regia (solución de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ en proporción 4:1) respectivamente. La mezcla de las soluciones ácidas obtenidas de las digestiones mencionadas fue llevada a un balón de aforo de 100 ml y posteriormente filtrada en seco para separar posibles precipitados formados. La determinación de los metales presentes se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica empleando el equipo Perkin-

Elmer 2380. La composición en porcentaje en peso de la materia prima se puede verificar en la Tabla 4.1.

3.4 Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo medidor de brillo^(8,16).

Para determinar la calidad del proceso de pulimento químico de oro y de plata, además de las concentraciones de especies metálicas presentes en la solución remanente, se escogió también como variable respuesta la diferencia de brillo obtenido especularmente (ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión) a 20° sobre las probetas antes y después del proceso. En la Universidad no se dispone de un equipo medidor de brillo por lo cual se hace indispensable su diseño y montaje.

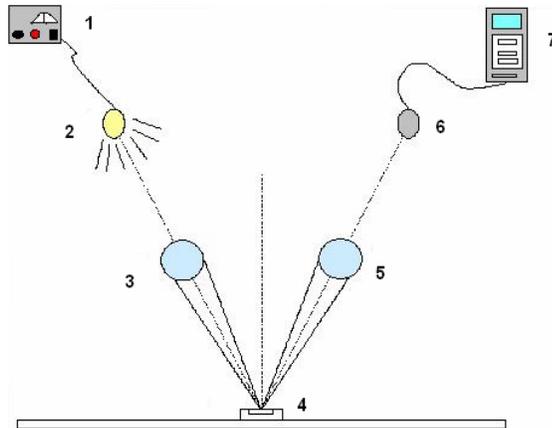
Para el diseño y montaje del equipo se contó con la participación de los estudiantes de pregrado Anxor Flórez y Andrés Muñoz pertenecientes al grupo de investigaciones en biohidrometalurgia, minerales y ambiente. El diseño se basó en las normas ASTM E430 – 97 y D523 – 89 así como en el montaje de un goniómetro de referencia para mediciones de brillo especular del National Institute of Standards and Technology (NIST).

El equipo medidor de brillo consta de:

- Fuente de voltaje de 12 V que genera una potencia de 100 W.
- Luxómetro Lutron LX-105: incluye un fotosensor y un registrador de intensidad de luz.
- Bombilla halógena de 12 V – 100W.
- Dos lentes objetivo de Estereoscopio Wild M8.
- Portamuestras: donde se ubica la probeta.
- Caja de hierro donde se ubican los elementos.

En la Figura 3.4 se muestra disposición de las partes del equipo medidor de brillo.

Figura 3.3. Esquema del montaje del equipo medidor de brillo.



3.4.1 Funcionamiento del equipo medidor de brillo.

La fuente de voltaje (1) alimenta al bombillo halógeno (2), cuya luz es recolectada por un lente objetivo (3) y es condensada en un solo punto incidente sobre la probeta (4), ésta refleja la luz a un segundo lente (5) y de allí se hace incidir hacia un fotosensor (6) conectado a un dispositivo (7) que reporta la medición de reflexión del haz de luz en unidades de luxes. En la Figura 3.5 se muestra una fotografía del equipo medidor de brillo y sus componentes.

Figura 3.4 Fotografía del equipo medidor de brillo.



3.4.2 Operación del equipo medidor de brillo.

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

1. Establecer la posición tanto del haz de luz incidente sobre el portamuestras como del haz de luz reflejada sobre el centro del fotosensor a 20° (medición de brillo especular para superficies metálicas).
2. Calibración del luxómetro: Cerrar la tapa del equipo, encender la fuente de luz, encender el luxómetro y fijar el valor a cero.
3. Apagar la fuente de luz.
4. Colocar la probeta en el portamuestras y cerrar completamente la tapa del equipo.
5. Encender la fuente de luz.
6. Tomar el valor en luxes registrado en el luxómetro.

3.4.3 Elaboración de la escala de evaluación cuantitativa–cualitativa de brillo sobre las probetas de oro y de plata.

La evaluación de la variable brillo requirió el diseño de una escala cuantitativa-cualitativa; tomando como patrón de comparación probetas de oro y de plata que fueron pulidas en los talleres de joyería de Bucaramanga y que los artesanos joyeros evaluaron según su criterio. A la calidad de brillo obtenida se le asignó un rango numérico de acuerdo a la escala de valores que registró el luxómetro, siendo 2000 el mayor valor que el equipo puede registrar. En la Tablas 4.2 se observa la escala de calidad de acuerdo al brillo reportado por el luxómetro en probetas de oro y de plata.

3.5 Estudio y análisis químico de una solución comercial limpiadora de joyas a base de tioúrea acidificada (SCTU).

Actualmente se encuentran disponibles en el mercado nacional e internacional algunas soluciones limpiadoras abrillantadoras de piezas de joyería (especialmente joyas de plata) a base de Tioúrea acidificada. Partiendo del análisis de una de estas soluciones de actual distribución en la ciudad de Bucaramanga se pretende adaptar algunas condiciones para el estudio.

La solución marca Blue Point[®] presenta los siguientes ingredientes según la etiqueta:

- Tioúrea acidificada
- Aceite Vegetal
- Agua
- Colorante

Sobre esta solución se llevaron a cabo algunas pruebas de análisis fisicoquímico que se describen a continuación.

3.5.1 Caracterización fisicoquímica de la SCTU.

La SCTU se sometió a una caracterización fisicoquímica, evaluándose el oxígeno disuelto, el pH y la concentración molar de tioúrea. Para la medición de oxígeno disuelto y de pH se emplearon los equipos Schott handylab OX 12/Set y un pHmetro Metrohm 691 respectivamente. La valoración de la concentración de tioúrea en la solución se realizó mediante el método de titulación volumétrica con Yodato de Potasio 0.1 N el cual se describe en el Anexo A7. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 4.3. Además se realizaron otras pruebas adicionales de caracterización las cuales se describen a continuación.

Espectrofotometría UV-VIS. Se determinó la presencia de tioúrea en la solución comercial con un espectrofotómetro en un equipo Hewlett Packard 8453 y se compararon los resultados con los obtenidos de las mismas pruebas sobre una solución preparada en el laboratorio. Para esta prueba se preparó una solución 0.6 M de tioúrea analítica. Se tomaron alícuotas de 1 ml tanto de la solución comercial como de la analítica. Los resultados se presentan en el Anexo A5.

Determinación de la composición química de la fracción volátil. Para conocer el tipo de aceite vegetal utilizado en la solución comercial se realizó una determinación de la fase volátil mediante una *microextracción en fase sólida (SPME)* y *cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (HRGC-MSD)*, operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencias (fullscan). Ver Anexo A6.

3.6 Pruebas preliminares para la selección de las variables del PPQTU.

A continuación se presentan las pruebas preliminares realizadas para la evaluación y selección de las variables de experimentación del proceso.

3.6.1 Determinación de la concentración de tioúrea en solución.

La determinación de la concentración de Tioúrea en disolución se realizó de acuerdo al método de titulación volumétrica con Yodato de Potasio (KIO_3). (Ver Anexo A7).

3.6.2 Estudio del comportamiento de la tioúrea frente al peróxido de hidrógeno.

Una de las principales variables en la lixiviación de minerales con soluciones de tioúrea es la concentración de agente oxidante, ya sea que esta se realice con H_2O_2 o con Fe^{+3} . En el estudio del comportamiento de la tioúrea (TU) en presencia de un agente oxidante, se escogió el H_2O_2 debido al uso de este reactivo en el proceso de pulimento químico tradicional con cianuro. Para

evaluar la oxidación de la tioúrea con el tiempo en presencia de peróxido de hidrógeno, se preparó una solución de tioúrea analítica de concentración 0.4 M. Un volumen de 100ml de esta solución se hizo reaccionar con diferentes volúmenes de una solución H₂O₂ analítico al 35% en peso. Los volúmenes adicionados fueron 500, 1133, 1500 y 2000 µL. El volumen correspondiente a 1133 µL agregado a la solución de TU corresponde a la estequiometría de la reacción química de oxidación de la tioúrea por acción del peróxido de hidrógeno. En el Anexo A8 se muestra el comportamiento de la solución de TU 0.4 M frente al H₂O₂.

3.6.3 Preselección de las variables de experimentación del PPQTU.

Las variables de experimentación para el PPQTU se escogieron en base a la caracterización de una solución comercial limpiadora de joyas cuyo ingrediente activo es la tioúrea acidificada y, a las condiciones de operación del proceso de lixiviación de minerales con tioúrea. En la siguiente tabla se presentan las variables seleccionadas preliminarmente para el proceso.

Tabla 3.1 Variables preliminares de experimentación del PPQTU.

Variable	Rango	
Concentración de TU [M]	0.1	0.8
pH	0.5	1
tiempo (s)	10	30
Temperatura (° C)	25	90
Uso de agente oxidante	No	Si

Mediante ensayos preliminares de pulimento químico de probetas de oro y plata con soluciones de tioúrea, se evaluó la conveniencia del uso de agente oxidante (H₂O₂), el incremento de la temperatura y el tiempo de inmersión de 30 segundos. La descripción de estos ensayos preliminares se presenta a continuación.

3.6.4 Efecto de la temperatura en el proceso.

Para determinar la conveniencia de realizar el proceso de pulimento a temperaturas superiores a la ambiente, se calentó un volumen de solución de tiourea 0.5 M hasta una temperatura de 40° C y se sumergió una probeta por unos segundos. Los resultados de esta prueba se analizan en la sección 4.4.2.1.

3.6.5 Efecto del H₂O₂ y del tiempo.

Se evaluó el comportamiento oxidante del H₂O₂ realizando pruebas de pulimento químico con y sin este reactivo. Para la experimentación se preparó una solución de tiourea 0.6 M, se aciduló con H₂SO₄ al 25% hasta un pH de 1 y se tomaron 20 mililitros de esta solución para cada prueba. Para los ensayos con H₂O₂ se adicionó un volumen de 25 µL por prueba. La inmersión de las probetas en la solución se hizo en tiempos de 10 a 30 segundos. Los resultados se presentan en las Tablas 4.5 y 4.6. Como variables respuesta se evaluaron el brillo de las probetas y la concentración de especies metálicas en solución residual.

3.6.6 Pruebas de pulimento químico con la solución comercial base de tiourea.

Se realizaron pruebas de pulimento químico sobre algunas probetas de oro y de plata con la solución comercial Blue Point[®] con el fin de definir el rango de experimentación de la variable tiempo. Para el experimento se tomaron 15 ml de solución por prueba y se hizo la inmersión en tiempos de 10 y de 20 segundos. Se evaluó el brillo sobre las probetas con el equipo medidor de brillo y la concentración de especies metálicas en la solución remanente mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados se muestran en las Tablas 4.7 y 4.8 y en las Figuras 4.2 y 4.3

3.6.7 Valoración de la concentración del FDS.

La concentración de FDS es una variable muy importante en el proceso de lixiviación de minerales con soluciones de tioúrea, ya que este compuesto es el responsable directo de la oxidación de la tioúrea hacia la formación de los tioureatos. Para la determinación de la concentración de FDS se prepararon soluciones de tioúrea de concentraciones de 0.1, 0.4, 0.6, y 0.8 M, se tomaron 20 ml de cada solución por prueba; cada solución se aciduló con H₂SO₄ hasta un pH de 1. Se hicieron mediciones de pH y potencial de la solución con un electrodo de platino (E_{pt}) usando el Titulador Automático Metrohm Titrino 751 GPD. Estas mediciones se realizaron antes y después de la acidulación, también se realizó una prueba sobre la solución comercial. La concentración del FDS en las soluciones se calculó usando la ecuación de Nernst⁴.

$$\log \frac{[FDS]}{[tioúrea]^2} = \frac{E_{pt} + 0.240 - 0.420}{0.03} \quad (\text{Ec. 1})$$

En la Tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos de estas pruebas.

3.7 Selección de las variables del PPQTU y sus rangos de experimentación.

De los resultados de los ensayos preliminares, se concluyó que el PPQTU se debe llevar a cabo a temperatura ambiente y que no requiere el uso de H₂O₂. Además se definió el rango de experimentación de la variable tiempo. Por lo tanto, el estudio experimental del PPQTU se encaminó a evaluar las variables:

- Concentración de tioúrea
- pH
- Tiempo de inmersión

En la Tabla 3.2 se muestran las variables escogidas y sus respectivos rangos de experimentación.

Tabla 3.2 Selección de las variables y rangos de experimentación del proceso.

Variable	Rango	
Concentración de TU [M]	0.1	0.8
pH	0.5	1
Tiempo (s)	10	20

Como variables respuesta del proceso se escogió la diferencia de brillo entre el valor inicial y el valor final obtenido después del pulimento sobre la pieza, y la concentración de especies metálicas presentes en la solución remanente después del proceso. A continuación se describen éstas variables.

Diferencia de brillo. La medición de esta variable sobre las probetas de oro y plata, se llevó a cabo en el equipo diseñado para este propósito mencionado anteriormente en la sección 3.3 de este capítulo. La medición del brillo se hizo en ambas caras de la probeta y se promediaron los valores de luxes registrados por el equipo tanto antes como después del proceso de pulimento. La diferencia entre estos valores es la variable a analizar, puesto que una diferencia de brillo alta representa un buen resultado del PPQTU. Para el análisis de los resultados obtenidos, se utilizaron las escalas evaluadoras de calidad de brillo que se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3.

Concentración de especies metálicas presentes en la solución remanente del PPQTU. La concentración de metales presentes en las soluciones residuales del PPQCN tradicional en los talleres de joyería de Bucaramanga es catalogada ambientalmente como pésima, debido a que sobrepasa con creces las Normas de Vertimiento del Artículo 74 Decreto 1594 del Ministerio de Agricultura. Con el objetivo de obtener una comparación ambiental respecto al proceso tradicional y a la normatividad, se escogió la determinación de la concentración de especies metálicas como variable respuesta del PPQTU.

