



Universidad Nacional  
**SAN LUIS GONZAGA**



## **[Reconocimiento-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)**

Esta licencia permite a otras combinar, retocar, y crear a partir de su obra, incluso con fines comerciales, siempre y cuando den crédito y licencia a las nuevas creaciones bajo los mismos términos. Esta licencia suele ser comparada con las licencias copyleft de software libre y de código abierto. Todas las nuevas obras basadas en la suya portarán la misma licencia, así que cualesquiera obras derivadas permitirán también uso comercial.

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



## INFORME DE REVISIÓN

Se ha realizado el análisis con el software antiplagio de la Universidad Nacional "San Luis Gonzaga", por parte de los docentes reponsables, al documento cuyo título es:

**INFLUENCIA DEL COBRE EN LOS EFLUENTES DE LA REFINACIÓN DE ORO POR EL MÉTODO DEL ÁCIDO NÍTRICO**

presentado por:

**Claudia Alejandra Dall'orso Contreras  
Eder Alexander Vásquez Godoy**

del nivel **PREGRADO** de la facultad de **INGENIERIA QUIMICA Y PETROQUIMICA** obteniéndose como resultado una coincidencia de **1.07%** otorgándosele el calificativo de:

**APROBADO**

Se adjunta al presenta el reporte de evaluación del software antiplagio.


Observaciones:

La Tesis fue **APROBADA** con un **1.07%** de coincidencias.

Ica, **29 de Octubre de 2020**



**SANTOS HUMBERTO OLIVERA MACHADO  
COORDINADOR  
SOFTWARE ANTIPLAGIO  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y  
PETROQUIMICA**



**RAUL GERARDO AVILA MEZA  
ASESOR  
SOFTWARE ANTIPLAGIO  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y  
PETROQUIMICA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL SAN LUIS GONZAGA DE ICA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA**

***INFLUENCIA DEL COBRE EN LOS EFLUENTES DE LA REFINAC  
IÓN DE ORO POR EL MÉTODO DEL ÁCIDO NÍTRICO***

PRESENTADO POR:

Bach. DALLORSO CONTRERAS CLAUDIA ALEJANDRA

Bach. VÁSQUEZ GODOY EDER ALEXANDER

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

**ICA – PERÚ**

**2018**

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>05</b>
<b>CAPÍTULO I ASPECTOS GENERALES</b>	<b>07</b>
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	07
1.2. IMPORTANCIA	08
1.3. OBJETIVOS DEL PROYECTO	08
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	08
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	08
1.4. HIPÓTESIS	09
1.5. VARIABLES	09
1.5.1. VARIABLE INDEPENDIENTE	09
1.5.2. VARIABLE DEPENDIENTE	09
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO</b>	<b>10</b>
2.1. METALES PRECIOSOS EN JOYERÍA	10
2.1.1. El oro	11
2.1.2. Propiedades Mecánicas	14
2.1.3. Usos del oro	14
2.2. MERMAS EN EL PROCESO	18
2.2.1. MERMAS EN LA FUNDICIÓN	18
2.2.2. MERMAS EN EL LAMINADO	19
2.2.3. MERMAS EN EL RECOCIDO	20
2.2.4. MERMAS AL SERRAR Y AL LIMAR	20
2.2.5. MERMAS DEBIDAS AL ESMERILADO	21
2.2.6. MERMAS POR EL MATERIAL QUE CAE AL SUELO	21
2.2.7. MERMAS AL SOLDAR	21
2.2.8. MERMAS DEBIDAS AL ORO QUE QUEDA EN LAS VESTIDURAS	22
2.2.9. MERMAS DE LA PULIDORA	22
2.2.10 MERMAS DEL LAVAMANOS	22
2.2.11 MERMAS EN EL LOCAL DE RECUPERACIÓN	23
2.3. DESPERDICIOS DE ALTO CONTENIDO DE ORO	24

2.4. MÉTODOS DE REFINACIÓN DEL ORO	25
2.4.1. Proceso con Ácido Nítrico	26
2.4.2. Proceso con Ácido Sulfúrico	29
2.4.3. Proceso con Agua Regia	32
2.4.4. Proceso Miller	35
2.4.5. Proceso Wohlwill	37
2.4.6. Proceso Outokumpo	39
2.4.7. Proceso Outokumpo (Modificado)	40
2.4.8. Proceso de Base Clorhídrico	42
2.4.9. Proceso Sumitomo	42
2.4.10 Proceso Iner	43
2.4.11 Proceso Inco	45
2.4.12. Proceso Noranda	47
2.4.13. Proceso Peruano Minera Poderosa	49
2.4.14. Comparación de los Métodos de Refinación	52
2.5. Proceso de Precipitación	53
2.5.1. Precipitación con ácido sulfuroso	53
2.5.2. Precipitación por medio del Ácido Oxálico	54
2.5.3. Precipitación con Bisulfito de Sodio	55
2.5.4. Precipitación con Nitrato de Sodio	56
<b>CAPÍTULO III TRABAJO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍAS</b>	<b>57</b>
3.1. TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE DISOLUCIÓN	57
3.2. PRECIPITACIÓN DE LA PLATA CON CLORURO DE SODIO	64
3.3. PROPIEDADES DEL ÁCIDO NÍTRICO	65
3.3.1. Toxicidad del ácido nítrico	66
3.4. CARGA CONTAMINANTE	67
3.4.1 Metales pesados	67
3.4.2 Evaluación de la carga contaminante	68
3.5. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	70
3.5.1 Caracterización de la muestra de oro a refinar	70
3.5.2 Encuarte del lingote de retal de oro	71

3.5.3 Caracterización química de la muestra	72
3.6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	74
3.6.1 Variables estudiadas	74
3.6.2 Diseño de experimentos	75
3.6.3 Procedimiento experimental	76
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>79</b>
4.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS A	79
4.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS B	84
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>90</b>

# INTRODUCCIÓN

Este trabajo tiene como fin evaluar los análisis obtenidos cuando se trata desperdicio de alto contenido de oro por dos métodos analíticos de recuperación y refinación a nivel laboratorio.

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

El proyecto se divide en dos partes fundamentales: el estudio experimental del proceso utilizando cobre como elemento de encuarte, el cual es tradicionalmente empleado, y el estudio del proceso encuartando con plata, este segundo con el fin de demostrar las ventajas ambientales y económicas de utilizar plata para posteriormente recuperarla de los efluentes y no arrojarla a los desagües como sucede con el cobre. Para tal fin se realizó la caracterización del material a refinar y cinco diseños de experimentos factoriales en los cuales se estudiaron las variables independientes concentración de ácido nítrico, temperatura y relación volumen-

masa y las variables respuesta porcentaje de cobre y plata disuelta. Los resultados fueron analizados estadísticamente con la ayuda de un software especializado para encontrar las mejores condiciones de las variables.

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

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

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

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

# CAPÍTULO I

## ASPECTOS GENERALES

### 1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El sector de los pequeños y medianos talleres de refinación en general afronta grandes dificultades debido a los escasos recursos tecnológicos y recursos para su perfeccionamiento. Por lo anterior, es indispensable proponer métodos que permitan una disminución de costos, con el mínimo de inversión en lo posible y a su vez ayuden a controlar y disminuir los desechos contaminantes producidos.

En general, los trabajadores de la joyería de nuestro país, que como artistas han demostrado ser excepcionales, han tenido muy poca capacitación en relación a los pasos más importantes que conllevan a la purificación de los metales preciosos. Las pocas indicaciones que les han facilitado, casi siempre han sido para resaltar puntos negativos más no las ventajas. Mediante la propuesta de un método de refinación comprobado en el laboratorio se podría no solo disminuir el gasto de reactivos, sino desarrollar la clase del producto y por tanto la competitividad del sector.

El problema se plantea mediante la pregunta: **¿Cómo influye el cobre en los efluentes de la refinación de oro por el método del ácido nítrico?**

### 1.4. IMPORTANCIA

El trabajo de tesis que se presenta, es importante porque propone un estudio para determinar la influencia del cobre en los efluentes de la refinación de oro a nivel de laboratorio, a partir de desperdicios generados en la joyería.

La metodología analítica y por tanto la determinación de todas las variables que afectan a la velocidad de recuperación (velocidad de agitación, presión parcial y concentración, temperatura, acidez, y en el caso del oro aparte de las mencionadas, la concentración de cloruros) y la propuesta de un mecanismo de refinación.

### **1.3. OBJETIVOS DEL PROYECTO**

#### **1.3.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar la influencia del cobre en los efluentes de la refinación de oro por el método del ácido nítrico.

#### **1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Observar y analizar el comportamiento del cobre, durante la refinación con ácido nítrico.
- Determinar los principales parámetros de la refinación de oro adicionando cobre.
- Analizar el efecto del cobre en los efluentes de la refinación de oro con ácido nítrico.

### **1.4. HIPÓTESIS**

El cobre influye en los efluentes de la refinación de oro por el método del ácido nítrico.

## **HIPÓTESIS ESPECÍFICAS**

- La refinación de oro con ácido nítrico es mejorada con la adición de cobre.
- Los efluentes se minimizan utilizando el cobre en la refinación de oro con ácido nítrico.

## **1.5. VARIABLES**

### **1.5.1. VARIABLE INDEPENDIENTE**

V1 = Influencia del cobre en la refinación de oro por el método del ácido nítrico.

### **1.5.2. VARIABLE DEPENDIENTE**

V2 = Minimización de los efluentes en la refinación de oro.

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. METALES PRECIOSOS EN JOYERÍA

El oro, la plata, el platino, se venden aleados con otros metales para otorgar un grado de dureza y color según el ambiente hacia donde vayan dirigidos. La ley que antes se denominaba en quilates ahora se expresa en milésimas.

La denominación del oro por K viene de hace muchos años y actualmente no se emplea en el ámbito profesional. En los K una pieza de oro se compone de 24 partes de las cuales 18 en el caso de 18 k, son oro fino y el resto de aleación. En las milésimas la misma pieza de oro se divide en MIL partes de las cuales 750 son de oro fino y el resto de aleación. Entonces, la precisión de los k es  $1/24$ , una parte de 24, y la de las milésimas  $1/1000$ .

Para pasar de quilates a milésimas: Milésimas = quilates x 41,666

#### 2.1.1. EL ORO

El oro es un metal precioso extraído para crear piezas decorativas y prácticas de trabajo. Mineral de oro refinado puede ser fundido, se vierte y se moldea en casi cualquier forma para hacer joyas. Hay numerosas aplicaciones industriales para el oro, también. Muchos productos electrónicos y dispositivos médicos confían en la capacidad del oro para conducir la electricidad y resistente a la corrosión.

**Fórmula química:** Au

**Sistema:** Cúbico

**Clase:** Elemento nativo

**Composición:** Oro 100% con posibilidad de Se, Te, Bi, Ag.

**Peso específico:** 19,3 g/cm<sup>3</sup> (Muy pesado)

**Dureza:** 2-3

**Color:** Amarillo característico más o menos claro según la plata que contenga. El oro y la plata forman una serie de soluciones sólidas por lo que la mayoría de oro contiene Ag. El de California contiene de un 10 a un 15% de Cu.

**Brillo:** Metálico

**Transparencia:** Opaco, en láminas muy delgadas deja pasar la luz verdosa.

**Fractura:** Ganchuda, astillosa

**Exfoliación:** Sin exfoliación

**Tenacidad:** Muy dúctil y maleable

**Frecuencia de distribución:** Raro

**Aspecto y características:** Masivo, en concreciones, alambres, placas, hojas, granos, escamas, pátinas y disseminaciones a veces microscópicas, chapas reticuladas, plumosas, grupos arborescentes, frecuentemente en pepitas. Los cristales bien formados no son frecuentes en el oro. El oro es buen conductor del calor y también de la electricidad. El punto de fusión es 968°C. Insoluble en los ácidos, pero soluble en agua regia, cianuro potásico y también en mercurio.



**Figura 1 El oro en estado natural**

El oro es el más precioso de todos los metales, se encuentra en los tres tipos de rocas; ígneas, metamórficas y sedimentarias. Se forma en filones hidrotermales, normalmente relacionados con cuarzo y sulfuros, diseminado en rocas. Tiene una dureza de 2.5 a 3, densidad de  $19.3 \text{ g/cm}^3$ , tiene un color amarillo o dorado y es el más maleable y dúctil de todos los metales.