3.8 Diseño factorial de experimentos y desarrollo del PPQTU.

Para facilitar el análisis de los resultados de las pruebas de pulimento químico con soluciones de tioúrea se planteó un diseño de experimentos con las variables y los rangos escogidos.

Las pruebas se realizaron en base a un diseño factorial de experimentos 2^3 con cuatro repeticiones en los puntos medios. Debido al amplio rango de concentración de tioúrea se escogieron dos diseños de experimentos para cada tipo de probeta (oro y plata). En el diseño de experimentos N° 1 se estudiaron las concentraciones de 0.1 a 0.4 M (Tabla 3.3) y en el diseño de experimentos N° 2 las concentraciones de 0.4 a 0.8 M (Tabla 3.4).

Tabla 3.3 Rangos de las variables de proceso seleccionadas para el Diseño Factorial N° 1

VARIABLES INDEPENDIENTES	RANGO	
	INFERIOR	SUPERIOR
Concentración de TU [M]	0.1	0.4
pH	0.5	1
tiempo (s)	10	20

Tabla 3.4 Rangos de las variables de proceso seleccionadas para el Diseño Factorial N° 2

VARIABLES INDEPENDIENTES	RANGO	
	INFERIOR	SUPERIOR
Concentración de TU [M]	0.4	0.8
pH	0.5	1
tiempo (s)	10	20

A continuación se presentan los diseños de experimentos a realizar y evaluar en el PPQTU.

Tabla 3.5 Diseño de Experimentos No 1.

EXPERIMENTO	VARIABLES		
	TU [M]	pH	t (s)
1	0.1	0.5	10
2	0.4	0.5	10
3	0.1	1	10
4	0.1	0.5	20
5	0.4	1	10
6	0.4	0.5	20
7	0.1	1	20
8	0.4	1	20
9	0.25	0.75	15
10	0.25	0.75	15
11	0.25	0.75	15
12	0.25	0.75	15

Tabla 3.6 Diseño de Experimentos No 2.

EXPERIMENTO	VARIABLES		
	TU [M]	pH	t (s)
1	0.4	0.5	10
2	0.8	0.5	10
3	0.4	1	10
4	0.4	0.5	20
5	0.8	1	10
6	0.8	0.5	20
7	0.4	1	20
8	0.8	1	20
9	0.6	0.75	15
10	0.6	0.75	15
11	0.6	0.75	15
12	0.6	0.75	15

3.9 Pruebas de pulimento químico con soluciones de tioúrea.

Para el desarrollo del PPQTU se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1. Las probetas de oro y de plata se lavaron con una solución jabonosa. Se les dejó secar y se les determinó el peso y el brillo por ambas caras.
2. Se prepararon soluciones de TU de concentraciones 0.1, 0.4 y 0.8 M con agua destilada (100 ml para cada concentración).
3. Se tomaron volúmenes de 20 ml de estas soluciones y se dispusieron en diferentes recipientes plásticos de capacidad aproximada de 25 ml. Se rotularon de acuerdo a la concentración, al pH y al tiempo.
4. Cada una de las soluciones anteriores se aciduló con H_2SO_4 hasta los pHs de trabajo: 0.5 o 1.
5. En cada recipiente se sumergió *solo* una probeta (ya sea de oro o de plata) y se cronometró el tiempo de inmersión (10 o 20 segundos).
6. Transcurrido el tiempo estimado de pulimento, la probeta se retiró, se enjuagó con agua destilada y se dejó secar.
7. Se evaluó el brillo sobre ambas caras de la probeta y se le determinó el peso.
8. Las soluciones remanentes fueron caracterizadas mediante el análisis de las siguientes variables:
 - Concentraciones de especies metálicas presentes.
 - Cuantificación de la tioúrea en solución.
 - pH.
 - Acidez.

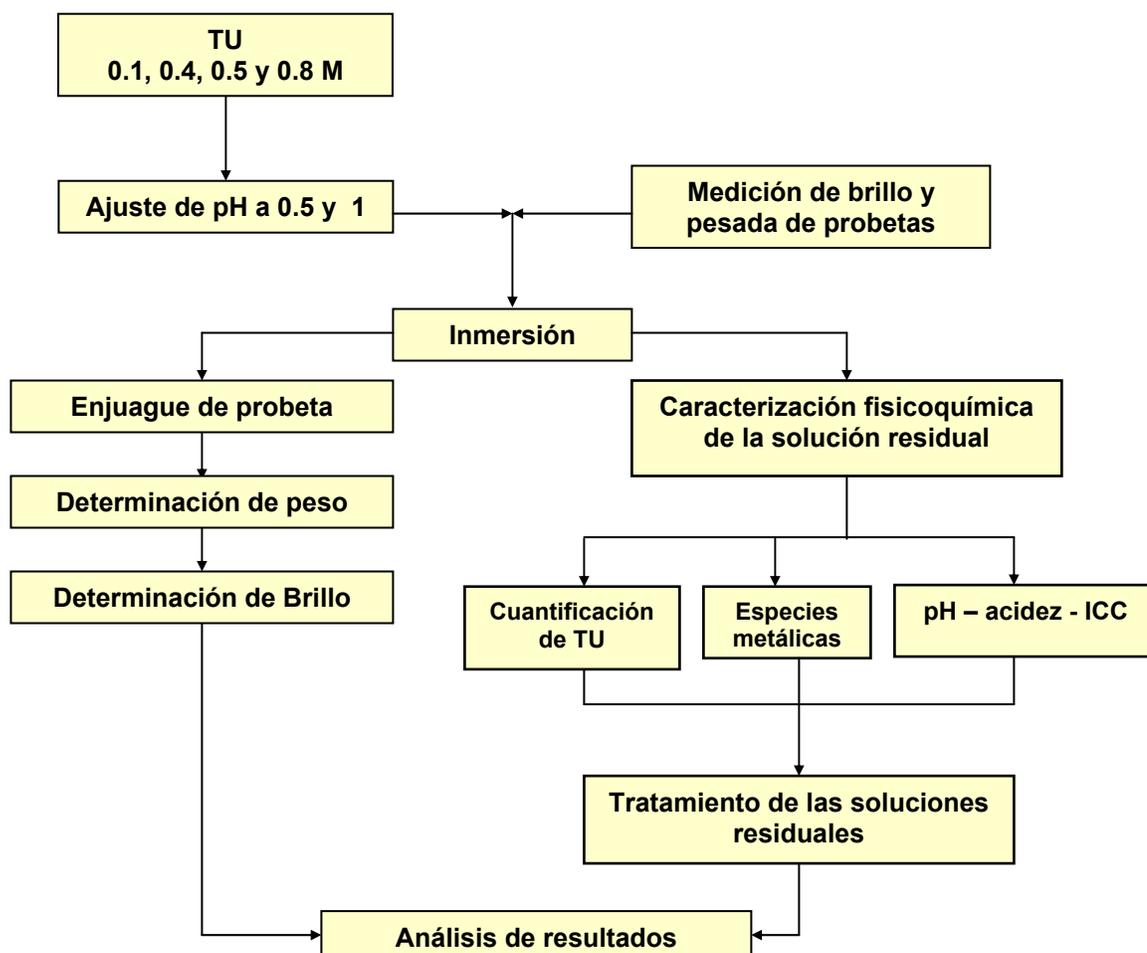
La acidez se determinó de acuerdo al método de titulación volumétrica con NaOH (Anexo 9).

Con los resultados de la medición de estas variables se calculó el índice de carga contaminante (ICC) del PPQTU el cual se describe en el Anexo 10. Para comparar el PPQTU con el PPQCN se realizó el pulimento químico tradicional sobre una probeta de plata y una de oro en un taller de joyería y se analizaron los efluentes para calcular el ICC del PPQCN.

9. Se trataron las soluciones residuales con una solución de NaOH comercial 0.1 M con el fin de elevar el pH y descomponer la tioúrea. La solución tratada se dejó reposar para permitir la sedimentación del coloide formado por la presencia de azufre, producto de la degradación de la tioúrea. Luego se separó el líquido por decantación y filtración, y se vertió al alcantarillado.

A continuación se presenta el diagrama de flujo para la experimentación del PPQTU en la Figura 3.8.

Figura 3.8 Diagrama experimental del PPQTU.



Como se observa en este diagrama, el proceso experimental se encaminó a la evaluación de las variables preponderantes, para la obtención de los resultados más representativos que permitan un mejor entendimiento y análisis del PPQTU.

4. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y se analizan detalladamente los resultados obtenidos de la metodología planteada en el capítulo anterior.

4.1 Caracterización de la materia prima.

En la Tabla 4.1 se presentan las composiciones en porcentaje en peso de las especies metálicas presentes en la materia prima.

Tabla 4.1 Composición en porcentaje en peso de metales en la materia prima.

Muestra	Porcentaje de especie metálica en materia prima						
	% Au	% Ag	% Cu	% Fe	% Ni	% Zn	% Mn
Oro 18k	73,72	10,25	12,63	0,87	1,99	0,35	0,19
Plata 925m	0	90,55	3,70	0,001	3,19	3,00	0,0043

Como se puede observar en la tabla anterior el porcentaje de oro, plata y cobre en la muestra de oro de 18 quilates es bastante cercano al esperado de acuerdo a la liga (75% Au, 12.5% Ag y 12.5% Cu); así mismo para la muestra de plata de 925 milésimas con una liga compuesta por zinc y cobre. Se detectó la presencia de níquel en porcentajes medianamente significativos; y de hierro y manganeso en porcentajes muy pequeños que pueden considerarse como impurezas de la liga.

4.2 Elaboración de la escala de evaluación cuantitativa–cualitativa de brillo sobre las probetas de oro y de plata.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la experimentación de pulimento químico realizada sobre probetas de oro y de plata en un taller de joyería, se

elaboró una escala cuantitativa-cualitativa de evaluación de brillo para cada tipo de metal. La escala se presenta en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Escala cuantitativa-cualitativa de brillo sobre probetas de plata y oro.

Calidad	Rango (Luxes)	
	Plata	Oro
Excelente (E)	> 2000	> 2000
Muy bueno (MB)	1500 – 2000	1700-2000
Bueno (B)	1000 – 1500	1400-1700
Regular (R)	500 – 1000	1000-1400
Malo (M)	0 – 500	0 – 1000

En esta escala se muestra la clasificación cualitativa del brillo sobre probetas de plata y oro según la cantidad de luxes registrada en el luxómetro. Mediante la selección realizada según el criterio del joyero, se escogió como la calidad máxima de brillo a los valores reportados de 2000 luxes o superiores.

4.3 Estudio y análisis químico de la SCTU.

Esta solución se sometió a una caracterización fisicoquímica obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Caracterización Fisicoquímica de la SCTU Blue Point®.

Variable	Valor
Concentración de TU (M)	0.8
pH	0.6
O ₂ en solución (ppm)	3.87

La concentración encontrada de tioúrea fue alta respecto a las concentraciones utilizadas en la lixiviación de minerales (0.015 a 0.2 M), sin embargo es característico de este tipo de soluciones comerciales, utilizar concentraciones de tioúrea del 1 al 7% en peso (0.13 a 0.92 M). El pH registrado fue bastante ácido, lo que indica la presencia de un agente acidulante en la SCTU puesto que las soluciones de tioúrea preparadas en el laboratorio presentan pHs de 5 a 6. Según bibliografía consultada, el tipo de acidulante utilizado puede ser H₃PO₄ ó

H₂SO₄. La concentración de oxígeno disuelto fue baja respecto a las concentraciones manejadas para la lixiviación, ya que para la limpieza de la joya, solo se necesita el ataque superficial de la pieza y no la disolución completa del metal tal como se requiere en los proceso de lixiviación.

4.4 Preselección de las variables de experimentación del PPQTU.

En esta sección se presentan los resultados y la evaluación de la experimentación preliminar sobre el efecto del uso de agente oxidante (H₂O₂), del incremento de la temperatura y del tiempo de inmersión hasta 30 segundos en el PPQTU.

4.4.1 Efecto de la temperatura en el proceso.

Una solución de TU 0.5 M fue sometida a calentamiento hasta una temperatura de 40° C y se observó la aparición de un coloide amarillo (Fig. 4.1) que minutos más tarde precipitó. El precipitado presentó un olor característico a azufre. Es posible que la temperatura fomente la degradación irreversible del FDS a azufre elemental, de acuerdo a las reacciones químicas 2.16 y 2.17. Al sumergir una probeta de plata en esta solución por unos pocos segundos, se observó la aparición de manchas amarillas que opacaron la pieza debido a la deposición de compuestos azufrados sobre la superficie del metal.

Figura 4.1 Fotografía de la degradación de FDS a azufre elemental.



4.4.2 Efecto del H₂O₂ y del tiempo.

Se evaluó el comportamiento oxidante del H₂O₂ realizando pruebas con y sin este reactivo. La experimentación fue descrita en la sección 3.6.5 del capítulo anterior. Las variables respuesta del proceso fueron la diferencia de brillo de las probetas y la concentración de especies metálicas en solución residual.

Tabla 4.4 Influencia del H₂O₂ y del tiempo en el PPQTU sobre probetas de plata: TU 0.6 M, pH = 1.

PPQTU	t (s)	CEMSR (ppm)		Brillo _i (Luxes)	Brillo _f (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	*Calidad
		Ag	Cu				
Con H ₂ O ₂	10	0.275	0.202	1350	1040	-310	B → B
	20	0.349	0.281	1080	531	-549	B → R
	30	0.422	0.379	1100	580	-520	B → R
Sin H ₂ O ₂	10	0.129	0.064	1065	1420	355	B → B
	20	0.143	0.064	1230	1505	275	B → MB
	30	0.217	0.083	1180	1358	150	B → B

CEMSR: Concentración de especies metálicas en la solución residual.

E : Excelente, **MB** : Muy Bueno, **B** : Bueno, **R** : Regular, **M** : Malo.

*Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

En la Tabla 4.4 se aprecia que al adicionar peróxido durante el proceso de pulimento de plata con TU, la concentración de metales en la solución residual aumenta debido a una mayor oxidación de la tiourea a FDS, lo que ocasiona un ataque químico más fuerte sobre la superficie de las probetas, tal como lo indican las reacciones 2.9, 2.12 y 2.13. Como resultado de este ataque, se observó la aparición de manchas opacas sobre su superficie, lo que generó diferencias de brillo negativas. Se obtuvo la mejor diferencia de brillo a los 10 segundos de inmersión sin la adición de H₂O₂.

Tabla 4.5 Influencia del H₂O₂ y del tiempo en el PPQTU de probetas de oro: TU 0.6 M, pH = 1.

PPQTU	CEMSR (ppm)			Brillo _i (Luxes)	Brillo _f (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	*Calidad
	Au	Ag	Cu				
Con H ₂ O ₂	0.93	0.23	0.11	1120	862	-258	B → R
Sin H ₂ O ₂	0.29	0.21	0	1190	1360	170	B → B

CEMSR: Concentración de especies metálicas en la solución residual.

E : Excelente, **MB** : Muy Bueno, **B** : Bueno, **R** : Regular, **M** : Malo.

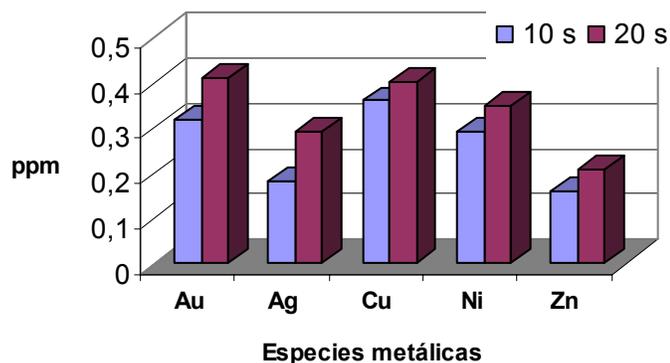
*Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

En esta tabla se observan los resultados de las pruebas de pulimento de probetas de oro con y sin la adición de H_2O_2 en un tiempo de 20 segundos. El tiempo de inmersión para estas pruebas fue seleccionado de los resultados obtenidos de la experimentación sobre probetas de plata (Tabla 4.4). La concentración de las especies metálicas en la disolución remanente aumentó, así como en el experimento anterior al adicionar H_2O_2 , debido al ataque de la solución sobre el metal, según las reacciones 2.9, 2.11, 2.12 y 2.13. Sin embargo, las probetas de oro no fueron atacadas con la misma severidad que las probetas de plata aunque se presentaron algunas manchas tenues sobre su superficie. El mejor brillo se obtuvo sin la adición de H_2O_2 .

4.4.3 Pruebas de pulimento químico con la SCTU.

Se llevaron a cabo pruebas de pulimento químico sobre probetas de oro y de plata con la SCTU Blue Point[®] para definir el rango de experimentación de la variable tiempo. Este procedimiento experimental fue descrito en la sección 3.7.6 del capítulo anterior. En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran las concentraciones de especies metálicas obtenidas de la caracterización de las soluciones remanentes después del proceso de pulimento químico. En las Tablas 4.6 y 4.7 se presentan los resultados de la medición de brillo sobre las probetas antes y después del proceso.

Figura 4.2 Concentración de metales presentes en la SCTU después del proceso de pulimento a 10 y 20 segundos sobre probetas de oro.



En la Figura 4.2 se observa que ninguna especie metálica supera los 0.4 ppm de concentración. A una inmersión de 20 segundos las concentraciones fueron ligeramente superiores a las alcanzadas por la inmersión de 10 segundos. La remoción de níquel y zinc fue considerable con relación a los otros metales, a pesar de su bajo contenido en la materia prima.

Tabla 4.6 Brillo sobre probetas de oro antes y después del pulimento químico con la SCTU.

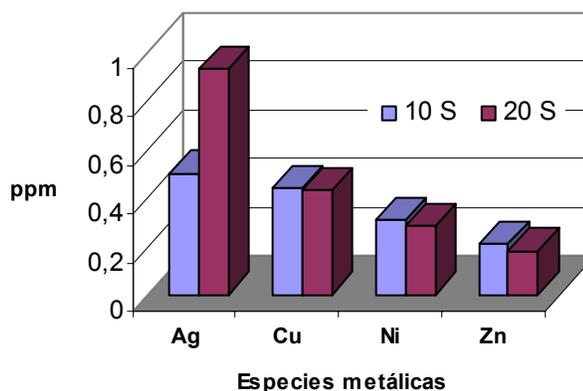
t (s)	Brillo Inicial (Luxes)	Brillo Final (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	*Calidad
10	1049	1100	51	R → R
20	1047	1095	47	R → R

E : Excelente, MB : Muy Bueno, B : Bueno, R : Regular, M : Malo.

*Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

En esta tabla se aprecia que el brillo en las probetas de oro obtenido después del pulimento con la solución comercial no superó en gran medida el brillo inicial de las probetas. Para ambos tiempos el valor de brillo tuvo la misma calidad.

Figura 4.3 Especies metálicas presentes en la SCTU después del proceso de pulimento a 10 y 20 segundos sobre probetas de plata.



En esta figura se observa una remoción alta de plata a los 20 segundos de inmersión, con respecto a los demás metales. Las concentraciones de cobre,

níquel y zinc no presentaron una variación significativa de 10 a 20 segundos de inmersión.

Tabla 4.7 Brillo sobre probetas de plata antes y después del pulimento químico con SCTU.

t (s)	Brillo Inicial (Luxes)	Brillo Final (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	*Calidad
10	1370	1375	5	B → B
20	1009	1097	88	B → B

E : Excelente, MB : Muy Bueno, B : Bueno, R : Regular, M : Malo.

*Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

Al igual que en las probetas de oro, el valor final de brillo obtenido sobre las probetas de plata no se incrementó significativamente. La mayor diferencia de brillo se presentó a los 20 segundos de inmersión, tal y como se mostró en la figura anterior, la solución donde se trató esta probeta presentó la mayor concentración de plata.

4.5 Valoración de la concentración del FDS.

El procedimiento para la valoración de la concentración del FDS se describe en la sección 3.6.7 del capítulo anterior. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos de estas pruebas.

Tabla 4.8 Valoración de la concentración del FDS en diferentes soluciones de TU.

Solución	[TU] M	pH _i	E _{Pt i} (mV)	[FDS] _i M	H ₂ SO ₄ (ml) adicionado	pH _f	E _{Pt f} (mV)	[FDS] _f M
1	0.1	5.42	72	2.51E-6	0.65	1	150	1E-3
2	0.4	5.29	-17	4.34E-8	0.65	1	110	7E-4
3	0.6	5.28	-32	3.09E-8	0.5	1	106	1.2E-3
4	0.8	6.13	-45	2.02E-8	0.55	1	96	1E-3
Comercial	0.8	0.6	90	6.4E-4	0	0.6	90	6.4E-4

pH_i: pH de la solución antes de la acidulación; pH_f: pH de la solución después de la acidulación; E_{Pt i}:

Potencial de la solución antes de la acidulación; E_{Pt f}: Potencial de la solución después de la acidulación;

[FDS]_i: Concentración molar de FDS antes de la acidulación; [FDS]_f: Concentración molar de FDS después de la acidulación.

En la Tabla 4.8 se puede observar que la acidulación incrementó el potencial de las soluciones, lo que a su vez aumentó la concentración de FDS. Se realizaron algunas pruebas acidulando hasta pH de 0.5 y se observó que el potencial no cambió con respecto a los valores obtenidos a pH de 1. Se valoró la concentración de tioúrea en las soluciones después de la acidulación y no se observó un cambio significativo respecto a la concentración inicial. La concentración obtenida de FDS después de la acidulación fue similar en todas las soluciones, incluso en la solución comercial.

4.6 Análisis de los resultados de brillo y concentración de especies metálicas en soluciones remanentes del PPQTU.

Los ensayos preliminares determinaron la no conveniencia en el PPQTU de:

- Uso de agente oxidante (H_2O_2).
- Temperaturas superiores a 25° C.
- Tiempo de inmersión igual o superior a 30 segundos.

Se omitió en las tablas de resultados los valores de las masas de las probetas antes y después del proceso, debido a que la diferencia de masa antes y después del proceso fue casi despreciable. Las pruebas del PPQTU se llevaron a cabo de acuerdo a los diseños de experimentos planteados en la sección 3.8 y al procedimiento descrito en la sección 3.9 del capítulo anterior.

4.6.1 Resultados y análisis del brillo obtenido sobre las probetas antes y después del PPQTU.

A continuación se presentan los resultados de brillo obtenidos del PPQTU sobre las probetas de oro y plata en las Tablas 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12, además se resaltan los mejores resultados de diferencia de brillo sobre las probetas.

Tabla 4.9 Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de plata: TU [0.1 y 0.4 M].

Experimento	TU [M]	pH	t (s)	Brillo inicial (Luxes)	Brillo final (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	*Calidad Brillo
1	0.1	0.5	10	989	1200	211	B → MB
2	0.4	0.5	10	1280	1775	495	M → B
3	0.1	1	10	1014	1397.5	383.5	B → B
4	0.1	0.5	20	835	861	-26	R → R
5	0.4	1	10	1412.5	1547.5	135	B → MB
6	0.4	0.5	20	1060	1130	70	B → B
7	0.1	1	20	897.5	825	-72.95	R → R
8	0.4	1	20	1412.5	1078.5	-365	B → R
9	0.25	0.75	15	1387.5	1548	160.5	B → MB
10	0.25	0.75	15	1058	1301	243	B → B
11	0.25	0.75	15	1455.5	1682	227	B → MB
12	0.25	0.75	15	1561	1844	283	MB → MB

E: Excelente, MB : Muy Bueno, B : Bueno, R : Regular, M : Malo.

* Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

Como se observa en la Tabla 4.9 los mejores resultados de diferencia de brillo se obtuvieron en los experimentos realizados a un tiempo de 10 segundos, pH de 0.5 y a una concentración de tíoúrea de 0.4 M. En la mayoría de pruebas realizadas a 20 segundos de inmersión, se presentaron diferencias de brillo negativas entre el valor inicial y el valor final, posiblemente, debido a la redeposición del sulfuro de plata (ver reacciones químicas 2.18 y 2.19) causada por la formación del H₂S (según la reacción química 2.20) y facilitada por el tiempo de contacto del metal con la solución. En cuanto a las repeticiones en los puntos medios se aprecia una concordancia entre los valores de diferencia de brillo obtenidos, sin embargo éstos no superaron los resultados de la experimentación a 10 segundos de inmersión.

Tabla 4.10 Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de oro: TU [0.1 y 0.4 M].

Experimento	TU [M]	pH	t (s)	Brillo inicial (Luxes)	Brillo final (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	Calidad Brillo
1	0.1	0.5	10	972	1165	193	M → R
2	0.4	0.5	10	868.5	958	89.5	M → M
3	0.1	1	10	1137	1220	83	R → R
4	0.1	0.5	20	1317	1317	0	R → R
5	0.4	1	10	1122	1299	176.5	R → R
6	0.4	0.5	20	1002.5	1040	37.5	R → R
7	0.1	1	20	925	910	-15	M → M
8	0.4	1	20	997.5	1186	188.5	M → R
9	0.25	0.75	15	840	999	159	M → M
10	0.25	0.75	15	1111.5	1270.5	159	R → R
11	0.25	0.75	15	945.5	1115	169.5	M → R
12	0.25	0.75	15	782	1012	230	M → R

E: Excelente, **MB** : Muy Bueno, **B** : Bueno, **R** : Regular, **M** : Malo.

* Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

En esta tabla se aprecia que ninguna probeta de oro registró calidad de brillo superior a regular (R). La mayor diferencia de brillo se registró en el experimento 12 de las pruebas repetidas a una concentración de tíoúrea de 0.25M, pH de 0.75 y tiempo de inmersión de 15 segundos. Se puede observar que el oro no es afectado en la misma medida que la plata por las soluciones de tíoúrea acidificada, lo cual demuestra cierta selectividad en el pulimento químico sobre las piezas de plata.

Tabla 4.11 Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de plata: TU [0.4 y 0.8 M].

Experimento	TU [M]	PH	T (s)	Brillo inicial (Luxes)	Brillo final (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	Calidad Brillo
1	0.4	0.5	10	989	1200	211	R → B
2	0.8	0.5	10	1168	1397.5	229.5	B → B
3	0.4	1	10	1412.5	1547.5	135	B → MB
4	0.4	0.5	20	1060	1130	70	B → B
5	0.8	1	10	1438.5	1670	231.5	B → MB
6	0.8	0.5	20	1332	1220	-112	B → B
7	0.4	1	20	1412	1350	-62	B → B
8	0.8	1	20	1067.5	1244.5	177	B → B
9	0.6	0.75	15	1675	1936.5	288.5	MB → MB
10	0.6	0.75	15	1084.5	1287	202.8	B → B
11	0.6	0.75	15	1435.5	1710	274.5	B → MB
12	0.6	0.75	15	1125.5	1226	100.5	B → B

E: Excelente, **MB:** Muy Bueno, **B:** Bueno, **R:** Regular, **M:** Malo.

* Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

En la tabla de resultados de brillo obtenidos del PPQTU sobre probetas de plata para concentraciones de TU [0.4 y 0.8 M] se observa que la mejor diferencia de brillo se obtuvo en el experimento 9 de las pruebas repetidas a una concentración de tíoúrea de 0.6 M, pH de 0.75 y tiempo de inmersión de 15 segundos.