El oro es muy inactivo, no le afecta el aire, el calor, la humedad ni la mayoría de los disolventes. Sólo es soluble en agua regia o una mezcla de agua y cianuro. Su punto de fusión es a  $1063 \text{ }^\circ\text{C}$  y el de ebullición a  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se utiliza en artículos para joyería, en la fabricación de monedas, en la informática, en piezas dentales, en contactos eléctricos, en forma coloidal se usa en el coloreado de vidrio y cerámica, etc. En la joyería se alea con otros u otros metales, (plata, cobre, etc) para darle rigidez, solidez y color. Los aleantes

más comunes son la plata y el cobre, pero muchos otros metales pueden ser usados.

Se alea con plata para reducir la intensidad de su color amarillo y formar una aleación verdosa que es usada mucho. El cobre oscurece el amarillo del oro fino, haciéndolo más rojo y más duro.

La triple aleación de oro, cobre y plata es muy maleable y su color es muy semejante al del oro fino. Las aleaciones contienen platino o paladio para formar el oro blanco, a menudo usado con piedras preciosas. El oro blanco es comúnmente más duro y más durable que otras aleaciones de oro y dando delicadeza, aunque fuerte.

Las proporciones legales de oro deben ser exactas antes de estampar la pieza con el quilataje. Las aleaciones de oro pueden ser de 22, 20, 18, 14, 12 o 10 quilates, o incluso menos.

### **2.1.2. Propiedades Mecánicas**

El oro es un metal muy dúctil y se puede laminar hasta obtener hojas de un espesor de 0.0001 mm, las cuales dejan pasar la luz tomando un color verde azulado, pero con la luz reflejada presenta su color característico. Se puede estirar hilos finísimos. (PUCHURRI, 2005)

Con 1 gramo se consigue un hilo de 2000 metros de longitud. Sin embargo, tiene escasa tenacidad, un hilo de 2mm. De diámetro se rompe al peso de 68.216 kg. (PUCHURRI, 2005)

### 2.1.3. Usos del oro

#### ✓ Joyería

El principal componente de la demanda mundial de oro lo constituye el uso de su fabricación de bienes (joyería, electrónica, odontología, entre otros), el que representó en 2002 el 79.8 %. (PUCHURRI, 2005)

El principal demandante mundial de oro para la fabricación de joyería y bienes industriales es la India que utiliza 558 toneladas de oro y su participación representa el 15 % en el total de la demanda mundial.

El segundo demandante de oro es Italia, con una participación de 13.5 % en el total mundial. Estados Unidos es el tercer demandante de oro, con un volumen de 228.6 toneladas y una participación mundial de 7.2 %.

(PUCHURRI, 2005)

#### ✓ Electrónica

Es el segundo lugar de demanda de oro con una participación de 6.6 %.

En este segmento de mercado se maneja el oro por sus características físicas y químicas, no dependiendo la cantidad demandada de precio que alcance este metal. (PUCHURRI, 2005)

#### ✓ Odontología

El uso del oro en odontología representa el 2,17 por ciento de la demanda de la fabricación. Cabe indicar, que los países industrializados tienen mayor participación (2,03%) que la de los países en desarrollo, que apenas registra el 0.14 por ciento. Otros usos de la demanda de oro para la fabricación se destinan a la fabricación de medallas (1,75%), siendo la partici

pación de los países industrializados (0.075%) menor a la de los países en desarrollo (1,68%). (PUCHURRI, 2005)

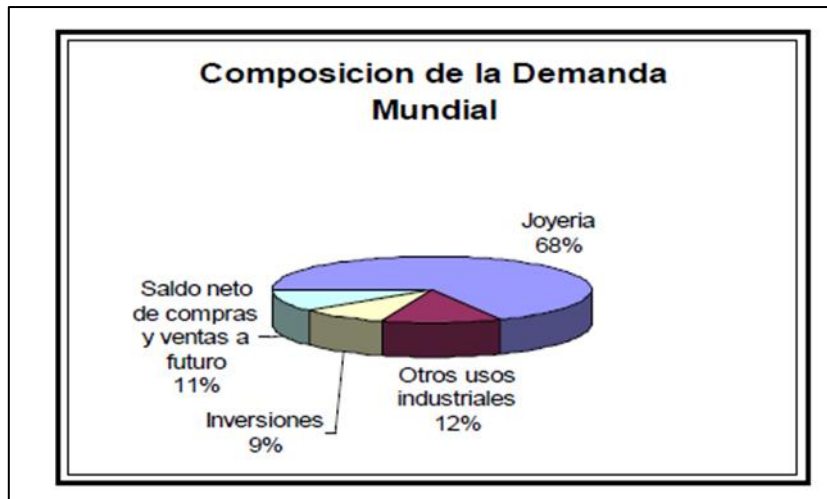
✓ **Monedas**

El oro ha sido un metal reconocido como reserva de valor desde el inicio de su historia, pero se cree que las primeras monedas fueron creadas en 670 A.C. por el Rey Gyges de Lydia, en Turquía. (Ángel, 1990)

Las monedas tienen valor de dinero del país que las emite y su contenido de oro es garantizado. El valor nominal es apenas simbólico; su verdadero valor es dado por su contenido en oro. En general, el valor de mercado de las monedas es igual al valor del contenido en oro más 4 - 8%. Las monedas de oro son cuñadas en pesos de 1/20, 1/10, 1/4, 1/2, y una onza (cerca de 31 gramos). (Ángel, 1990)

✓ **Otras Aplicaciones**

Otras aplicaciones para el oro incluyen placas decorativas, relojes, lapiceros, aros de anteojos y tapas de baños. También se utiliza para decoración de platos de porcelana. El más espectacular uso del oro es en los domos de techos de edificios. Recientemente el oro ha sido empleado para revestir los vidrios de las ventanas de edificios, como forma de disminuir los costos de calefacción y aire acondicionado. (PUCHURRI, 2005)



**Figura 2 Demanda mundial de oro**

**Tabla 1. Aleaciones de Oro**

Símbolo	Nombre	Oro	Plata	Cobre	Zinc	Otro	Punto de Fusión (°C)	Gravedad Específica
Au	Oro 24 K	100					1063	19.3
920	22 K amarillo	92	4	4			977	17.3
900	22 K (acuñación)	90	10				940	17.2
750	18 K amarillo	75	15	10			882	15.5
750	18 K amarillo	75	12.5	12.5			904	15.5
750	18 K verde	75	25				966	15.6
750	18 K rosa	75	5	20			932	15.5
750	18 K blanco	75				25 Pd	904	15.7
580	14 K amarillo	58	25	17			802	13.4
580	14 K verde	58	35	7			835	13.6
580	14 K rosa	58	10	32			827	13.4
580	14 K blanco	58				42 Pd	927	13.7
420	10 K amarillo	42	12	41	5		786	11.6
420	10K amarillo	42	7	48	3		876	11.6
420	10 K verde	42	58				804	11.7
420	10 K rosa	42	10	48			810	11.6
420	10 K blanco	42				58 Pd	927	11.8

Fuente: Tim McCreight, *The Complete Metalsmith*, Pp. 141

Uno de los problemas de las aleaciones de plata es su oxidación bastante rápida, que notamos al cabo de cierto tiempo en el cambio del color de la misma, tendiendo esta oxidación al color amarillo, al azul, al negro etc.

## **2.2. MERMAS EN EL PROCESO**

Todos los joyeros, al trabajar con metales preciosos, durante los procesos de fabricación y de acabado de las piezas que elaboran, sufren pérdidas de estos metales. Estas pérdidas notables con el nombre de mermas.

Las pérdidas de metal son mayores en las piezas complicadas que en las sencillas; en las realizadas a mano que en las fabricadas a máquina.

### **2.2.1. MERMAS EN LA FUNDICIÓN**

Las pérdidas más frecuentes, en la fundición se deben a:

- Salpicaduras de metal originadas por la presión de la llama: Si se funde con soplete son difíciles de evitar. Una pérdida de 3 gr por Kg, suele ser habitual. Las salpicaduras pueden liberarse trabajando en horno y empleando crisoles cónicos que reciban el calor a través de una llama envolvente o fundiendo en hornos eléctricos.
- Transformación en óxidos de ciertos metales que componen la aleación, como pueden ser el cobre y el zinc, y luego emplean volatilización de estos óxidos: Es una buena solución fundir en hornos de alta frecuencia empleando, al mismo tiempo, un gas reductor. En estas condiciones las pérdidas de fundición, provocadas por la formación de óxidos son prácticamente nulas.
- Restos metálicos que quedan en la cazoleta o crisol: Los restos que quedan en los crisoles constituyen un problema que aún no ha sido resuelto, pero no significan una pérdida real porque su recuperación no ofrece ninguna dificultad.

- Pérdidas de oro con la salida de humos: Las pérdidas de oro a través de los humos de la fundición son de consideración y la presencia de impurezas volátiles, tales como zinc, puede incrementarlas. No es volatilización de metal, sino que los minúsculos glóbulos son arrastrados por el extractor de humos. Estos cuerpos son tan pequeños que algunos de ellos apenas alcanzan una micra de diámetro. Pueden quedar en suspensión, así que esto debe de tomarse en cuenta al diseñar el sistema de salida de humos.

### **2.2.2. MERMAS EN EL LAMINADO**

En el laminado, si el metal es agrio o no se recuece a su debido tiempo, también se fabrican pérdidas a causa del desprendimiento de trocitos de metal procedentes del borde de la chapa que, a veces, pueden quedar en lugares de difícil acceso o donde no pueden localizarse.

### **2.2.3. MERMAS EN EL RECOCIDO**

Cada vez que un metal disminuye y cambia de color, es que se oxida y toda formación de óxido da lugar a una pérdida de peso. Al oxidarse, la aleación adquiere una tonalidad verde, debido a una pérdida de cobre en la superficie. Esto significa que, si se ha perdido cobre, habrá aumentado el quilataje de la superficie. Sin embargo, al pulirse ésta pieza recuperará su color original, lo que indica que la parte más rica de la superficie, que era deficiente en cobre, se ha eliminado, recuperándose su quilataje original. Esto puede evitarse recociendo en hornos de atmósfera controlada o bien desengrasando el metal e impregnándolo, antes de recocer, con una solución saturada de ácido bórico.

### **2.2.4. MERMAS AL SERRAR Y AL LIMAR**

Más pérdidas de metal se producen al serrar y al limar. Las limaduras van a parar a las vestiduras o al suelo, desgraciadamente no todo cae en el cajón. Cuanto más fina es la limadura, más fácil es que vuele y se disperse. Este tipo de merma es más acusada en verano que en invierno porque, en esta época, las manos de los operarios están húmedas y las limaduras tienden a adherirse en las mismas. Las corrientes de aire y los ventiladores, también suelen ser causa de pérdidas. Los sistemas modernos de aire acondicionado ofrecen buena circulación de aire fresco en locales sin ventanas y, no sólo filtran el polvo, sino también las partículas de metales preciosos.

#### **2.2.5. MERMAS DEBIDAS AL ESMERILADO**

El papel de esmeril usado contiene oro, por lo que debe incluirse en la basura del taller. Debido a que produce una limadura muy fina es una de las operaciones que da más pérdidas, sobre todo si se lleva a cabo con medios mecánicos. El motor facilita la dispersión.

#### **2.2.6. MERMAS POR EL MATERIAL QUE CAE AL SUELO**

El suelo del taller juega un papel importante en la recuperación. Lo más adecuado es aplicar baldosas con relieves, de forma que lo que pueda caer no vaya de un lado para otro arrastrado por los pies al caminar. En la mayoría de casos, en vez de baldosas con relieves, se utilizan rejillas. Los pisos de superficie dura, libres de grietas, reducen las mermas; los pisos ásperos, especialmente los de concreto, retienen las limaduras. Se limpian con la ayuda de una aspiradora. Una buena iluminación se paga sola, ya que evita la acumulación de basuras en los rincones oscuros. La maquinaria pesada debe instalarse de forma que el aspirador pueda pasarse desde cualquier lado.

### **2.2.7. MERMAS AL SOLDAR**

Ocurre exactamente el mismo fenómeno que en el caso del recocido y la solución es la misma.

### **2.2.8. MERMAS DEBIDAS AL ORO QUE QUEDA EN LAS VESTIDURAS**

El metal que se queda en las vestiduras, ha llevado a algunas firmas a facilitar ropas de trabajo a sus operarios y a lavar toda esta ropa en máquinas instaladas en la misma fábrica o taller. El agua que sale de estas lavadoras es tratada convenientemente y, por regla general, el valor del metal recuperado sobrepasa con creces el valor de la ropa.

### **2.2.9. MERMAS DE LA PULIDORA**

En la pulidora queda mucho metal, aunque los sistemas de pulido han mejorado ostensiblemente en los últimos años, por lo menos en lo que se refiere a facilidades en el trabajo y la recuperación. Actualmente, antes del pulido mecánico, suelen abrillantarse electrolíticamente, lo cual, además de facilitar el trabajo, constituye una ayuda para la recuperación del metal. En el mercado, puede encontrarse una gran variedad de instalaciones concebidas de tal forma que las pérdidas quedan reducidas al mínimo. En algunas de estas instalaciones los motores quedan prácticamente encerrados en cabinas que recogen todos los desperdicios que se van produciendo. La mayoría disponen de potentes dispositivos de aspiración que absorben las partículas más insignificantes y las llevan a unos filtros fácilmente accesibles.

### **2.2.10 MERMAS DEL LAVAMANOS**

El agua procedente de lavarse las manos, también contiene limaduras. Hoy en día pueden adquirirse instalaciones adecuadas, especialmente diseñadas para recuperar estas limaduras.

### **2.2.11 MERMAS EN EL LOCAL DE RECUPERACIÓN**

Las pérdidas ocasionadas por salpicaduras, derramamientos de soluciones o rotura de recipientes, son muy corrientes entre los principiantes. Esta es una de las razones por las que se debe comenzar manipulando sólo pequeñas cantidades de metales preciosos. Si se dispone de toallas de papel en cantidad suficiente y de abundante aserrín para empapar cualquier solución que pueda derramarse, la pérdida se reducirá ostensiblemente. Unas pocas horas después de haber manipulado soluciones que contenían oro disuelto, el principiante podrá observar la aparición de unas manchas de color púrpura en los dedos, estas contienen cantidades pequeñas de oro. Las salpicaduras producidas al calentar una solución, también son causa de pérdidas de metales preciosos. Se debe utilizar recipientes grandes para que el líquido no quede en el borde. Un embudo invertido sobre una evaporadora en la que está hirviendo una solución, recogerá las salpicaduras. La mesa donde se instale el quemador, debe poder limpiarse con facilidad las superficies de esteatita y de linóleo son más adecuadas que las de ladrillo. Es evidente que los papeles filtro, suelen contener más metal precioso de lo que aparentan. Las limaduras más ligeros y menos valiosos, quedan recogidas en el cono del filtro, camufladas entre materiales más ligeros y menos valiosos.

Como puede apreciarse, los caminos por donde puede perderse el metal son muchos y muy diversos. Las pérdidas podrán reducirse, pero difícilmente podrán evitarse totalmente.

### **2.3. DESPERDICIOS DE ALTO CONTENIDO DE ORO**

Son muchas las circunstancias que pueden cambiar las propiedades de una aleación, entre las que destacan las variaciones en los porcentajes de cada componente o la homogeneidad, pero, sin duda alguna, las impurezas representan la parte más negativa.

Aun imaginando que se haya preparado una aleación empleando únicamente componentes de reconocida pureza, durante su manipulación se producen una serie de contaminaciones que modifican las propiedades mecánicas hasta llegar a un punto en que no se puede trabajar.

Los inconvenientes no siempre se limitan a cambios en las propiedades mecánicas, sino que, en algunos casos, incluso el título (quilataje) de la aleación baja ostensiblemente. Cuando se llega a una situación de esta índole la única posibilidad es refinar el metal.

El grupo de materiales con alto contenido de metales preciosos está formado principalmente por:

- Recortes
- Limaduras
- Piezas viejas de joyería
- Oro aluvional, en polvo o en pepitas.

Los tres mencionados primero pueden estar perfectamente limpios o contaminados. El oro de alución, antes de comercializarlo debe refinarse para eliminar las impurezas y ajustarlo al quilataje que se desee.

**TABLA 2. CONTENIDOS TÍPICOS DE ORO PARA VARIOS DESECHOS**

Joyas viejas	39 a 73% de oro
Oro dental	Aproximadamente 66%
Desperdicio de los bancos de joyeros	19 a 52%
Asentado en la trampa del lavamanos de joyeros	Aproximadamente 6-8%
Alfombra y pisos de madera	0.1 - 9%
Crisoles viejos para fundir	0.8 - 5%
Polvo que queda en las máquina de pulir y desperdicio que queda cuando se barre	0.5 - 5%
Pulseras de reloj y oro variado de desperdicio	0.25 - 5%
Estructura de lentes (seleccionados)	2 -4%
Papel esmerilado, suciedad del piso, cepillos y otra suciedad de joyas	0.1 - 4%
Metal electrónico seleccionado, pines conectores, etc.	1%
Tablas electrónicas y similares	0.007—0.03 %

**Fuente: Roland Loewen, The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1989**

## **2.4. MÉTODOS DE REFINACIÓN DEL ORO**

El Oro es un elemento conocido por el hombre y desde ese primer momento ha despertado un inusitado interés, tanto por su uso como moneda, por sus usos decorativos o por su uso en otros campos.

Por otra parte, el oro se recogía de los yacimientos, y al ser lo suficiente maleable se conformaba hasta conseguir las joyas o el material pertinente, sin la obligación de un proceso de refino. (PUCHURRI, 2005)

Los procedimientos que refinaban el metal eran técnicas pirometalúrgicas, como la copelación, que, aunque podían descartar los metales menos valiosos, por ejemplo, los metales base, no eran capaces de recobrar o sustituir a los otros metales preciosos, en particular la plata, por lo que el oro que se obtenía, no presentaba una elevada pureza, valor que podía variar entre números tan dispares como 65 a 90 %. (PUCHURRI, 2005)

Pese a todo, estos métodos considerados como clásicos se han venido empleando por los principales países productores de este metal, y no es hasta este último cuarto de siglo cuando se ha desarrollado nuevos procesos. Estos han pretendido cambiar completamente la tecnología y los procedimientos para la recuperación de este metal precioso y estimado.

### **2.4.1. Proceso con Ácido Nítrico**

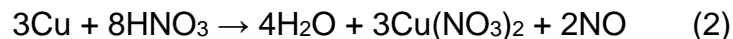
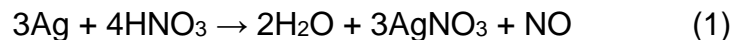
Es un eficiente reactivo para abordar la disolución de los metales base y la plata que puedan acompañar al oro; sin embargo, el oro contenido en el material de partida no debe exceder el 30% para no perder eficiencia del proceso.

El ataque se realiza hasta conseguir la total disolución del cobre y la plata; esta reacción produce desprendimiento de vapores nitrosos, cuyo cese indica l

a culminación de la reacción por agotamiento del ácido nítrico o por saturación de la solución con iones metálicos. El residuo marrón oscuro que permanece en el fondo del recipiente es el precipitado de oro o cemento de oro. Este cemento de oro, dependiendo de su pureza, directamente puede ser lavado, secado y fundido, o de lo contrario es disuelto con agua regia para lograr la completa purificación. Cabe anotar que el ácido nítrico, además del oro, no logra disolver el platino, el rodio, ni el iridio. (PUCHURRI, 2005)

De la disolución resultante, la plata se recupera mediante precipitación como cloruro de plata, seguido de una etapa de cementación del residuo clorurado con zinc o hierro. El residuo que queda después de la lixiviación con ácido nítrico se lava con ácido clorhídrico y se funde. La disolución o disgregación de metales preciosos se lleva a cabo en lugares convenientemente dotado de un sistema de evacuación de los vapores tóxicos y estufas de calentamiento con control térmico. La Figura 3 presenta un flujograma con las principales operaciones que se realizan en la separación del oro y la plata usando el ácido nítrico. (PUCHURRI, 2005)

Las reacciones fundamentales que ocurren con la plata y el cobre son:



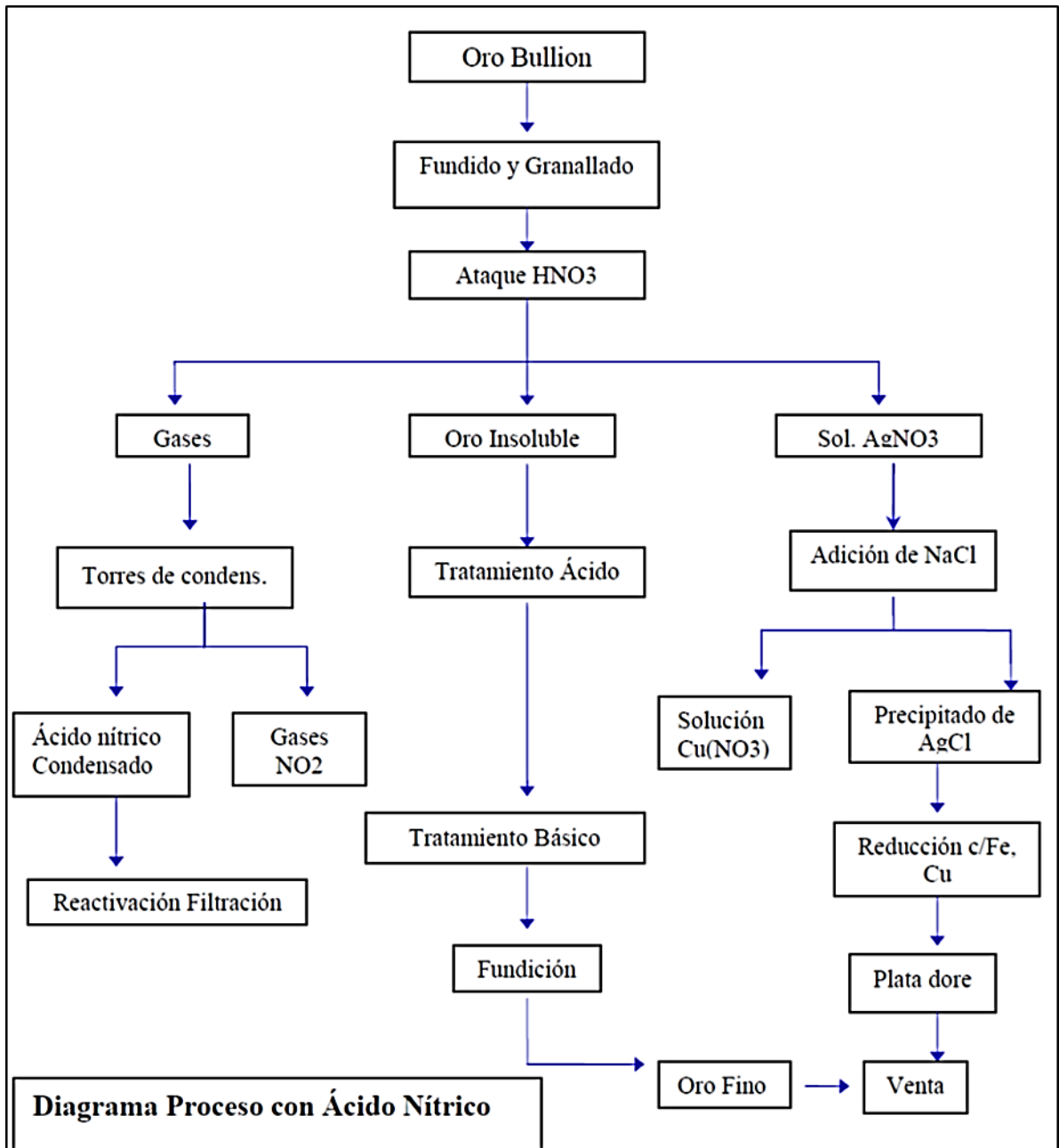
Algunas desventajas que posee este proceso son:

- La formación de compuestos del tipo NO<sub>x</sub>, que es necesario recuperarlos y reciclarlos.
- La aleación de la plata con el oro si el contenido de este último es superior al 30%.

- La presencia de ciertas impurezas que como el arsénico, antimonio y estaño no se eliminan fácilmente con el ácido nítrico.

La ventaja de este sistema reside en que el oro no abandona nunca su estado sólido y por lo tanto cualquier error podrá dar lugar a que la eliminación de las impurezas o de los metales no deseables no sea completa y que, el resultado final, sea un oro con el título más bajo de lo deseable pero lo que no puede suceder, es que se tengan pérdidas por no hacer lo correcto y que precipite un metal disuelto con anterioridad. Con este procedimiento, en caso de error, basta con volver a comenzar y las únicas pérdidas posibles son las debidas a un descuido en los lavados y que se vaya el oro junto con las aguas procedentes de los mismos, lo cual se puede evitar fácilmente por medio de un filtrado. (PUCHURRI, 2005)

Insistiendo sobre lo dicho con anterioridad, si se desea evitar problemas será necesario un análisis para determinar el título del metal que se pretende afinar, tanto para estar seguro de lo que va a salir como para saber qué es lo que habrá de añadir para estar dentro de unos límites óptimos de trabajo. El lingote resultante será oro fino de 990 a 998 milésimas. Tanto más puro cuanto más cuidado se haya dedicado a cada una de las operaciones.