Se obtuvieron diferencias de brillo negativas en los experimentos 6 y 7 a los 20 segundos de inmersión, debido posiblemente a la redeposición del sulfuro de plata sobre las probetas. Sin embargo los resultados de los experimentos 4 y 8 realizados a 20 segundos de inmersión mostraron una diferencia de brillo positiva.

Tabla 4.12 Brillo obtenido del PPQTU sobre probetas de oro: TU [0.4 y 0.8 M].

Experimento	TU [M]	pH	T (s)	Brillo inicial (Luxes)	Brillo final (Luxes)	Δ Brillo (Luxes)	Calidad Brillo
1	0.4	0.5	10	868.5	958	89.5	M → M
2	0.8	0.5	10	864.5	946.5	82	M → M
3	0.4	1	10	1122.5	1299	176.5	R → R
4	0.4	0.5	20	1002.5	1040	37.5	R → R
5	0.8	1	10	909	902	-7	M → M
6	0.8	0.5	20	864.5	946.5	82	M → M
7	0.4	1	20	997.5	1186	188.5	M → R
8	0.8	1	20	935	900	-35	M → M
9	0.6	0.75	15	838.5	1038.5	195	M → R
10	0.6	0.75	15	1128	1290.5	162.5	R → R
11	0.6	0.75	15	1116.5	1283.5	166	R → R
12	0.6	0.75	15	1197.5	1340	142.5	R → R

E: Excelente, **MB:** Muy Bueno, **B:** Bueno, **R:** Regular, **M:** Malo.

* Cambio en la calidad de brillo. Ej: B → MB cambió de Bueno a Muy Bueno.

En esta tabla se observa que la mejor diferencia de brillo se obtuvo en una de las pruebas repetidas a una concentración molar tiourea de 0.6, un pH de 0.75 y un tiempo de inmersión de 15 segundos. En contraste con los resultados anteriores, se obtuvo una buena diferencia de brillo a 20 segundos de inmersión para una concentración de tiourea de 0.4 M y un pH de 1. Sin embargo de acuerdo a la escala cuantitativa-cualitativa para probetas de oro (Tabla 4.2) ninguna probeta alcanzó valores de brillo cualitativamente buenos, debido a que el ataque químico superficial de las soluciones sobre el oro de 18 quilates fue muy débil, lo cual es confirmado más adelante en los resultados de espectrofotometría de absorción atómica sobre las soluciones remanentes.

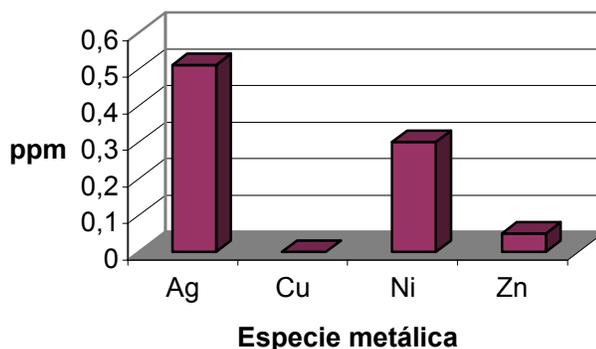
4.6.2 Análisis de la concentración de especies metálicas obtenida en las soluciones remanentes del PPQTU.

La concentración de las especies metálicas presentes en las soluciones remanentes del PPQTU fueron mínimas (>1 ppm) según los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica. La concentraciones de cobre, níquel y zinc estuvieron muy por debajo de la normas de vertimiento del artículo 74, decreto 1594 del Ministerio de Agricultura. Algunas concentraciones de plata sobrepasaron la norma en escasas centésimas.

Para el análisis de estos resultados se escogieron las soluciones remanentes de los experimentos del PPQTU que presentaron las mejores diferencias de brillo sobre las probetas.

Las concentraciones de especies metálicas determinadas por espectrofotometría de absorción atómica de las en las soluciones remanentes del PPQTU, se muestran a continuación.

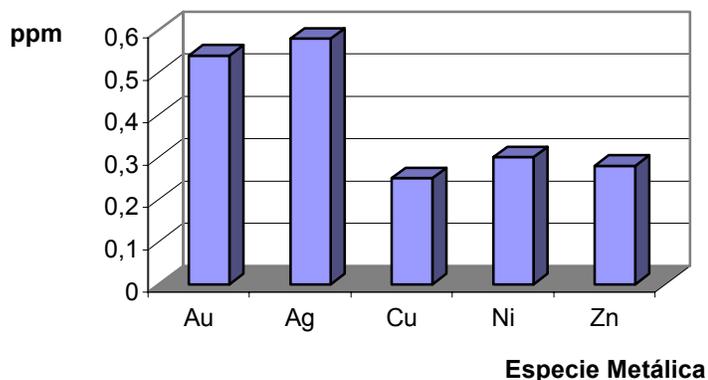
Figura 4.4 Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre plata: TU [0.4 M], pH = 0.5 y t = 20 s.



En la Figura 4.4 se observa que ninguna concentración superó un valor de 0.5 ppm. La plata fue el metal de mayor concentración en la solución, seguido por el níquel y el zinc. No se registró concentración de cobre en la solución. Las

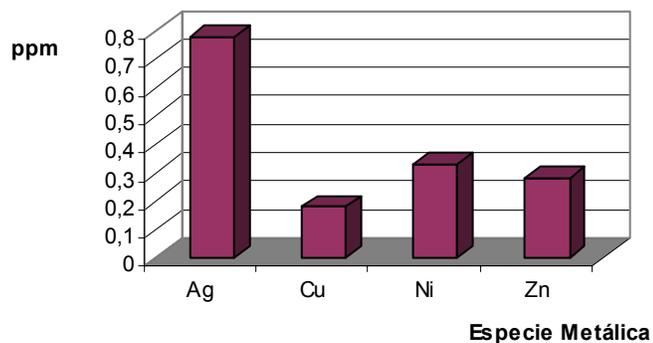
concentraciones de plata y níquel fueron similares a pesar del bajo contenido de este último en la materia prima (plata de 925 milésimas), lo que indica el efecto considerable de la tioúrea sobre los compuestos de estos metales.

Figura 4.5 Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre oro: TU [0.25 M], pH = 0.75 y t = 15 s.



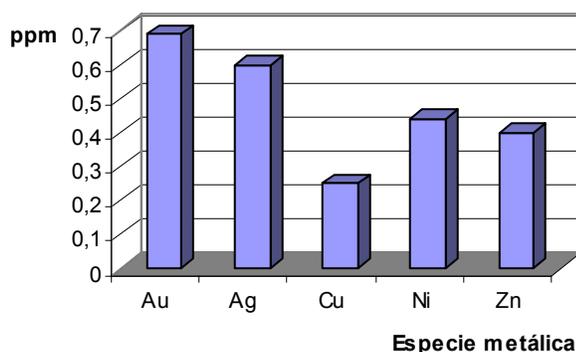
Como se puede observar de esta gráfica, la concentración de plata fue la mayor en la solución, seguida de la concentración de oro. Se aprecia la selectividad de la tioúrea en la remoción de compuestos metálicos de plata, níquel y zinc. La concentración de cobre encontrada fue más baja que las de níquel y zinc a pesar de su alto contenido en la materia prima (oro 18 quilates) con respecto a estos últimos metales.

Figura 4.6 Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre plata: TU [0.6 M], pH = 0.75 y t = 15 s.



En la Figura 4.6 se aprecia que en esta prueba se logró la mayor remoción de plata de todos los experimentos (0.8 ppm). Se lograron valores de concentraciones de níquel y zinc similares, y como en los resultados anteriores también se presentó selectividad de la tioúrea es selectiva sobre estos metales.

Figura 4.7 Concentraciones de especies metálicas en solución remanente del PPQTU sobre oro: TU [0.6 M], pH = 0.75 y t = 15 s.



En esta gráfica se observa que en este experimento se logró la mayor remoción de oro. Se aprecia el efecto del PPQTU sobre la remoción de compuestos metálicos de plata, níquel y zinc, sin embargo, como en los casos anteriores, el cobre no logra ser removido considerablemente, respecto a los demás metales.

De los resultados se puede concluir que el PPQTU es efectivo en el pulimento de piezas de plata, pues se lograron calidades de brillo después del pulimento “muy buenas”. El PPQTU no produce una pérdida de masa significativa en las probetas y esto se ve reflejado en las bajas concentraciones de especies metálicas en las soluciones remanentes.

Durante la experimentación se pudo observar que a mayores tiempos de inmersión (20 segundos) se obtuvieron mayores concentraciones de especies metálicas en solución especialmente de oro, plata y zinc. Sin embargo algunas probetas presentaron ganancia de masa después del proceso para este tiempo de inmersión, debido posiblemente, a la redeposición del Ag_2S (reacción química 2.18), la deposición de azufre y de algunos otros compuestos sulfurados sobre la superficie de las probetas. Uno de los objetivos de este estudio fue reducir la

carga contaminante por especies metálicas generada por el proceso de pulimento químico con cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno (PPQCN), llevado a cabo en los talleres de joyería de Bucaramanga y su área metropolitana. De acuerdo a esto, una forma de determinar la efectividad del PPQTU frente al PPQCN fue la comparación entre las concentraciones de especies metálicas obtenidas en los efluentes de los dos procesos.

4.6.3 Comparación de las concentraciones de especies metálicas presentes en los efluentes del PPQCN con el PPQTU.

Para la comparación del PPQTU con el PPQCN, se realizaron pruebas de pulimento químico con cianuro sobre una probeta de oro y una de plata en el taller de joyería *Alquimia* de Bucaramanga. El pulimento de cada probeta se hizo por separado. Las condiciones de operación aproximadas fueron: 90° C, 10 g/l de NaCN y 1 ml de H₂O₂ comercial. Se analizaron las soluciones residuales de cada pulimento, se registraron y se promediaron las concentraciones de especies metálicas presentes. Los valores de las concentraciones de metales en los efluentes de la experimentación del PPQTU se promediaron y con éstos se hizo la comparación. En la Tabla 4.13 se observan los resultados obtenidos de la medición de esta variable en los dos procesos, la norma de vertimiento para cada metal y el porcentaje de disminución de la contaminación por metales.

Tabla 4.13 Comparación de las concentraciones de especies metálicas presentes en los efluentes del PPQCN con el PPQTU.

Especie metálica	Efluente PPQCN (ppm)	Efluente PPQTU (ppm)	% Disminución de la contaminación	Normas de Vertimiento*
Au	47.12	0.52	98.9	--
Ag	48.22	0.63	98.6	0.5
Cu	126.20	0.17	98.8	3
Ni	4.30	0.34	92.1	2
Zn	5.01	0.25	95	5
Fe	31.66	0.28	99.11	10

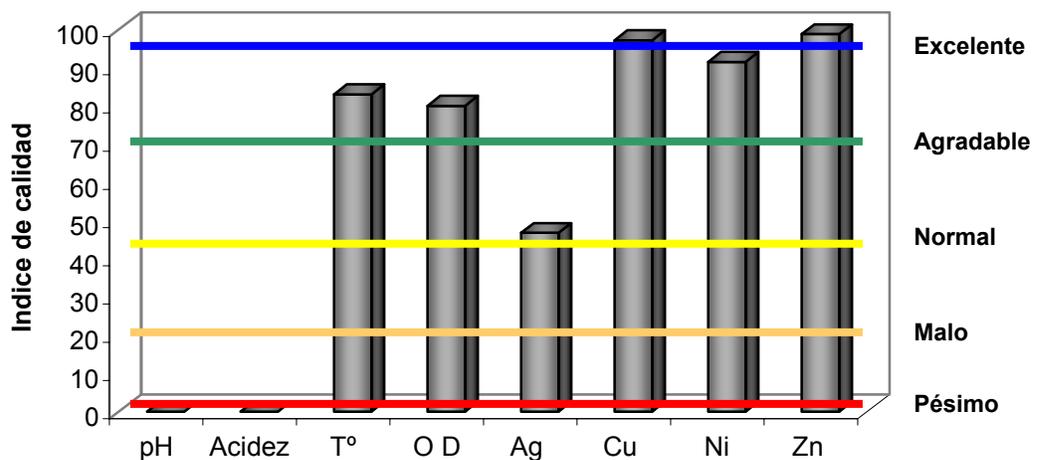
*Normas de vertimiento decreto 1594 artículo 74 del Ministerio de Agricultura.

Como se puede observar en esta tabla, todas las concentraciones obtenidas en los efluentes del PPQCN sobrepasan las normas de vertimiento. De las concentraciones metálicas provenientes del PPQTU sólo la de plata logró sobrepasar la norma en un 26%. Los porcentajes de disminución de la contaminación por metales estuvieron por encima del 90%, lo cual indica la ventaja ambiental del PPQTU sobre el PPQCN. En cuanto al brillo obtenido, el PPQCN produjo sobre las probetas resultados de brillo excelentes (2000 luxes tanto en plata como en oro).

4.6.4 Determinación del Índice de Carga Contaminante (ICC) del PPQTU.

Se realizó un análisis a las soluciones residuales del PPQTU usando una herramienta que permite clasificar la calidad de las variables medidas en los efluentes, llamado Índice de Carga Contaminante ^(3,14). En el Anexo A10 se explica el método y se presentan las ecuaciones necesarias para la determinación del ICC. Para el cálculo del ICC, se evaluaron las soluciones remanentes determinando los valores promedio de pH, acidez, temperatura, concentración de oxígeno disuelto y las concentraciones de especies metálicas (plata, cobre, níquel y zinc).

Figura 4.8. Evaluación de la calidad de las soluciones residuales del PPQTU.