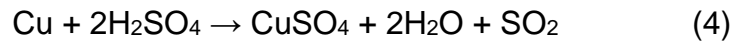
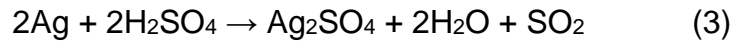


**Figura 3 Diagrama de flujo del Proceso con ácido nítrico**

#### 2.4.2. Proceso con Ácido Sulfúrico

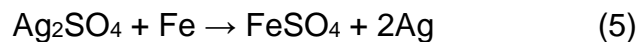
En el tratamiento de minerales concentrados con altos contenidos de metal base, como en este caso altos contenidos de cobre, al fundirlo atrapan a los metales preciosos. El cobre producto de la fundición es sometido a la partición

con ácido sulfúrico a fin de extraerlo electrolíticamente puro, quedando el oro y los metales más nobles en forma de barras anódicas, los metales menos nobles se disolverán y ensuciarán el electrolito.



El sulfato de plata es insoluble en agua fría, por lo que se hace necesario enfriar el licor y separarlo.

Este sulfato posteriormente se reduce con hierro, según la siguiente reacción :



También puede ser reducido con cobre según la ecuación:



La solución remanente de sulfato de cobre es evaporada y cristalizada (cristales azules de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), obteniéndose un sub – producto adicional.

Entonces los metales preciosos que originalmente se hallaban en los ánodos , en el transcurso de la electrólisis caen al fondo de las celdas, los que son retirados periódicamente para su respectivo tratamiento dependiendo de su composición. Estos lodos anódicos con alto contenido de oro (que a veces excede el 90%) pueden ser lixiviados con ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, o directamente fundidos (con una carga adecuada de fundentes) para su posterior comercialización o refinación electrolítica. (Rommel, 1997)

La tensión utilizada en la electrolisis varía con la densidad de corriente, que a su vez depende de la resistividad de la solución y de la concentración de la acidez libre.

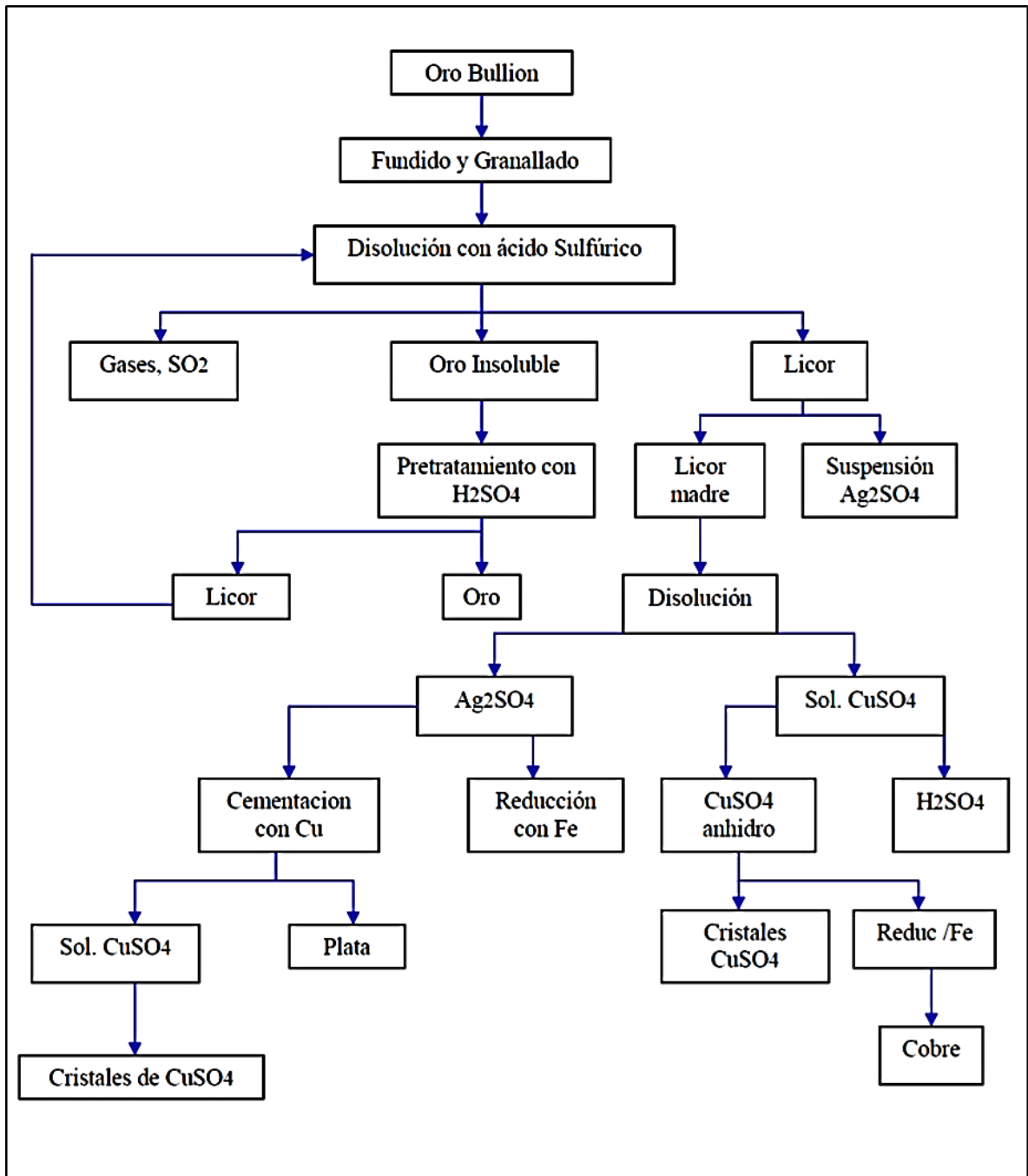


Figura 4 Diagrama de flujo del Proceso con ácido sulfúrico

#### 2.4.3. Proceso con Agua Regia

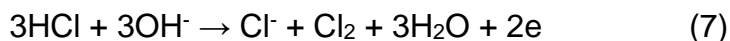
El proceso está estrictamente limitado al bullón de muy alto grado, donde la plata no ascienda a más de 5 % o cuando el bullón contenga suficiente cobre

para exponerlo al ataque a pesar del exceso de plata. La presencia de este metal no es recomendable debido a la tendencia del AgCl a formar, sobre el material, capas densas que no permitieran el posterior ataque.

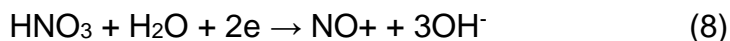
La disolución del oro se realiza con agua regia. La disolución acuosa que contiene el oro se evapora a sequedad con el fin de eliminar los nitratos que interfieran en las etapas posteriores y el residuo se disuelve otra vez en ácido clorhídrico. (Rommel, 1997)

Las reacciones de oxidación y reducción que se dan al formar el agua regia, son:

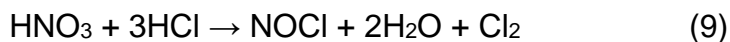
Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Reacción global:

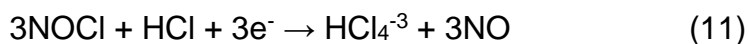


La reacción de disolución del oro se produce por la acción del agente oxidante formado, NOCl. Las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar nos permiten determinar la reacción global.

Oxidación:



Reducción:



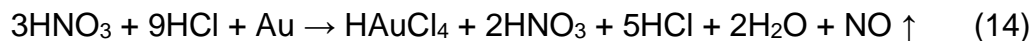
Reacción global:



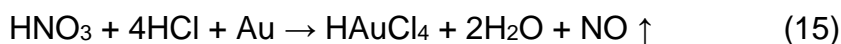
El óxido nítrico es un gas inestable incoloro que prontamente se combina con el oxígeno atmosférico, formando vapores de dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>, de color pardo rojizo, también llamado peróxido de nitrógeno.



La reacción global es la siguiente:



O sea:



Otros productos de reacción que ocurren con los metales son:



Después que el metal ha sido disuelto, es necesario la liberación de cualquier exceso de ácido nítrico, que se consigue hirviendo con un exceso de ácido clorhídrico, si no es eficientemente lo realizado, se experimentará ciertas molestias en la precipitación del oro.

El cemento de oro se trata con agua regia hasta su total disolución, ocurriendo o está de acuerdo a la siguiente reacción química:



El oro se puede recuperar por varios procedimientos en los que se utilizan medios como SO<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, ácido oxálico, bisulfito de sodio y peróxido de hidrogeno. Se obtiene un metal de 99.90 % de pureza.

La mayor ventaja, y por eso es un proceso que se utiliza hoy en día, es que pueden tratarse materiales con un contenido importante de metales del grupo del platino. (Rommel, 1997)

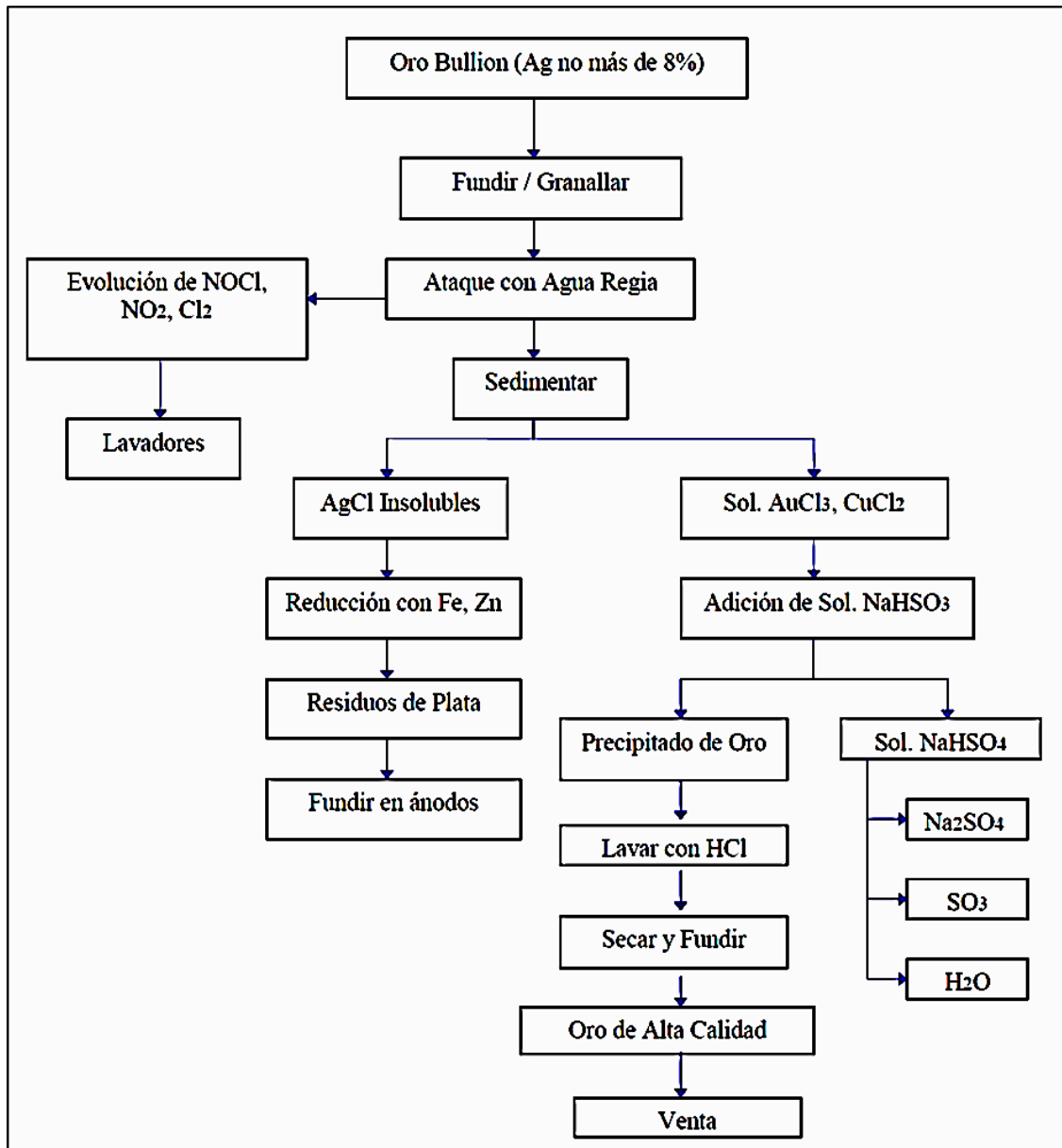


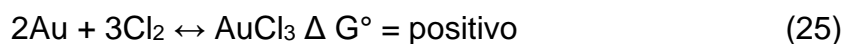
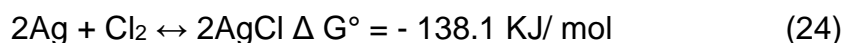
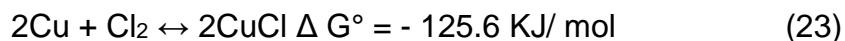
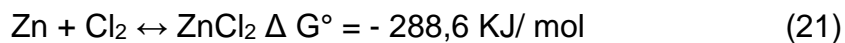
Figura 5 Diagrama de flujo del Proceso con agua regia

#### 2.4.4. Proceso Miller

Desde principios de este siglo, el proceso Miller se ha usado, junto al electrólisis, para el tratamiento de materiales que contienen oro.

En la Figura 6 se muestra un esquema del mismo. El proceso se basa en el hecho de que el oro no forma rápidamente ningún cloruro volátil, mientras que la mayoría de las impurezas que le acompañan sí lo hacen, por lo que se pueden eliminar mediante burbujeo de cloro gas en el oro fundido. El punto final de la operación depende en gran medida del operario, ya que está marcado por la aparición de un color marrón al final de la punta del tubo de burbujeo; este color indica que se está empezando a formar el correspondiente compuesto clorurado de oro.

Las reacciones de formación de los cloruros son:

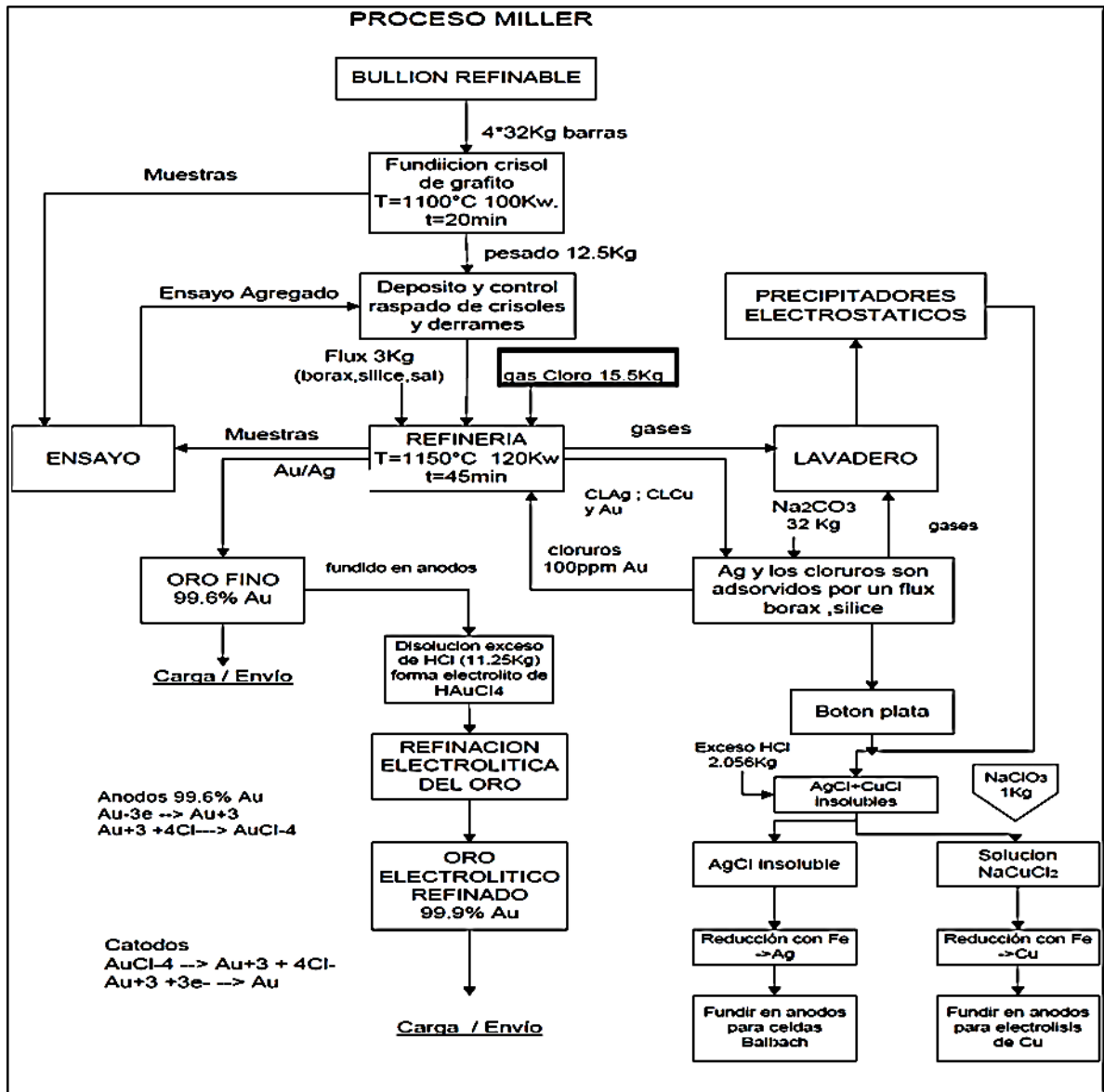


En el proceso de cloración, la presencia de hierro, plomo y zinc tienen una influencia en la velocidad y eficiencia de la eliminación de las impurezas. Aunque termodinámicamente no está favorecida, se observa en la práctica que se elimina el hierro en primer lugar antes que el zinc y el plomo se volatilicen. Además, si no hay hierro, como estos dos metales no forman fácilmente los correspondientes compuestos clorurados, lo que no deja de ser un comportamiento anómalo.

La temperatura del proceso de cloración del oro también ha sido objeto de estudio. Generalmente, dicha temperatura de trabajo es de 1150 °C.

La electrólisis en el proceso Miller, que no es sino una aplicación del proceso Wohlwill, aunque da lugar a la obtención de un producto puro, también presenta problemas, siendo el proceso electrolítico más complejo de lo que pudiera parecer.

Se aprecia que la disolución anódica del oro es en la forma de Au(III), pero en la práctica una parte de este metal pasa a la disolución como Au(I), lo que da lugar a la obtención de malos depósitos catódicos y a la formación de finos de oro en la celda electrolítica. Los finos se pueden suprimir si se emplea una densidad de corriente alta y un cátodo proporcionalmente más pequeño que el ánodo. Para que se forme un oro de la más larga pureza es mejor que el cátodo sea rugoso.



**Figura 6 Diagrama del Proceso Miller de refinación de oro**

### 2.4.5. Proceso Wohlwill

En este proceso se utiliza la electrólisis para el refinado del oro. El metal impuro se moldea en ánodos mientras que los cátodos se preparan de titanio o de oro muy fino. El electrolito es una disolución acuosa de ácido tetracloroaurico



Las reacciones en el ánodo son:



Mientras que las correspondientes al cátodo son:



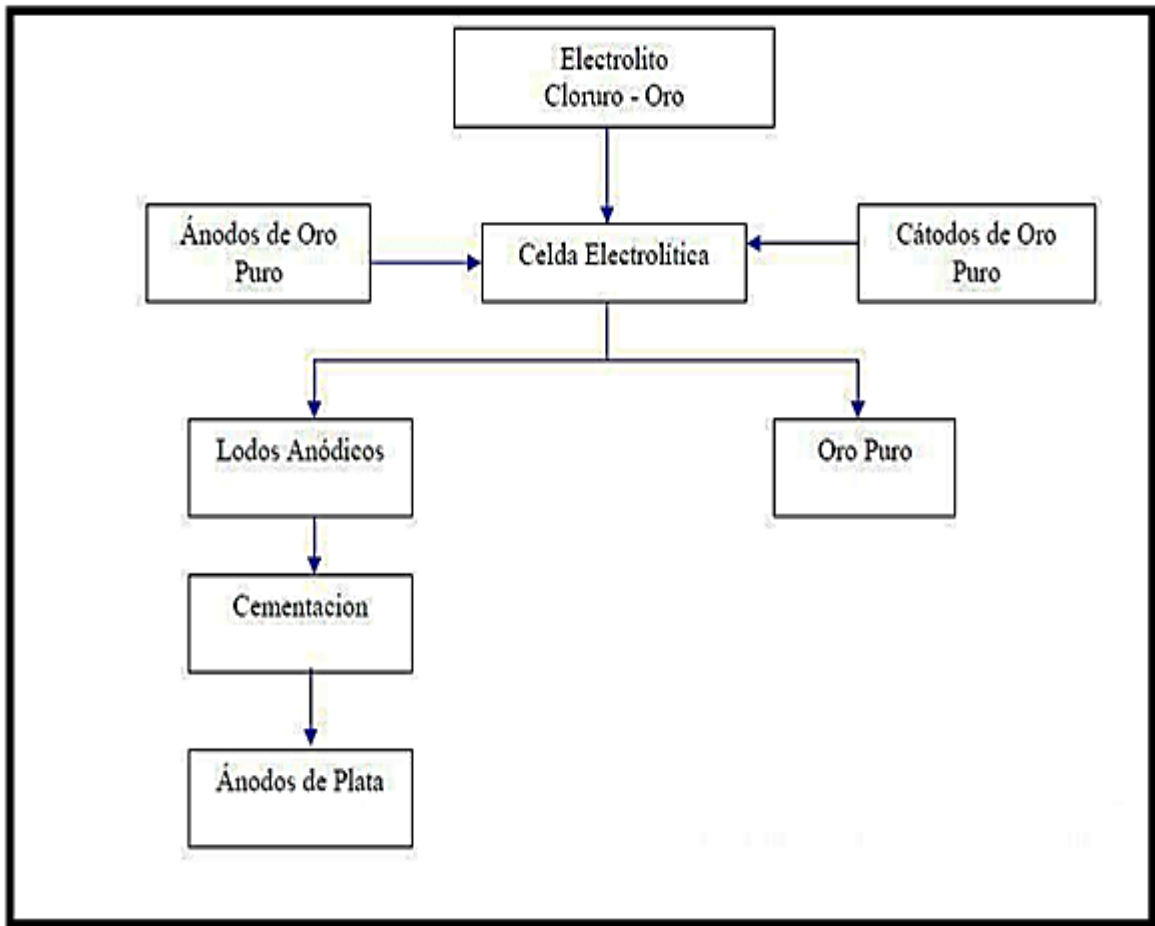
La aplicación del proceso, cuyo esquema se muestra en la Figura N° 7, se ve restringida a materiales con un contenido de plata inferior al 10%. El principal problema se debe a la polarización que da lugar a la presencia de plata y la obtención de cátodos cada vez más impuros, debido a la contaminación física por este metal contenido en el material de partida.

La polarización anódica se puede evitar:

- Introduciendo un componente de corriente alterna en el suministro de corriente continua.
- Sustituyendo parte del ácido clorhídrico por cloruro de sodio.
- Trabajando a elevadas temperaturas.

La impureza del cátodo se reduce mediante agitación con aire y utilizando sistemas que recojan al cloruro de plata que se forma en el proceso. Algunas de las impurezas como el cobre, el zinc, el platino y el paladio, tienden a disolverse, por lo que se acumulan en el electrolito, siendo necesario realizar periódicamente un tratamiento del mismo. En el caso de impurezas insolubles (otros metales del grupo del platino y de la plata) que se forman en el fondo de la celda electrolítica, se hace necesario eliminarlas periódicamente, junto al oro t

ambién precipitado, para un reciclado o eventual tratamiento. Pese a todo, es difícil, mediante este procedimiento obtener de forma continua un oro con un a pureza superior al 99.99%.



**Figura 7 Diagrama del Proceso Wohlwill de refinación de oro**

#### **2.4.6. Proceso Outokumpo**

Este proceso trata lodos anódicos de modo que se facilite el procesado posterior de los metales del grupo del platino y a la vez que disminuya el contenido de oro en los circuitos electrolíticos, tal y como ocurre en el proceso Wohlwill

Este proceso todavía emplea la lixiviación del residuo aurífero que se forma en las celdas de procesamiento de plata. El agente de lixiviación que se emplea es ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, el oro fino que se consigue no se funde en ánodos, sino que se vuelve a tratar, esta vez con agua regia, de forma que se disuelve el oro, metal que se precipita de forma selectiva con sulfuro sódico, bajo condiciones de estricto control del potencial redox. El platino y el paladio contenidos en la disolución de lixiviación se recuperan mediante cementación con hierro.