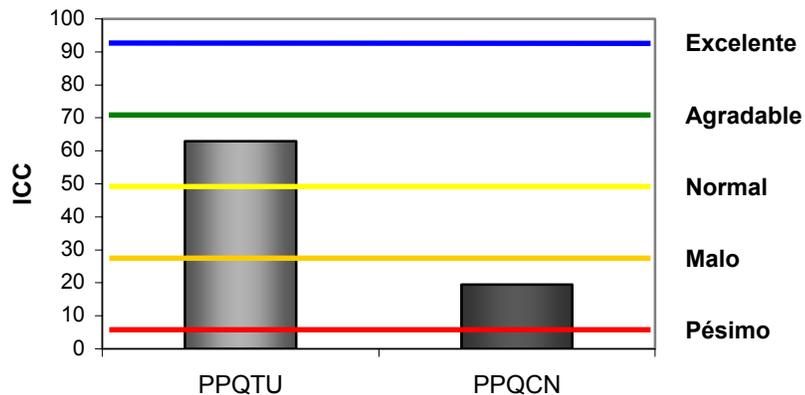
En la figura anterior se observa que la calidad de los efluentes del PPQTU sobrepasa a la calificación de *Bueno* en la mayoría de las variables analizadas. Sin embargo, se obtuvo una calidad *Pésima* en cuanto al pH y a la acidez.

Para analizar los índices de carga contaminante calculados para los efluentes líquidos del PPQTU es necesario tener en cuenta que un ICC implica la máxima carga contaminante observada en la ciudad, y un ICC de 100 representa el estado ideal, es decir, no tendría incidencia contaminante.

4.6.5 Comparación del ICC para el PPQTU con el ICC del PPQCN tradicional.

Una vez calculado el ICC del PPQTU, se comparó el resultado con el ICC promedio obtenido de la evaluación de los efluentes del PPQCN tradicional de los talleres de joyería de Bucaramanga. A continuación se muestra la gráfica comparativa de los dos procesos evaluados según el ICC obtenido.

Figura 4.9 Gráfica comparativa entre el PPQTU y el PPQCN según el ICC.



El valor de ICC calculado para el PPQTU fue de 62.84, mientras que para el PPQCN fue de 19.42. Lo que indica una gran ventaja ambiental del PPQTU sobre el proceso tradicional.

4.6.5 Análisis estadístico de los resultados.

La evaluación de los resultados del diseño de experimentos se realizó con la ayuda de un software estadístico, con el cual es posible la identificación del efecto de las variables independientes y de sus interacciones sobre la variable respuesta.

Para el análisis estadístico del PPQTU se escogieron como variables independientes la concentración de tioréa, el pH y el tiempo de inmersión. De acuerdo a los resultados de los ensayos preliminares se demostró que la remoción de especies metálicas de las probetas fue muy baja; por lo tanto se escogió el brillo como la variable respuesta a analizar con el programa. Se realizaron cuatro diseños estadísticos, dos para probetas de plata y dos para probetas de oro según los rangos de las variables de las Tablas 3.3 y 3.4.

Los resultados globales obtenidos del análisis del PPQTU con el software estadístico fueron los siguientes:

- El tiempo de inmersión fue la variable de mayor efecto sobre el PPQTU sobre las probetas de plata, seguido de la concentración de tioréa. El pH no tuvo influencia significativa sobre el proceso.
- A pesar de que no se obtuvieron muy buenos resultados de brillo sobre las probetas de oro, la concentración de tioréa fue la variable de mayor influencia en el proceso.

El análisis detallado de estos resultados se presenta en el Anexo 11.

5. CONCLUSIONES

1. El equipo medidor de brillo diseñado y construido para la investigación cumplió con el objetivo de evaluar cuantitativamente la variable brillo, a partir de determinaciones subjetivas.
2. El PQPTU produce un brillo *Muy Bueno* sobre las probetas de plata a concentraciones de tioréa entre 0.4 y 0.6 M, tiempos de inmersión de 10 a 15 segundos y pHs entre 0.5 y 0.75. El tiempo de inmersión de 20 segundos resultó excesivo para el pulimento químico de las probetas de plata, debido a que se depositaron sobre la superficie algunos compuestos azufrados presentes en la solución después de realizado el pulimento. Este fenómeno se ve reflejado en el aumento de masa y en la disminución de brillo de algunas probetas.
3. El brillo obtenido sobre las probetas de oro no superó la calidad de *Regular* en ningún experimento. Por lo tanto se demuestra la selectividad de la tioréa para la remoción de compuestos metálicos de plata (especialmente el Ag_2S) sobre la superficie de las probetas.
4. De acuerdo al Índice de Carga Contaminante (ICC) calculado, el PPQTU se clasifica entre *Normal* y *Agradable*, lo que indica que es un proceso menos contaminante frente al PPQCN cuyo ICC lo clasifica como *Malo*, según estudios realizados anteriormente. Sin embargo el PPQTU, presenta una calidad *Pésima* respecto a la acidez de los efluentes, lo que hace necesario un tratamiento previo al vertido para mejorar el efluente.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda el estudio del proceso de pulimento electroquímico sobre oro y plata a partir de soluciones de tioréa, con el fin de encontrar las condiciones que mejoren los resultados de brillo y se asemejen a los obtenidos con el PPQCN, especialmente en probetas de oro.

BIBLIOGRAFÍA

1. ACEVEDO I. y VARGAS M. Factores socioeconómicos y competitividad del sector joyero en Bucaramanga y su área metropolitana. Universidad Industrial de Santander, 2003.
2. ALFONZO G. y FABREGAS L. Oxidación en autoclave y tioureación de concentrados de colas auro-argentíferas de la mina Reina de Oro (Vetas – Santander). Universidad Industrial de Santander, 1991.
3. ARCILA, D. Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de pulimento químico de oro y plata en talleres de joyería de Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander, 2003.
4. ARCINIEGAS, R. y GUALDRÓN M. Lixiviación de minerales auríferos con tiourea. Universidad Industrial de Santander, 1986.
5. ARDIWALAGA, S. Effects of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system. Minerals Engineering, 1999, Vol. 12. No 6 p. 645-653.
6. CICADS 49. Concise international chemical assesment document 49 (Thiourea), 2003.
7. DOMIC M. y ESTEBAN M., 2001 Hidrometalúrgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Chile., p.187-222.

8. FLOREZ, A y MUÑOZ A. Estandarización del proceso de pulimento químico de piezas de joyería con cianuro de sodio y peróxido de hidrógeno. Universidad Industrial de Santander, 2004.
9. GASPAR V., MEJEROVICH A.S., MERETUKOV M.A., SCHMIEDL J. Practical application of potential-pH diagrams for $\text{Au-CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ag-CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution. Hydrometallurgy, 1994, vol 34 p. 369-381.
10. GROENEWALD, T. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. Hydrometallurgy, 1976, vol 1, p. 277-290.
11. HIGUERA, O. Estudio fundamental del proceso de pulimento químico de piezas de joyería. Universidad Industrial de Santander.2004.
12. JUAREZ C.M and DUTRA A.J.B. Gold electrowinning from thiourea solutions. Minerals Engineering, 2000, vol 13 No. 10-11 p. 1083-1096.
13. LACOSTE – BOUCHET, P; DESHÊNES, G. and GHALI, E. Thiourea leaching of a copper – gold ore using statistical design. Hydrometallurgy, 1996, vol 47, p. 189-203.
14. MINDIOLA, M y GUERRERO, E. 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. Universidad Industrial de Santander, 2003.
15. NADAL M. and THOMPSON E. NIST Reference Goniophotometer for Specular Gloss Measurements. National Institute of Standards and Technology, 2001, vol 73, No. 017, p. 73-80.

16. ORDÓÑEZ, C y REYES, P. Estudio teórico práctico del proceso de pulimento químico de oro de 18 quilates y plata de 925 milésimas con soluciones de tiourea. VII Seminario Internacional del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. Bucaramanga 2004.
17. RODRIGUEZ, C. Tratamiento de las arenas de cianuración del botadero de la mina Reina de Oro por un proceso de biooxidación – tioureación. Universidad Industrial de Santander, 1988.
18. SCOTT D. El Deterioro de aleaciones de oro y algunos aspectos sobre su conservación. Biblioteca virtual del Banco de la República. Boletín del Museo del Oro N° 28,1990.
19. Standard Tests Methods for Measurement of Gloss of High-Gloss by Goniophotometry. ASTM, Designation: E 430 – 97.
20. Standard Test Method for Specular Gloss. ASTM, Designation: D 523 – 89.
21. Survey of chemicals substances in consumer products. Cleaning materials and polishes for metal. Survey N° 16. 2002.
22. WHARTON G., LANSING S., and GINELL W. A comparative study of silver cleaning abrasives. Journal of the American Society of Conservation (JAIC) 1990, vol 29, N° 1, art 2, p. 13 - 31.
23. <http://www.qualitest-inc.com/glossmeter.html>.

ANEXOS

Anexo A1. Patrón estimado de uso global de la tiourea ⁽⁶⁾.

Tabla A1. Uso industrial de la tiourea a nivel mundial.

1 USO	Participación en el mercado (%)
2 Uso Directo	
Lixiviación de menas (extracción de oro y plata a partir de minerales)	25
Agente auxiliar (papel)	16
Catalizador de isomerización (conversión de ácido maleico a ácido fumárico)	12
Aditivo (explosivos)	4
Refinación de metales (cobre)	1.5
Limpieza de metales (incluyendo pulimento de plata)	1
Otros (auxiliar de perforación en la industria del petróleo, fertilizantes)	1
2.1 Procesamiento	
Producción de dióxido de Tiourea	27.5
Modificación de resinas	4
Producción y modificación de suplementos textiles y de tintes	4
Intermedios químicos varios	4

Anexo A2. Datos termodinámicos y reacciones electroquímicas de interés para la construcción de los diagramas Eh – pH ⁽⁹⁾.

A continuación se muestran los datos termodinámicos (Tabla A2) y las reacciones electroquímicas de interés (Tabla A3) para la construcción de los diagramas Eh – pH para los sistemas Au-CS(NH₂)₂-H₂O y Ag-CS(NH₂)₂-H₂O mostrados en la sección 2.7.6.

Tabla A2. Datos termodinámicos de los compuestos a 298 K.

Formula	State	G ⁰ kJ/mol	Formula	State	G ⁰ kJ/mol
Au	s.	0	AgO	s.	10.878
Au ₂ O ₃	s.	163.176	Ag ₂ O ₃	s.	87.027
AuO ₂	s.	200.832	Ag(OH)	s.	-92.048
AuO ₃ ³⁻	aq.	-51.882	Ag(OH) ₂ ⁻	aq.	-260.245
Au ⁺	aq.	178.657	Ag ₂ O ₂	s.	27.614
Au ³⁺	aq.	433.462	Ag ₂ S	s.	-40.460
Au(OH) ₄ ⁺	aq.	-488.273	Ag(HS) ₂ ⁻	aq.	-4.184
Au(OH) ₃ ²⁻	aq.	-649.359	Ag(HS)	aq.	8.786
Au(OH) ₃	s.	-317.022	Ag[CS(NH ₂) ₂] ₃ ⁺	aq.	-112.550
Au(OH)	s.	89.956	H ₂ O	aq.	-237.233
Au(OH) ₂ ⁻	aq.	-276.144	CS(NH ₂) ₂	aq.	-38.242
Au ₂ S	s.	29.037	C ₂ S ₂ N ₄ H ₈ ²⁺	aq.	4.561
AuS ⁻	aq.	46.024	C ₂ S ₂ N ₄ H ₆	aq.	52.802
Au[CS(NH ₂) ₂] ₂ ⁺	aq.	-39.371	H ₂ S	aq.	-27.907
Ag	s.	0	HS ⁻	aq.	12.008
Ag ⁺	aq.	79.986	S ²⁻	aq.	85.898
Ag ²⁺	aq.	269.031	CO ₂	aq.	-386.225
Ag ₂ O	s.	-11.213	NH ₃	aq.	-26.652

Tabla A3. Reacciones electroquímicas de interés con sus respectivas energías libres de Gibbs.

Reaction	G^0 kJ/mol
$\text{Au} + \text{HS}^- = \text{AuS}^- + \text{H}^+ + \text{e}$	34.016
$\text{Au} + \text{S}^{2-} = \text{AuS}^- + \text{e}$	-39.874
$\text{Au}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	76.149
$\text{Au}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	-65.982
$4\text{Au}(\text{OH})_4^- + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6 + 14\text{H}^+ = 2\text{Au}_2\text{S} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} - 10\text{e}$	-441.872
$2\text{Au}(\text{OH})_4^- + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6 + 6\text{H}^+ = 2\text{AuS}^- + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}$	-406.099
$2\text{Au}(\text{OH})_3^- + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6 + 8\text{H}^+ = 2\text{AuS}^- + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}$	-482.248
$\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-38.786
$4\text{Au}^{3+} + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Au}_2\text{S} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ - 10\text{e}$	-402.626
$4\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 8\text{H}^+ = 2\text{Au}_2\text{S} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} - 10\text{e}$	-363.841
$2\text{Au}_2\text{S} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 3\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 4\text{H}^+ = 4\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+ + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}$	-74.768
$\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = \text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+ + \text{e}$	37.112
$2\text{Au} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Au}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	51.087
$\text{Au} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AuS}^- + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}$	119.202
$2\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Au}_2\text{S} + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}^+$	13.976
$\text{Au}_2\text{S} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AuS}^- + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}^+$	68.074
$2\text{Au}_2\text{S} + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{AuS}^- + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ - 2\text{e}$	35.773
$2\text{Ag} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	16.359
$\text{Ag} + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = \text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+ + \text{e}$	2.176
$\text{Ag}_2\text{S} + 5\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-14.184
$2\text{Ag} + \text{HS}^- = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e}$	-26.234
$2\text{Ag} + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}$	-63.178
$2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}$	322.377
$4\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + 4\text{H}^+ - 2\text{e}$	-80.877
$2\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 8\text{H}^+ = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}$	-403.254
$2\text{Ag}_2\text{S} + 5\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 2\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + 4\text{H}^+ = 4\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+ + 4\text{H}_2\text{O} - 10\text{e}$	-115.478
$2\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6^{2+} + 10\text{H}^+ = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}$	-415.304

Anexo A3. Pruebas sobre la biodegradabilidad de la tioúrea ⁽⁶⁾.