#### **2.4.7. Proceso Outokumpu (Modificado)**

Se llama Proceso Outokumpu (modificado), por la razón de que en la primera lixiviación, se usó el ácido nítrico, luego de efectuar los ataques correspondientes el residuo y la solución son separados por decantación, para la solución se realiza una cementación para obtener la plata, para el residuo se le hace una segunda lixiviación con agua regia, después a la nueva solución que contiene oro diluido, se le hace una reducción con bisulfito de sodio, hasta obtener el cemento de oro, para luego fundirlo con sus respectivos fundentes y así tener al oro con una buena ley.

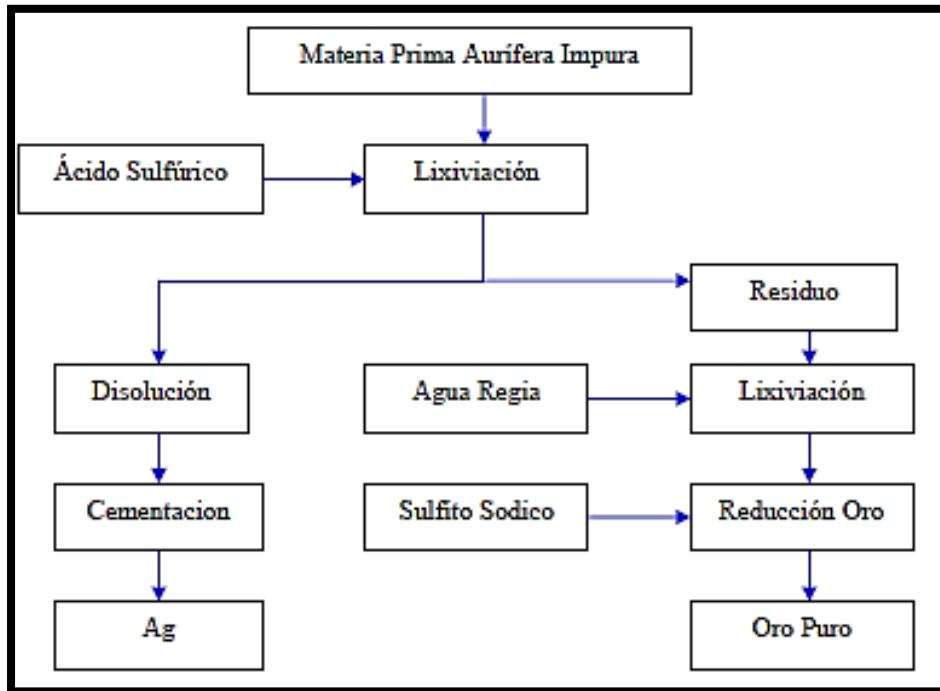


Figura 8 Diagrama del Proceso Outokumpu

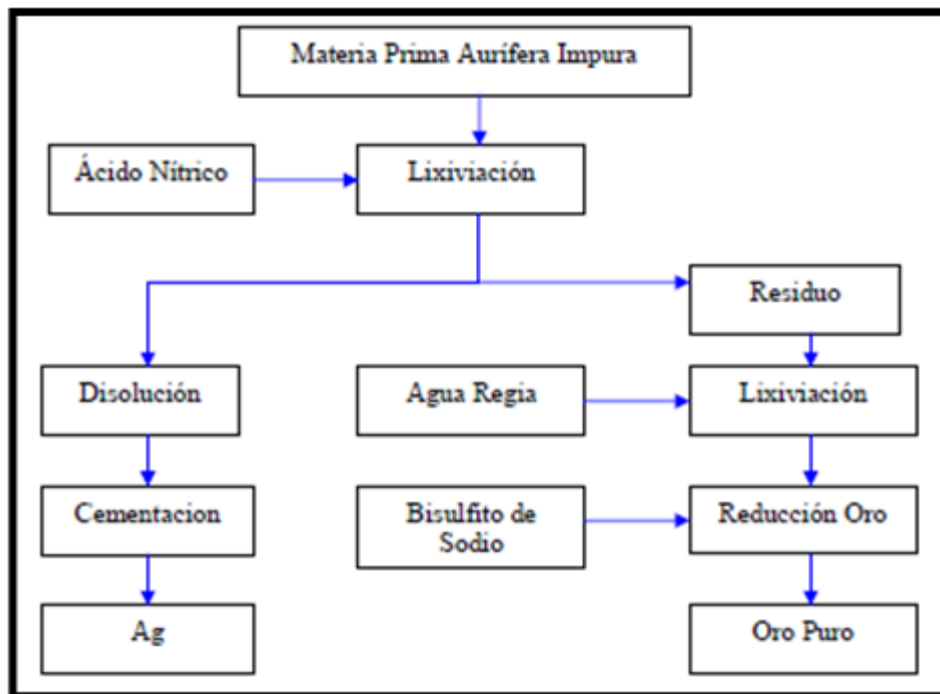


Figura 9 Diagrama del Proceso Outokumpu (Modificado)

#### **2.4.8. Proceso de Base Clorhídrico**

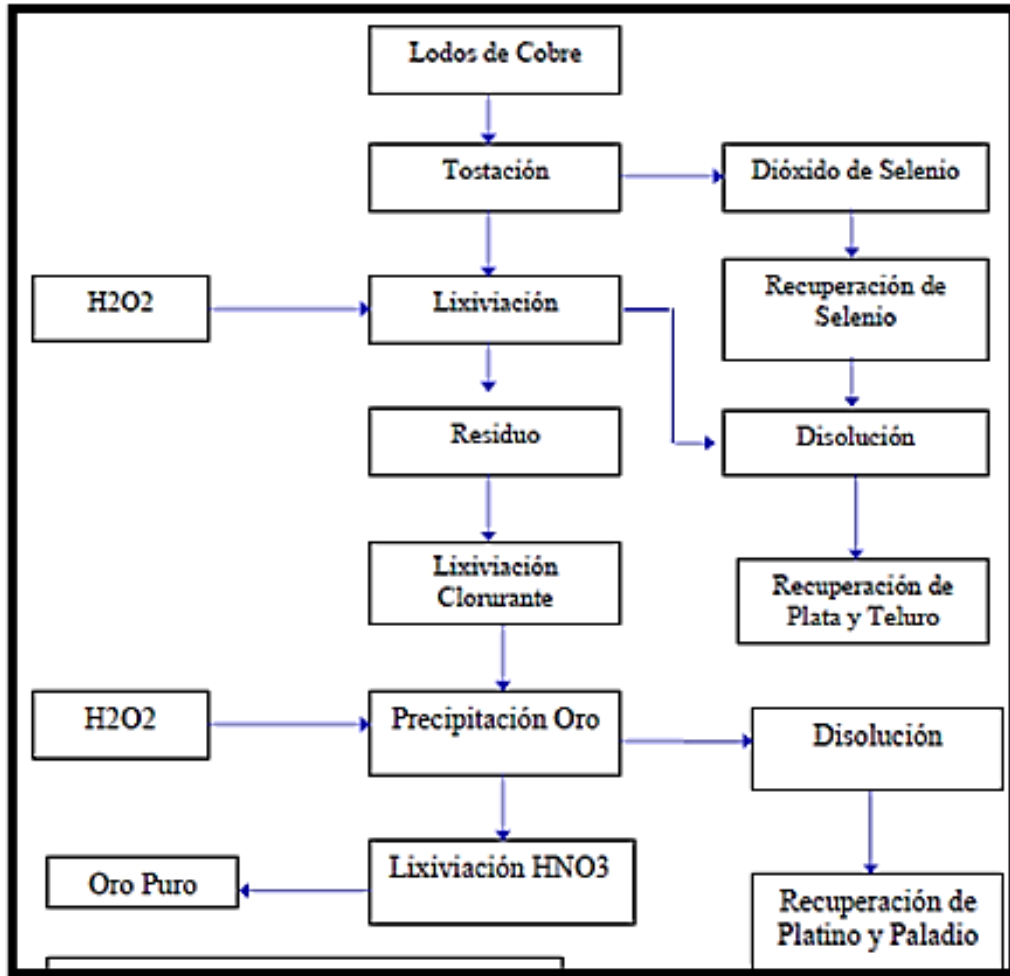
El oro se puede disolver en ácido clorhídrico en presencia de un oxidante. La plata precipita en este medio y se puede aprovechar si se separa. El oro, posteriormente, se precipita con ácido oxálico. Aunque una sola precipitación suele ser insuficiente, el paladio puede precipitar con el oro.

Los metales básicos, como el cobre, se pueden precipitar con  $\text{SO}_2$ . Las precipitaciones se deben repetir varias veces para conseguir metales puros. Este método tiene ventajas ya que es barato en equipo, es rápido y, por lo tanto, recomendable para cantidades pequeñas de metal.

#### **2.4.9. Proceso Sumitomo**

Los lodos anódicos de las refinerías de cobre tratan, en primer lugar, para eliminar el cobre y el selenio, después el producto resultante se digiere con ácido sulfúrico con el fin de eliminar la plata. Los sólidos que resultan de esta operación se lixivian con cloro gaseoso, disolviéndose el oro, el platino y el paladio.

Se recupera el oro precipitándolo con peróxido de hidrógeno, se consumen cantidades que oscilan de 10 a 15 veces la concentración estequiométrica del reductor. El oro así precipitado necesita aún de una posterior lixiviación con ácido nítrico con el fin de conseguir la pureza necesaria para su comercialización. El platino y el paladio se recuperan mediante precipitación con ácido fórmico en forma de un concentrado mixto.



**Figura 10 Diagrama del Proceso Sumitomo**

#### 2.4.10. Proceso Iner

En este proceso se pretende el tratamiento global de los lodos que se producen en las plantas de electro refinado de cobre. En primer lugar, se separan el cobre, el plomo, la plata y el selenio mediante una lixiviación selectiva; a continuación, y también en forma selectiva, el oro se recupera de la disolución de lixiviación mediante extracción con disolventes.

Como agente de extracción se emplea el dibutilcarbitol. La fase orgánica cargada con el metal se lava dos veces con ácido clorhídrico diluido, recuperándose el oro, como una arena fina, mediante una disolución de ácido oxálico a 85°C. El proceso se muestra en la Figura 11.