Estas pruebas se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas según los procedimientos estándar internacionales.

Tabla A4. Eliminación de la tioúrea mediante pruebas de biodegradación estándar bajo condiciones aeróbicas.

Prueba	Tioúrea (mg / litro)	Adaptación (días)	Duración de la prueba (días)	% Remoción
Pruebas en biodegradación disponible				
OECD 301C (modificada) ^a	10/30	No	34	No hay biodegradación
OECD 301C	30	No	14	2.6
Pruebas en biodegradación inherente				
Prueba GSF	0.05	No	5	17
OECD 302 ^a	20 mg carbón / l	25 + 39	-----	0
OECD 302 ^a	20 mg carbón / l	11	26 – 28 ^b	45
OECD 302 ^a	20 mg carbón/l	<13	13 – 29 ^b	80
OECD 302 ^a	20 mg carbón/l	43	43/69/84 ^b	93
OECD 302 ^a	20	5	24	97

^a Fuente adicional de Nitrógeno y Carbón

^b Fecha de medida

En los dos estudios realizados en biodegradabilidad disponible, no se observó mineralización de tioúrea. Por otro lado se reportó una remoción de más del 97% en biodegradación inherente, en la cual el inóculo fue adaptado muy lentamente al incrementar las concentraciones de tioúrea antes de la incubación.

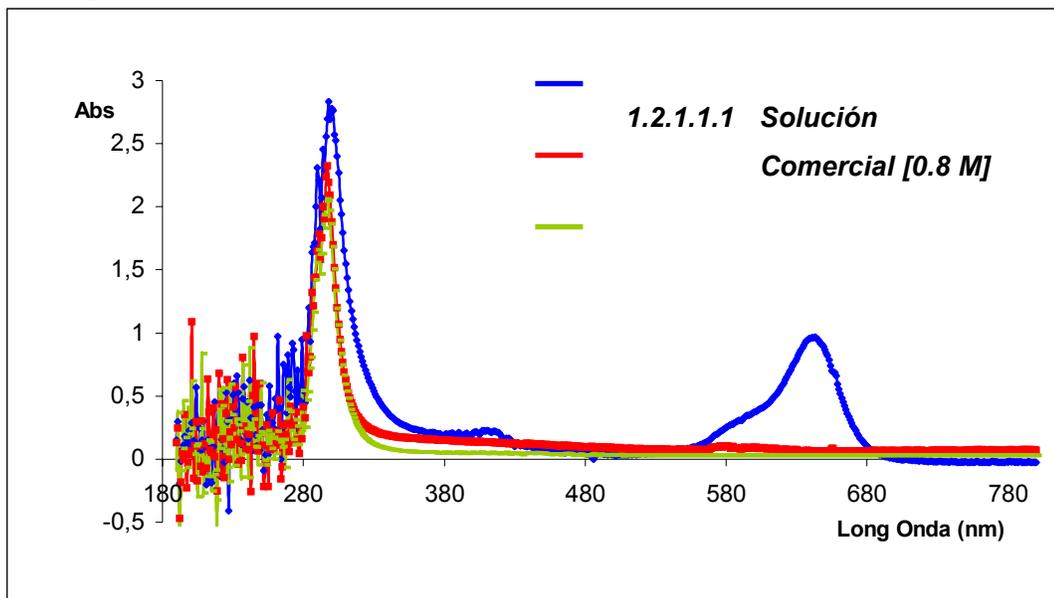
Anexo A4. Soluciones comerciales para la limpieza química de piezas de plata ⁽²⁰⁾.

Tabla A5. Ingredientes de algunas soluciones comerciales a base de tioúrea.

Nombre producto	Ingredientes en empaquetamiento	Función ingredientes	Ingredientes de acuerdo a la hoja de datos
Sterling sølvrens	Tioúrea	Inhibidor	Tioúrea: 1-5%
Hagerty Silver Clean, 500 ml	Tioúrea: 1-7%	Inhibidor	No hay información
	Tensoactivo no iónico <5%	Surfactante	
	Fosfatos <5%	Ajuste pH	
Hagerty Silver Clean, 150 ml	Tioúrea: 1-7%	Inhibidor	No hay información
	Tensoactivo no iónico <5%	Surfactante	
	Fosfatos <5%	Ajuste de pH	
Connoisseurs Silver Jewellery Cleaner	Tioúrea 7%	Inhibidor	No hay información
	Ácido Sulfúrico	Ajuste de pH	

Anexo A5. Espectros UV-VIS.

Figura A1. Espectro UV-VIS para diferentes soluciones de tioúrea.



En la Figura A1 se muestra el espectro UV-VIS para tres diferentes soluciones de tioúrea:

- Solución limpiadora de joyas comercial marca Blue Point[®].
- Solución de tioúrea analítica 0.6 M.
- Solución de tioúrea analítica 0.6 M acidulada con H₂SO₄.

En el gráfico se observa la aparición de un pico en las tres soluciones para una longitud de onda de 300 nm. Este pico indica la presencia de tioúrea en las tres soluciones. El espectro de la solución comercial presentó un pico en 645 nm debido a su coloración (azul celeste) en contraste con los espectros de las soluciones analíticas incoloras.

Anexo A6. Determinación de la composición química de la fracción volátil en la solución comercial a base de tioúrea.

La solución comercial a base de tioúrea marca Blue Point[®] se sometió a un análisis de extracción – concentración de los compuestos de su fracción volátil usando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME)*, con monitoreo en fase vapor (headspace). Este análisis se llevo cabo en el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander con la colaboración de la profesora Elena Stachenko.

Según los resultados obtenidos de esta prueba, en la solución existe la presencia de compuestos orgánicos característicos del aceite de pino.

A continuación se presentan los resultados de este análisis.

*PAWLISZYN JANUSZ, Solid Phase Microextraction. Theory and Practice. Wiley-VCH, Inc. N.Y. 1997.

RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN VOLÁTIL DE UNA MUESTRA LÍQUIDA DE TIOUREA

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: PAOLA J. REYES y CARLOS M. ORDOÑEZ

NOMBRE DE LA(S) MUESTRA(S): "Solución comercial limpiadora de joyas"

ANÁLISIS SOLICITADO(S): Determinación por HRGC-MSD de la composición
química de la fracción volátil

FECHA: Agosto 11 del 2004

N° DE SERVICIO(S): 981278

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

La extracción – concentración de los compuestos de la fracción volátil se llevó a cabo usando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME)¹, con monitoreo en fase vapor (*headspace*). La separación y la identificación de las sustancias aisladas se realizaron por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (HRGC-MSD), operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencias (*full scan*).

¹ PAWLISZYN JANUSZ, Solid Phase Microextraction, Theory and Practice, Wiley-VCH, Inc. N.Y., 1997.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y MATERIALES

- ⇒ *Septum headspace* – PTFE/BYTL (*Agilent Technol., Part N° 9301-0976*);
- ⇒ Viales estándar para *headspace* de 20 mL (*Agilent Technol., Part N° 5182-0837*);
- ⇒ Fibra de sílice fundida recubierta con poli(acrilato) (PA) de 85 µm de espesor (*Supelco*);
- ⇒ Dispositivo para SPME (*Supelco*);
- ⇒ Plancha de agitación – calentamiento *Thermalyne Nuova II* (*Supelco*);
- ⇒ Barra magnética pequeña (*Fisher Scientific, 10 X 1 mm*);
- ⇒ Balanza de precisión (*Sartorius Basic, 300 ± 0,001 g*).

3.2 MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA EN EL MODO *HEADSPACE*

La muestra de extracto vegetal acuoso (10 mL) se transfirió a un vial estándar para *headspace* (20 mL), el cual se selló herméticamente con un *septum* de butilo, recubierto con Teflón y agrafé metálico. Posteriormente, el recipiente se colocó en un baño de agua a 60°C. Una fibra de sílice fundida recubierta con poli(acrilato) de 85 µm de espesor (PA-85 µm), se expuso a los vapores de la muestra durante 60 minutos. La desorción de los analitos de la fibra se realizó luego en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases, a una temperatura de 250°C durante 5 minutos.

La identificación de las sustancias aisladas se realizó con base en sus espectros de masas, comparándolos con los de las bases de datos (Wiley 138 y NBS 75K) del equipo HRGC-MSD.

3.3 PARÁMETROS ANALÍTICOS

HRGC-MSD Modelo: HP 5890A Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA)

acoplado a un detector selectivo de masas (HP 5972)

Horno Temperatura inicial: 50°C tiempo inicial: 10 min
a 5 °C/min hasta 250.°C durante 30 min

Columna Longitud (m) 60 d.i (mm): 0.25
Fase: 5%fenil-poli(dimetilsiloxano) Espesor(μm): 0.25
Velocidad del gas de arrastre: 1 mL/min (70 °C)
Presión de entrada de columna: 200 kPa

Inyector Manual: X Automático: ----
Split: ----- Splitless: X (2 min) Relación split: -----
Temperatura (° C): 250

Gases Carrier: Helio (99.995%)

Analizador Emisión (mA): 35 Ion Focus (V): 90
Repeller (V): 25.03 Ent. Lens (V): 32.63
Energía de e⁻ (eV): 70 Multiplicador (V): 1729
Vel. de barrido (scan/seg): 2.11 Filamento off (min): 1
Rango de masas (u.m.a.s): 40-450

Fte Iones Temperatura (° C): 176 Presión (torr): 5.6 x 10⁻⁵ (N₂)
Línea de transferencia (° C): 285

Modo Full scan: X SIM: ----

4. RESULTADOS

Los componentes aislados de la fase vapor (*headspace*) de la muestra líquida de tiourea se identificaron con base en sus espectros de masas. En la **Tabla 1**, se reportan la identificación y la cantidad relativa (%) de los componentes mayoritarios presentes en el *headspace* de la muestra bajo estudio. Se usó la técnica HRGC-MSD, donde el detector de masas operó en el modo de barrido completo de radiofrecuencias (*full scan*).

Tabla 1. Identificación por HRGC-MSD y cantidad relativa (%) de componentes mayoritarios presentes en el *headspace* de la muestra líquida de tiourea.

t_R , min	Compuesto	Cantidad relativa, %
14.31	β -Fencheno	0.1
14.71	Canfeno	0.2
15.58	Isocanfano	0.1
15.87	<i>trans-p</i> -Mentano	2.3
16.38	<i>cis-p</i> -Mentano	0.1
16.99	β -Píneo	0.1
17.28	<i>iso</i> -cineól	7.4
17.88	α + p -Cimeno	16.6
18.12	Eucaliptol	9.2
18.90	γ -Terpineno	4.9
19.29	p -Menta-3,8-dieno	0.1
19.83	α -Terpinoleno	1.5
20.03	Alilmetilbenceno	4.1
20.61	p -Mentatrieno	0.6
21.26	<i>exo</i> + <i>endo</i> -Fenchol	11.0
21.77	Terpinen-1-ol	6.6
22.18	Alcanfor	2.4
22.57	Pinocanfona	0.1
23.10	Borneol	5.4
23.25	Terpinen-4-ol + p -Metilacetofenona	2.3
23.54	p -Cimen-8-ol	0.7

Continuación **Tabla 1**

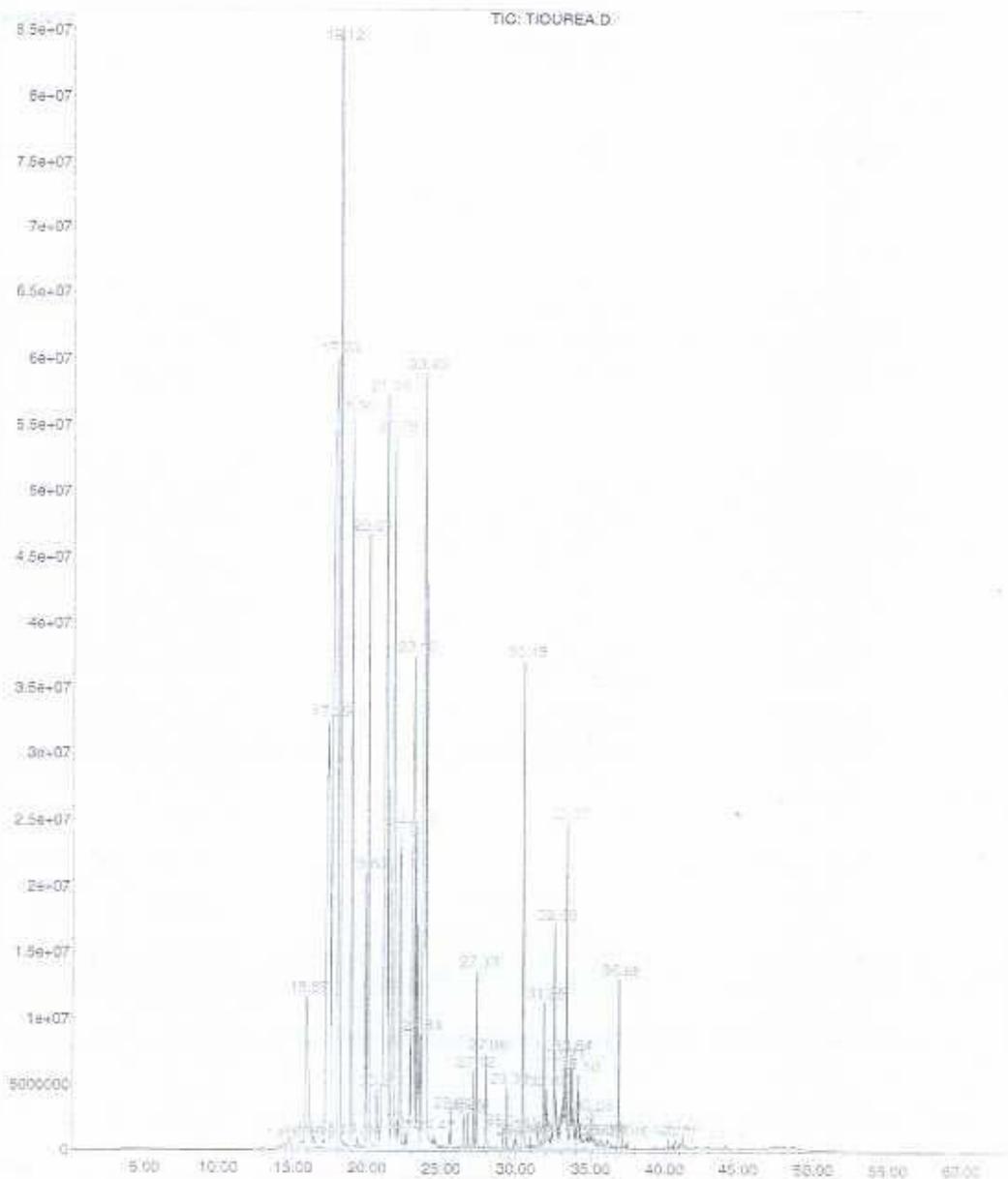
t_{Rr} min	Compuesto	Cantidad relativa, %
23.83	β -Terpineol	11.0
24.47	Mirtanol + Metiléter carvacrol	0.2
25.64	Carvenona*	0.2
26.49	Timol	0.2
26.78	Carvacrol	0.2
27.12	Metilnonenona*	0.3
27.33	Alquenal ciclohexano + Dialdehído, C ₁₂	0.8
27.96	Hidrato de terpeno*	0.5
29.13	Ciclosativeno*	0.1
29.38	Longiciclono*	0.2
30.00	Isolongifoleno*	0.1
30.45	Junipeno*	1.9
30.99	Alquilbenceno	0.1
31.50	α -Himachaleno*	0.1
31.85- 35.06	Alcoxi benceno*	7.3
35.69	Carbonato de alquilfenilo	0.1
36.13	Ftalato de diisobutilo	0.1
36.88	N,N-Difenilúrea*	0.7
41.19	Alquilbenceno	0.2