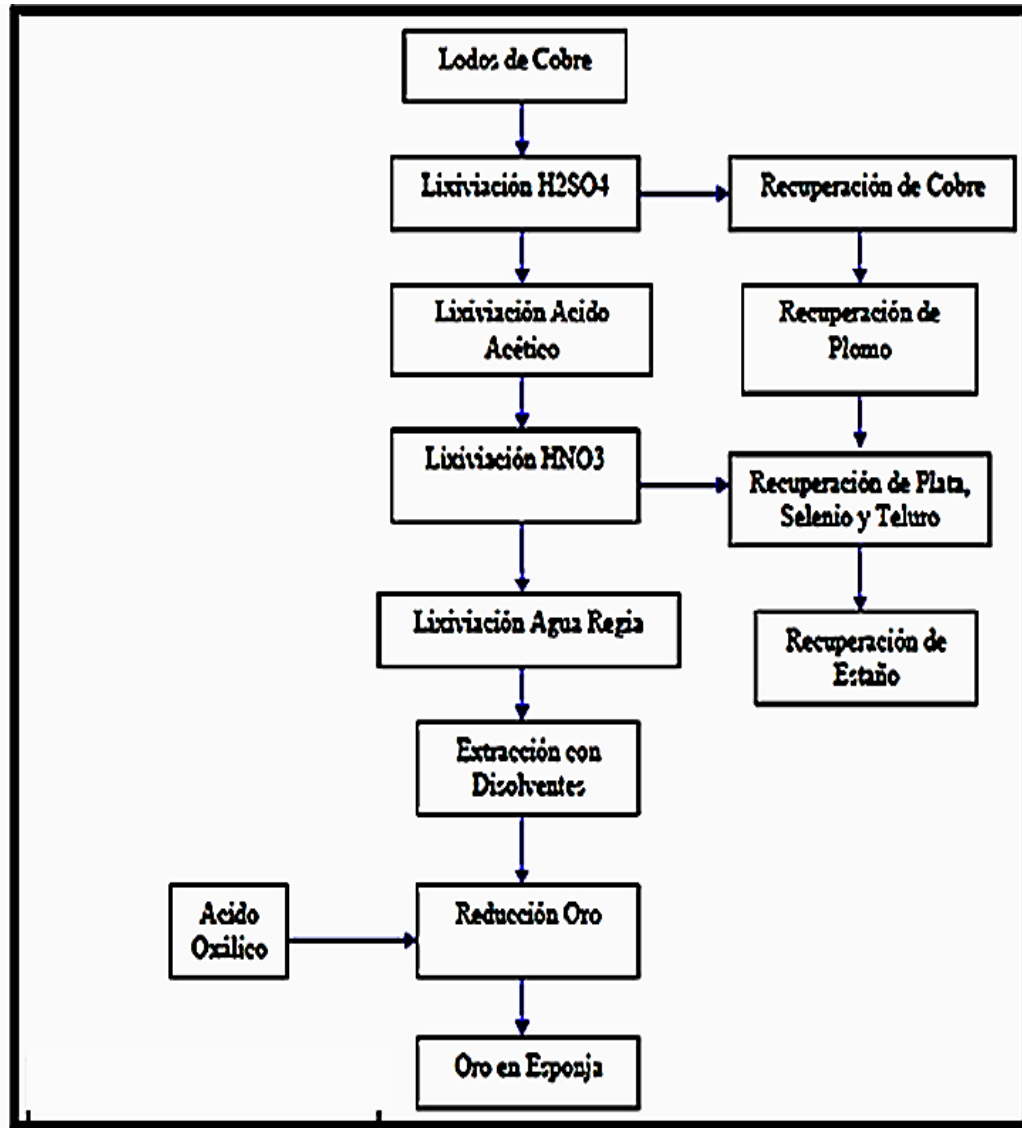


Figura 11 Diagrama del Proceso Iner

#### 2.4.11. Proceso Inco

En la Figura 12 muestra un esquema del proceso INCO. En este proceso, originalmente se trataban, mediante una lixiviación con agua regia, los concentrados que contenían a los metales preciosos. La disolución resultante contenía de 4 a 5 g/l Au, 25 g/l Pd, 25 g/l Pt y otros 20 g/l de elementos considerados como contaminantes.

Estos primeros resultados hicieron que el método de lixiviación se cambiara por un sistema de HCl/Cl<sub>2</sub>, de forma que todos los metales nobles permanecieran en la disolución y se pudiera emplear un circuito de extracción con disolventes para la recuperación de todos ellos. En el caso del oro, el cambio de sistema de lixiviación no influye en el proceso de extracción con disolventes, siempre que la acidez de la disolución final de lixiviación se mantenga entre 105 y 145 g/l HCl.

A la vez que se cambió el sistema de lixiviación, el circuito de extracción con disolventes también sufrió un cambio. Inicialmente, la extracción trabajaba en una etapa en discontinuo, cargándose la fase orgánica con 20-25 g/l Au y obteniéndose un refinado con más de 0.01 g/l del metal. Esta última concentración de oro, aunque aceptable es un proceso de refinado clásico, no lo es en el caso de las operaciones de refinado de los metales del grupo del platino, especialmente en el caso del paladio. La razón es que en la extracción con disolventes del paladio se emplean sulfuros de dialquilo como agentes de extracción que también extraen el oro, de forma que ambos metales se extraen conjuntamente. Además, y puesto que la etapa de reextracción se lleva a cabo en medio amoniacal, existe la posibilidad de que el oro coext

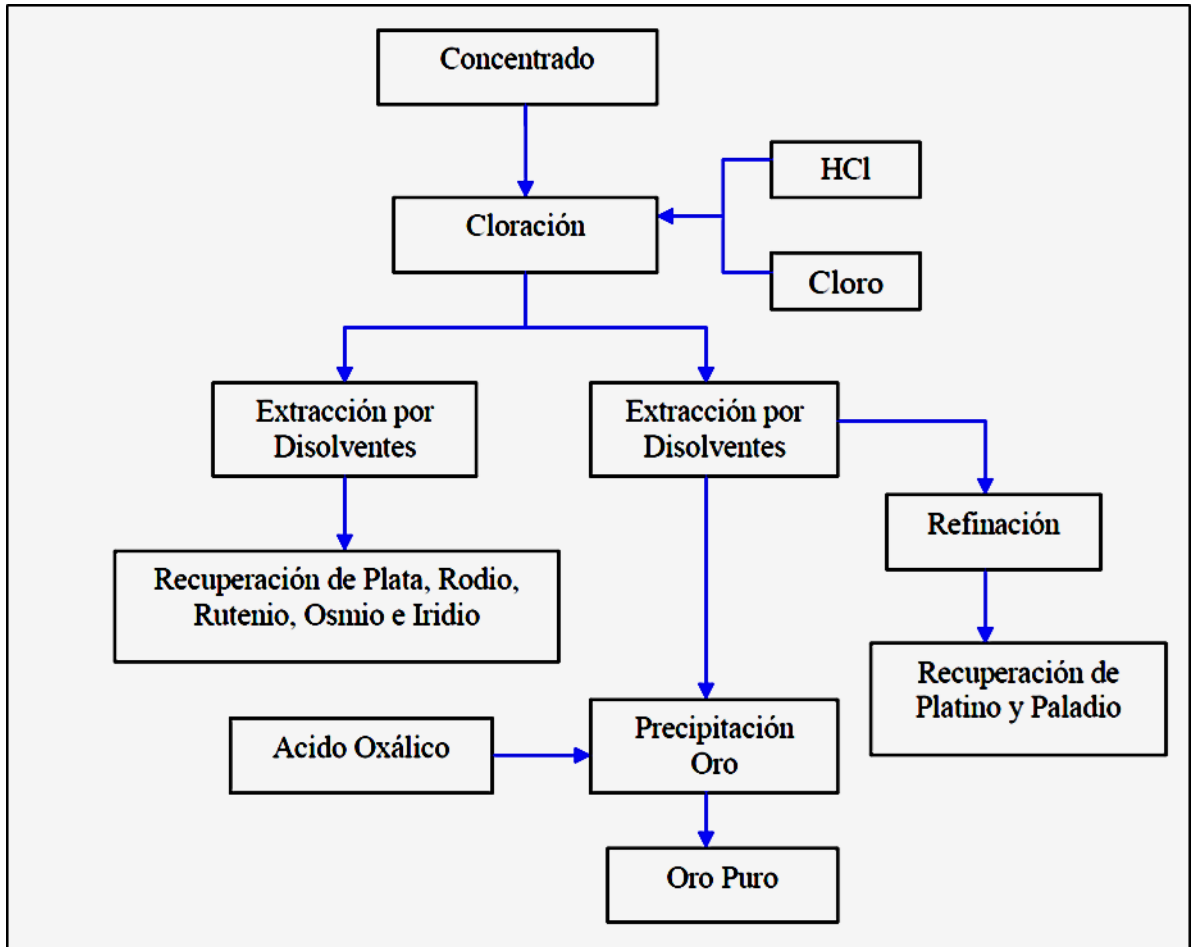
raído forme fulminatos de oro, compuestos muy inestables y con el riesgo potencial de producir explosiones. Se hace necesario mantener la concentración de oro en el refinado debajo de 0.001 g/l para evitar estas situaciones.

En el caso de la plata, las mezclas de este metal con amoníaco también tienen estas características, pero puesto que la plata no se extrae con estos sulfuros de alquilo, no existe la misma necesidad de eliminar este metal de las disoluciones acuosas.

Para mantener la concentración de oro en el orden de concentración mencionado anteriormente, se cambió el sistema de extracción a una operación en dos etapas en contracorriente. De esta forma, y dependiendo de la concentración de oro en el material inicial, se pueden conseguir fases orgánicas cargadas con hasta 30 g/l del metal. A continuación, el sistema opera con un lavado en tres etapas en contracorriente; como disolución acuosa se emplea HCl 1.5 M, esta etapa de lavado elimina las impurezas que se puedan coextraer o arrastrar junto al oro. Este metal se recupera mediante una reextracción con ácido oxálico en caliente. Se ensayaron otros agentes reductores, pero el ácido oxálico es el que da lugar al producto de mayor pureza y más fácilmente manipulable.

La reacción de reducción es lenta, sobre 3 h, y se realiza a unos 90 °C. El oro precipitado se filtra, se lava y se funde para su posterior comercialización.

La mayor desventaja de este proceso es la gran solubilidad del dibutilcarbitol en las disoluciones acuosas, por lo que se ha incorporado al proceso una etapa de reextracción en fase vapor con el fin de recuperar el agente de reextracción.



**Figura 12 Diagrama del Proceso Inco**

#### 2.4.12. Proceso Noranda

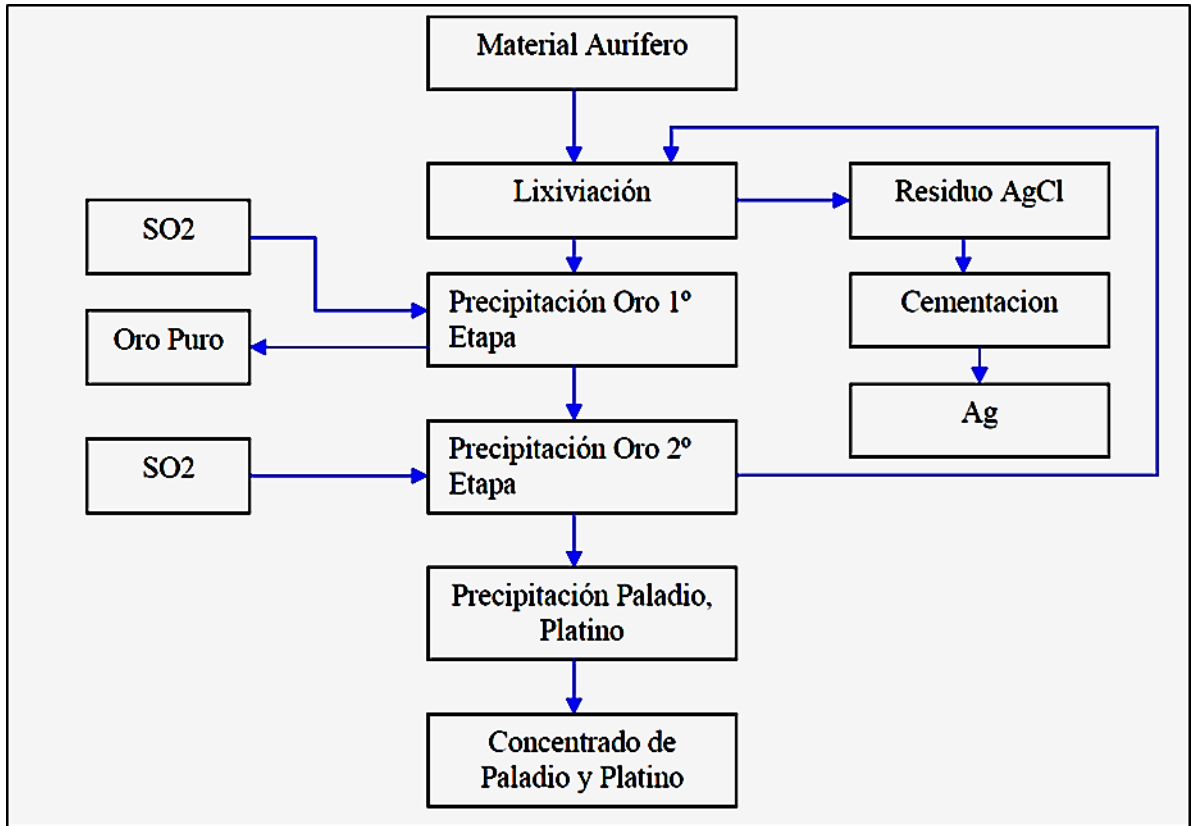
Durante cerca de cincuenta años ha sido empleado, para el refino de metales preciosos, un proceso Noranda que presentaba una serie de deficiencias que se podían resumir en que:

- Se trataban lodos anódicos de los procesos de refino de plata. Era necesario un buen lavado de los lodos para eliminar totalmente el nitrato de los mismos.

- En el proceso de electrorrefino del oro, tanto el paladio como el platino tenían una tendencia a disolverse. La concentración de estos en el electrolito aumentaba a la vez que disminuía el oro.
- El mal funcionamiento del proceso electrolítico conllevaba a un aumento del oro en el circuito con el consiguiente incremento en el coste de producción. Además, en algunas refinerías, la concentración de oro que se reciclaba podía ser muy considerable teniendo en cuenta que el oro en el electrolito debe presentar una concentración.