* Identificado tentativamente.

Como se observa en la **Tabla 1**, los compuestos identificados correspondieron en su gran mayoría a monoterpenos, sesquiterpenos y sus análogos oxigenados, siendo los componentes principales el α - + p -cimeno (17%), *exo*- + *endo*-fenchol (11%), β -terpineol (11%), eucaliptol (9%), *iso*-cineol (7%), terpinen-1-ol (7%), γ -terpineno (5%), borneol (5%), alimetilbenceno (4%), alcanfor (2%), terpinen-4-ol + *p*-metilacetofenona (2%), *trans-p*-mentano (2%) y junipeno (2%).

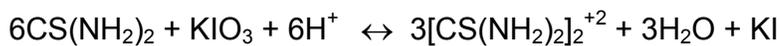
En el **Anexo**, se encuentran la corriente iónica total reconstruida (cromatograma) de la fracción volátil de la muestra líquida de tiúrea analizada por HS-SPME (PA-85 μ m)/HRGC-MSD (*full scan*), junto con su identificación.

File : D:\DATOSGC\0604\290604\TICUREA.D
 Operator : Elena B. Stabenko - UIB
 Acquired : 29 Jun 2004 16:18 using AcqMethod HIDRGC8P
 Instrument : GC/MS Ins
 Sample Name: Muestra de tiourea
 Misc Info : MS-SPME(PA-85um), 1µL, T:60C, t:1h
 Vial Number: 1



Anexo A7. Determinación de la concentración de Tioúrea en solución ⁽⁵⁾.

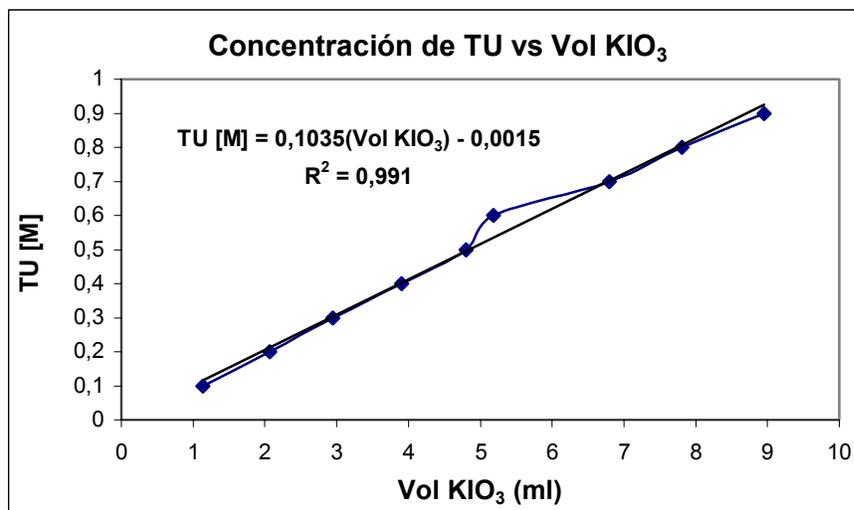
La determinación de la concentración de Tioúrea en disolución se realizó de acuerdo al método de titulación volumétrica con Yodato de Potasio (KIO_3 0.1N) como agente titulante en presencia de almidón como indicador. Se realizó una curva de concentración de tioúrea vs volumen de titulante mediante el siguiente procedimiento: 5ml de solución de tioúrea + 50ml de H_3PO_4 (1N) + 5ml de solución de almidón al 1% (indicador). El color violeta del complejo almidón-yoduro indica el punto final de la titulación. La reacción química se muestra a continuación,



Para la elaboración de la curva de titulación se prepararon soluciones de tioúrea de 0.1 a 0.8 M, se titularon con KIO_3 y se registró el volumen gastado.

La relación entre el volumen de KIO_3 gastado en mililitros(x) y la concentración molar de tioúrea (y) se presenta en la siguiente gráfica así como su respectiva ecuación de titulación:

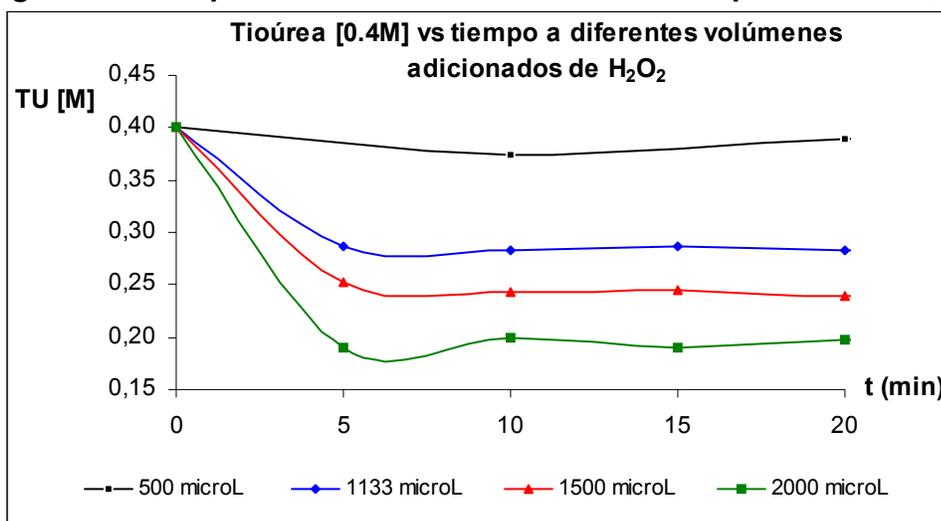
Figura A2. Gráfica de Titulación TU [M] vs. KIO_3 (ml).



Anexo A8. Estudio del comportamiento de la tioúrea frente al H₂O₂.

En la evaluación del comportamiento de la tioúrea (TU) respecto al H₂O₂, se utilizó una solución de tioúrea analítica de concentración 0.4 M y se hizo reaccionar con varios volúmenes de H₂O₂ analítico al 35%. La descripción de esta experimentación se presenta en la sección 3.7.2 del capítulo anterior.

Figura A.3 Comportamiento de la Tioúrea en el tiempo frente al H₂O₂.



En esta figura se observa que la concentración de TU disminuye significativamente los primeros 5 minutos de reacción; siendo muy drástico este comportamiento en la medida que se ha incrementado el volumen. En el experimento realizado adicionando 500 µl de agente oxidante, la concentración de TU es aproximadamente constante.

La disminución de la concentración de TU respecto al volumen de oxidante adicionado, se debe a la formación de compuestos como: Cianamida, ácido sulfhídrico y azufre elemental (ver reacciones químicas 2.16 y 2.17); aunque analíticamente no se comprobó, dentro de la experimentación se observó que la disolución de TU presentó turbidez y posteriormente, al cabo de 120 minutos apareció un precipitado amarillo con olor característico a azufre (Figura A4).

Figura A4. Fotografía de la solución de TU con H₂O₂.



Anexo A9. Determinación de la acidez en ppm de CaCO₃ de las soluciones remanentes del PPQTU.

La determinación de la acidez de las soluciones residuales del PPQTU se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Se preparó una solución una solución 0.1 M de NaOH analítico, la cual se estandarizó con H₂SO₄ analítico.
- Se tomaron alícuotas de las soluciones remanentes de 1 ml y se aforaron en balones de 100 ml.
- Las soluciones se titularon con la solución de NaOH, empleando fenolftaleína como indicador. Se registraron los volúmenes gastados de la solución titulante.
- Se calculó la acidez en unidades de ppm de CaCO₃ de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$ppmCaCO_3 = \frac{f * [NaOH] * V_{NaOH}}{V_{alícuota}} \quad (\text{Ec. 2})$$

En donde:

ppm CaCO₃ = medida de acidez

f : factor de conversión = 50000

[NaOH] = Concentración molar de NaOH

$$V_{\text{aliquota}} = 1 \text{ ml}$$

Como resultado se obtuvo una acidez promedio de todas las soluciones de 20000 ppm de CaCO_3

Anexo A10. Determinación del Índice de Carga Contaminante (ICC)^(3,14) de las soluciones residuales del PPQTU.

El Índice de Carga Contaminante es una herramienta que permita valorar aproximadamente la contaminación generada por los efluentes líquidos y reúne las diferentes variables fisicoquímicas del proceso.

En la construcción de un índice de calidad se requiere de una calificación tanto cualitativa como cuantitativa para el vertido, la cual para el caso en estudio se definió como se indica en la Tabla A6.

Tabla A6. Descriptores de calidad para los ICC.

VALORACION	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

Para cada una de las variables de estudio se elabora una escala de calificación

que se denominó estándar, a partir de esta se genera una tabla de calificación con las diferentes variables de estudio, dando un rango de calificación de 0 a 100, y partiendo de tres puntos que son, el valor de emisión ideal que sería el 100% de calidad, el valor normal tomado del máximo permisible que sería el 50%, y el valor de la variable cuando excede 50 veces el máximo permisible que daría un porcentaje de calidad del 0%.

Para la construcción de la escala del rango superior de cada variable, se tomó como base para los espaciamientos las siguientes consideraciones:

- Impropio: 2 veces por encima de la norma.
- Desagradable: 5 veces por encima de la norma.
- Malo: 10 veces por encima de la norma.
- Muy malo: 20 veces por encima de la norma.
- Pésimo: 50 veces por encima de la norma.

Para el diseño del ICC, la escala de calificación se asume como la valoración de la calidad de la variable en el efluente y se le denomina parámetro de calidad 'Q'. A continuación se presenta la Tabla A7 la cual contiene las ecuaciones para los rangos superior e inferior, correspondientes a la escala de calificación para cada variable de estudio.

Tabla A7. Ecuaciones para los rangos de calificación estándar de cada variable.

Variable	Ecuación de rango superior	Ecuación de rango inferior
pH	$Q = -10,685(\text{pH}) + 148,77$	$Q_{\text{pH}} = 10 \text{ pH} - 10$
Acidez (AC) _{ppm CaCO₃}	$Q_{\text{AC}} = -1,0017\text{AC} + 49,342$	$Q_{\text{AC}} = 0$
Temperatura T (°C)	$Q_{\text{T}} = 27,318 \text{ Ln}(T) - 4,9556$	$Q_{\text{T}} = -5,3425T + 209,45$
Oxígeno disuelto (OX) _{ppm}	$Q_{\text{OX}} = 10 * \text{OX}$	$Q_{\text{OX}} = 10 * \text{OX} + 50$
Plata (Ag) _{ppm}	$Q_{\text{Ag}} = -12,861\text{Ln}(\text{Ag}) + 40,763$	$Q_{\text{Ag}} = -100\text{Ag} + 100$
Cobre (Cu) _{ppm}	$Q_{\text{Cu}} = -12,861\text{Ln}(\text{Cu}) + 63,806$	$Q_{\text{Cu}} = -16,667\text{Cu} + 100$
Zinc (Zn) _{ppm}	$Q_{\text{Zn}} = -12,861\text{Ln}(\text{Zn}) + 79,29$	$Q_{\text{Zn}} = -5\text{Zn} + 100$
Níquel (Ni) _{ppm}	$Q_{\text{Ni}} = -7,996\text{Ln}(\text{Ni}) + 56,54$	$Q_{\text{Ni}} = -25\text{Ni} + 100$

A continuación se presentan en la Tabla A8 los resultados de la caracterización de las soluciones residuales del PPQTU y la calidad de estas variables, según las ecuaciones seleccionadas de acuerdo a la comparación entre los valores obtenidos y las normas de vertimiento.

Tabla A8. Determinación de la calidad de los valores de las variables en las soluciones residuales del PPQTU.

Variable	Valor	Norma	Ecuación Utilizada	Calidad (Q)
pH	0.75	5 – 9	$Q_{\text{pH}} = 10*(\text{pH}) - 10$	0
AC	20000	0	$Q_{\text{AC}} = -1,0017*(\text{AC}) + 49,342$	0
T	25	< 40	$Q_{\text{T}} = -5,3425*(T) + 209,45$	76
OX	3	5	$Q_{\text{OX}} = 10*(\text{OX}) + 50$	80
Ag	0.63	0.5	$Q_{\text{Ag}} = -12,861\text{Ln}(\text{Ag}) + 40,763$	47
Cu	0.17	3	$Q_{\text{Cu}} = -16,667*(\text{Cu}) + 100$	98
Zn	0.25	10	$Q_{\text{Zn}} = -5*(\text{Zn}) + 100$	99
Ni	0.34	2	$Q_{\text{Ni}} = -25*(\text{Ni}) + 100$	92

Es de anotar que cada una de las variables en estudio tienen un valor incidente diferente en la carga contaminante de los efluentes del proceso del PPQTU, por consiguiente para el diseño del ICC este efecto debe tenerse en cuenta, por lo tanto se optó por:

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

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (\text{Ec. 3})$$

Sabiendo que:

w_i : Pesos de importancia para cada grupo

n : Número de grupos de importancia.

Para el presente trabajo se definen ocho grupos. El valor asignado a w_i se estimó dependiendo de la incidencia de las variables en el poder contaminante de los vertimientos del PPQTU.

Tabla A9. 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	0.25
II	Temperatura	0.1
III	Oxígeno Disuelto	0.1
IV	Metales Tóxicos (Cu,Pb,Ag)	0.25
V	Metales Medianamente Tóxicos (Ni)	0.15
VI	Metales Ligeramente Tóxicos (Al, Zn, Fe ,Au ,Na)	0.15

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

$$ICC = \sum_{i=1}^n w_i \overline{Q}_{ij} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

\overline{Q}_i : Calidad promedio del parámetro (0-100)

w_i : peso asignado a cada grupo

n : número total de grupos

j : Grupo de importancia

Para analizar los índices de carga contaminante calculados para los efluentes líquidos del PPQTU es necesario tener en cuenta que un ICC de 0 implica la máxima carga contaminante observada en la ciudad, y un ICC de 100 representa el estado ideal, es decir, no tendría incidencia contaminante.

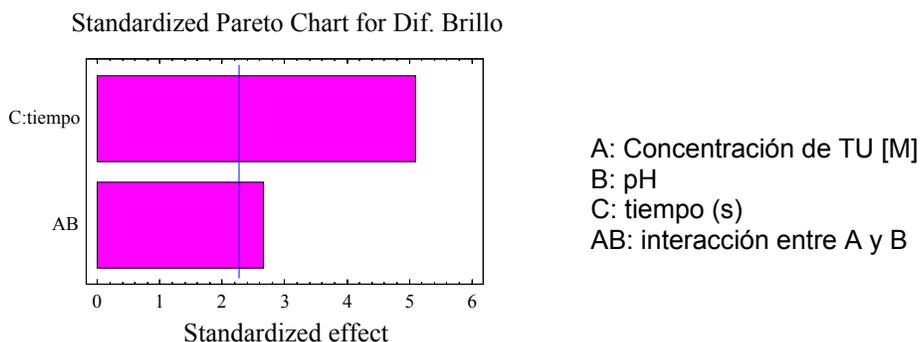
ANEXO A11. Análisis estadístico del PPQTU.

A continuación se presenta el análisis de los resultados realizado con el software estadístico.

A11.1 Resultados del análisis estadístico del PPQTU sobre probetas de plata a: TU [0.1 – 0.4 M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

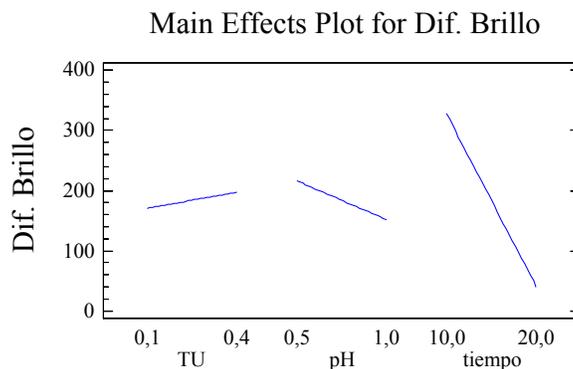
En la Figura A5 se presenta el diagrama estandarizado de Pareto No.1 para los resultados de diferencia de brillo obtenidos de la experimentación a TU [0.1-0.4M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

Figura A5. Diagrama de Pareto No 1.



En el diagrama de Pareto se observa que el tiempo y la interacción AB (Concentración de tioúrea – pH) son los efectos que tienen significación en el PPQTU para este rango de experimentación.

**Figura A6. Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en plata:
TU [0.1 – 0.4 M].**



Como se observa en esta gráfica el tiempo presenta la pendiente más alta, lo cual comprueba su alta influencia sobre el PPQTU para este rango de experimentación. Se aprecia que a medida que aumenta la concentración de TU aumenta la diferencia de brillo. Para el pH y el tiempo sucede lo contrario, a medida que disminuyen sus valores se incrementa la diferencia de brillo. El programa estadístico genera una ecuación llamada ecuación de regresión en la cual relaciona las variables influyentes en el PPQTU a las condiciones experimentadas. Para el caso analizado (PPQTU sobre plata a: TU [0.1- 0.4M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s]) la ecuación de regresión fue:

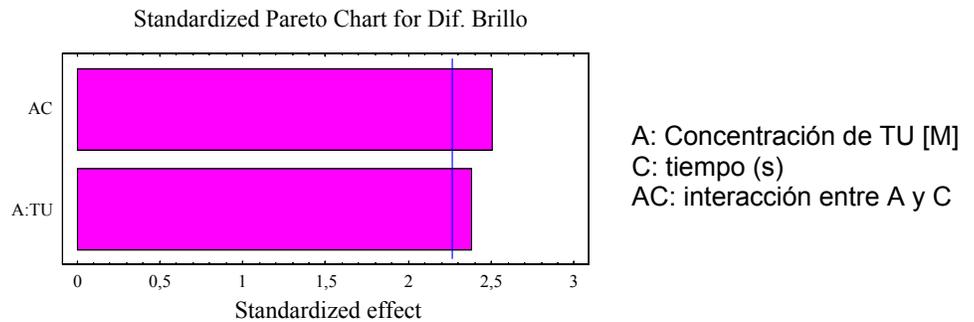
$$\text{Dif. Brillo} = 100,333 \cdot \text{TU} \cdot \text{tiempo} - 53,9333 \cdot \text{tiempo} - 1505 \cdot \text{TU} + 992,958 \quad (\text{Ec. 5})$$

$$R^2 = 78,5189.$$

A11.2 Resultados del análisis estadístico del PPQTU sobre probetas de oro
a: TU [0.1 – 0.4 M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

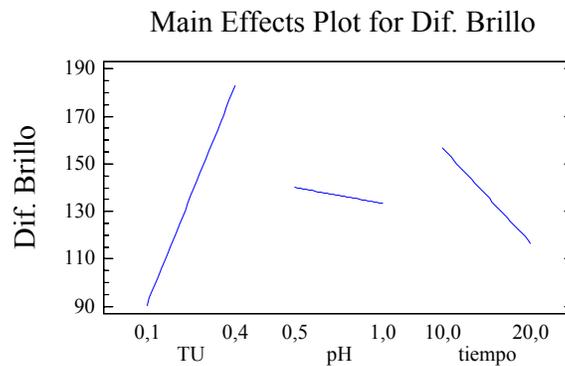
En la Figura A7 se presenta el diagrama estandarizado de Pareto No.2 para los resultados de diferencia de brillo obtenidos de la experimentación a TU [0.1-0.4M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

Figura A7. Diagrama de Pareto No 2.



Como se observa en este diagrama de Pareto, la concentración de TU y la interacción de ésta con el tiempo, fueron los efectos de mayor incidencia sobre el proceso para este rango de experimentación.

Figura A8. Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en oro:
TU [0.1 – 0.4 M].



Como se observa la concentración de TU presenta la pendiente más alta, lo cual indica su efecto sobre el proceso para este rango de experimentación. Se aprecia que a medida que aumenta la concentración de TU aumenta la diferencia de brillo. Para el pH y el tiempo sucede lo contrario, a medida que disminuyen sus valores se incrementa la diferencia de brillo. La ecuación de regresión obtenida fue:

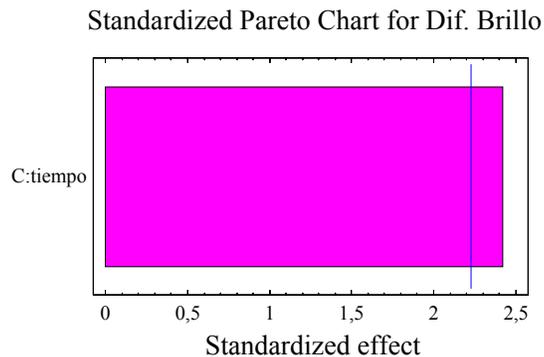
$$\text{Dif Brillo} = -1529,48 \cdot \text{TU}^2 - 0,73078 \cdot \text{tiempo}^2 + 71,0907 \cdot \text{TU} \cdot \text{tiempo} + 165,258 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$R^2 = 78,3015$$

A11.3 Resultados del análisis estadístico del PPQTU sobre probetas de plata a: TU [0.1 – 0.8 M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

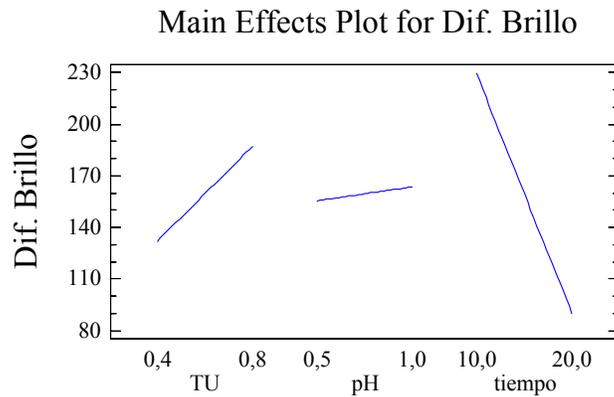
En la Figura A9 se presenta el diagrama estandarizado de Pareto No.3 para los resultados de diferencia de brillo obtenidos de la experimentación a TU [0.1-0.4M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

Figura A9. Diagrama de Pareto No 3.



En esta gráfica se observa la que el tiempo fue el único efecto de incidencia en el proceso para este rango de experimentación.

**Figura A10. Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en plata:
TU [0.4 – 0.8 M].**



En la Figura A10 se observa que el tiempo presenta la pendiente más alta, lo cual indica su efecto significativo sobre el proceso para este rango de experimentación. La ecuación de regresión obtenida fue:

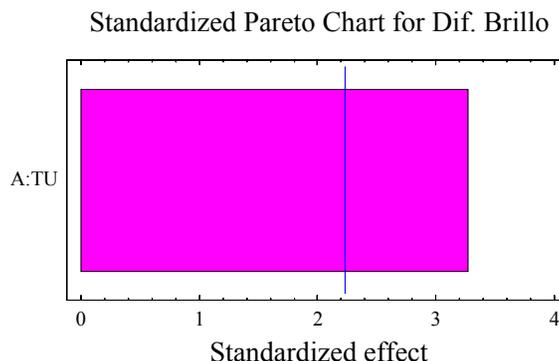
$$\text{Dif. Brillo} = -0.790241 \cdot \text{tiempo}^2 - 4139,81 \cdot \text{pH} / (\text{TU} \cdot \text{tiempo})^{1/3} - 51,3205 \cdot \text{TU}^{1/2} / (\text{pH})^3 \quad (\text{Ec. 7})$$

$$R^2 = 72,1115$$

A11.4 Resultados del análisis estadístico del PPQTU sobre probetas de oro a: TU [0.1 – 0.8 M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

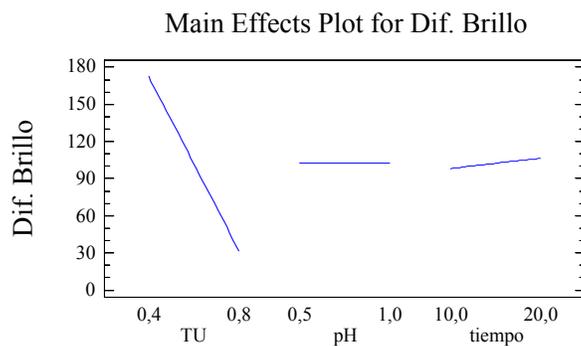
En la Figura A11 se presenta el diagrama estandarizado de Pareto No.3 para los resultados de diferencia de brillo obtenidos de la experimentación a TU [0.1-0.4M], pH [0.5 – 1], tiempo [10 – 20 s].

Figura A11. Diagrama de Pareto No 4.



En esta gráfica se observa que la concentración de TU fue el único efecto de incidencia en el proceso para este rango de experimentación.

**Figura A12. Efecto de las variables sobre la diferencia de brillo en oro:
TU [0.4 – 0.8 M].**



En la Figura A12 se observa que la concentración de tioúrea presenta la pendiente más alta, lo cual indica su efecto significativo sobre el proceso para este rango de experimentación. El pH y el tiempo no tuvieron un efecto significativo en el proceso. La ecuación de regresión obtenida fue:

$$\text{Dif. Brillo} = - 390,826 \cdot \text{TU}^2 - 43,7981 / (\text{tiempo}^{1/2} \cdot \text{pH} \cdot \text{TU}^2) \quad (\text{Ec. 8})$$

$$R^2 = 60,2357$$