Todas estas consideraciones hicieron que Noranda desarrollara un nuevo proceso, cuyo esquema se muestra en la Figura 13. En resumen, las etapas del mismo son:

1. Lixiviación del material aurífero con agua regia.
2. Cementación de la plata con hierro (se obtiene una plata que se puede refinar).
3. Precipitación del oro, a 95°C, con SO<sub>2</sub> y en dos etapas. En la primera etapa se obtiene un oro con una pureza mayor del 99,99%. En la segunda se obtiene un oro impuro que se recicla a la etapa de lixiviación.
4. Precipitación de un concentrado paladio – platino, a 95°C. Como agente precipitante se emplea formiato sódico a un pH de 3.5 – 4.
5. Neutralización de los efluentes producidos en la cementación de la plata y la precipitación del platino – paladio reciclando la pulpa para su posterior tratamiento.



**Figura 13 Diagrama del Proceso Noranda**

**2.4.13. Proceso Peruano Minera Poderosa**

Este proceso utiliza el agua regia, para disolver el oro, y separar las impurezas, para luego hacer la cementación del oro utilizando un precipitante, e n este diagrama se ve que tratan de recuperar las mermas posibles en el circuito del proceso. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura 14 y se describe en la Tabla N° 3

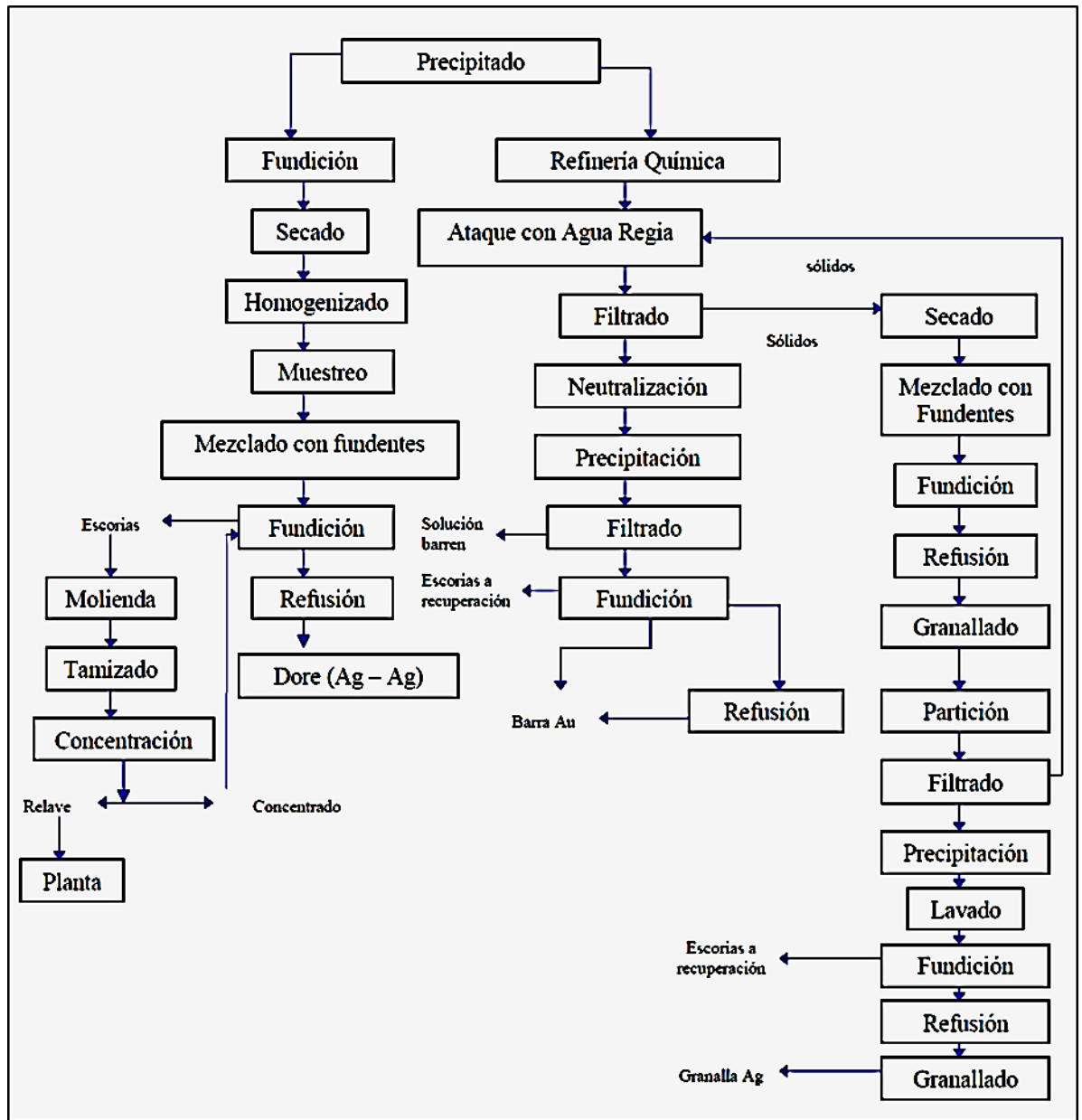


Figura 14 Diagrama del Proceso Minera Poderosa

Tabla 3. Descripción del Proceso Minera Poderosa

<b>DESCRIPCIÓN DEL PROCESO</b>		
La planta de refinación química es un sistema que ha sido diseñado para una performance basada en cada ciclo, para cada estado.		
<b>COMO SE REALIZA</b>	<b>TABLA DE TIEMPOS DE OPERACIONES</b>	
	<b>PROCESO</b>	<b>HORAS</b>
1. Preparación del cemento	Ataque químico	6
2. El ataque con agua regia	Separación S/L y Lavado	3
3. La filtración	Neutralización y precipitación Au	1
4. La Precipitación	Separación Au/L y lavado	3
5. El residuo sólido del ataque con agua regia para la recuperación de la plata	Fundición de precipitado de Au Fundición de residuo (Recuperación de Ag)	2 9
	Total Recuperación Au y Ag	24

En la tabla se describe en forma concisa como se realiza la refinación, la que caracteriza de este proceso es que se trata de minimizar las mermas, se trabaja a escala industrial haciendo el uso del agua regia, otra cosa que beneficia el tratamiento de refino es que el material que va a ser atacado está en forma pulverulenta, la que ayuda a una fácil lixiviación.



## 2.4.10. Comparación de los Métodos de Refinación

**Tabla 4. Comparación de los Métodos de Refinación**

<b>Método de Refinación</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Limitaciones</b>
1. Proceso del Ácido Nítrico	Disuelve los metales base y la plata presente en el mineral problema.	No es aplicable cuando hay presencia de platino, rodio e iridio.	No permite tratar leyes superiores al 30%.
2. Proceso del ácido sulfúrico	Disuelve la plata y otros metales que forman sulfatos.	La presencia de plomo imposibilita la refinación.	No permite tratar leyes superiores al 30%.
3. Proceso con agua regia	Obtención de alta ley de mineral refinado.	La presencia de plata tiende a formar el cloruro de plata.	Solo es aplicable para leyes superiores al 95%.
4. Proceso Wohlwill	Elevada pureza del oro refinado.	La presencia de plata permite obtener cátodos impuros.	Alta temperatura, tratamiento sucesivo de algunos residuos de oro.
5. Proceso Miller	Elevada pureza del oro refinado.	Formación de finos en la celda electrolítica.	Trabajo a muy elevada temperatura.
6. Proceso Outocumpu	Permite tratar cualquier ley de oro. Permite separar el platino y el paladio para su posterior recuperación.	Precisa de doble refinación.	Ninguna limitación para una correcta refinación de oro.
7. Proceso Sumitomo	Permite recuperar el platino y el paladio.	Exceso de consumo de peróxido de hidrógeno para la precipitación de oro.	Solo se usan para lodos anódicos.
8. Proceso INER	Es posible separar el cobre, el plomo, la plata y el selenio mediante una lixiviación selectiva.	Recuperación del oro mediante solventes.	Solo se usa para lodos anódicos de electrorrefino de cobre.
9. Proceso INCO	Permite la recuperación de la plata, platino, paladio y otros metales	Extracción del oro con solventes orgánicos La solubilidad de los solventes orgánicos en disoluciones acuosas	La obtención del oro refinado es lenta en función del tiempo.
10. Proceso Noranda	Es posible la recuperación de otros metales preciosos	Obtención del oro en 2 etapas, en la primera etapa se obtiene oro de muy buena, pero los residuos tienen que ser lixiviados nuevamente.	Método que ha mostrado muchas mejorías en los últimos años.

## 2.5. Proceso de Precipitación

Luego que la reacción química ha culminado, los licores son dejados sedimentar durante varias horas, y la solución sobrenadante es sifoneada, quedando como sedimento el cloruro de plata.

El oro en solución en la forma de cloruro áurico es precipitado selectivamente separándolo de las impurezas de que puede estar acompañado; para ello puede utilizarse uno de los siguientes métodos, eligiendo el más favorable en términos económicos y técnicos.

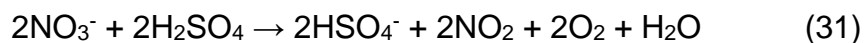
Las sustancias con que se puede precipitar el oro de la solución cloruro áurico, son las siguientes:

Ácido sulfuroso, ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), Acido oxálico, ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ); Acido hipofosforoso, ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ), Acido fórmico, ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ); Anhídrido sulfuroso, ( $\text{SO}_2$ ), Bisulfito de sodio, ( $\text{NaHSO}_3$ ), Cloruro ferroso, ( $\text{FeCl}_2$ ), Nitrito de sodio, ( $\text{NaNO}_2$ ), Peróxido de hidrógeno, ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); Sulfato ferroso, ( $\text{FeSO}_4$ ), Tricloruro de titanio, ( $\text{TiCl}_3$ ).

### 2.5.1. Precipitación con ácido sulfuroso

La precipitación provee una buena separación de oro de soluciones que contienen pequeñas cantidades de paladio y platino, y grandes cantidades de metales bases que usualmente están presentes en las aleaciones de oro. Cantidades de platino como 25 a 100 mg/lit contaminarán el oro precipitado. Por otro lado, grandes cantidades de paladio puede ser tolerable; pero para obtener resultados más precisos el oro precipitado será redissuelto nuevamente.

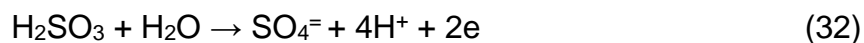
La degradación de los iones nitrato que aún quedan, se puede lograr con la adición de ácido sulfúrico, lo cual ocurre según la siguiente reacción química:



Las semi-

reacciones que ocurren en el proceso de precipitación del oro, son las siguientes:

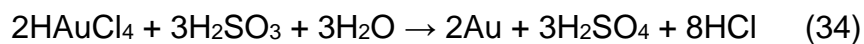
Oxidación:



Reducción:



y la respectiva reacción global es:



requiriéndose 0,62 gr. de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  para precipitar un gramo de oro.

### 2.5.2. Precipitación por medio del Ácido Oxálico

El ácido oxálico se encuentra en el mercado, ya sea de grado analítico o de grado comercial, usándose ésta última por conveniencia económica.

La solución conteniendo el cloruro áurico, debe tener una concentración no mayor de 50 gramos de oro por litro.

La reducción del oro se realiza en caliente y preferentemente cerca del punto de ebullición. La reacción que ocurre es la siguiente:



requiriéndose 0,68 gr. de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  para precipitar un gramo de oro. Pero experimentalmente se usa casi el doble, 1,2 gr. de ácido oxálico por un gramo de oro o sea  $50 \times 1,2 = 60$  gr. de ácido oxálico por cada litro de solución áurica.

La fusión del precipitado final se realiza con una mezcla de 95% de bórax y 5 % de nitrato de potasio, este último sirve para oxidar algunos metales bases como cobre, plomo, etc.

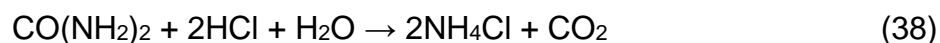
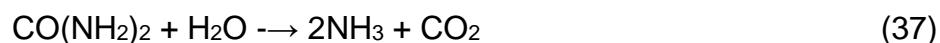
### 2.5.3. Precipitación con Bisulfito de Sodio

En este proceso se obvia la etapa engorrosa de eliminación del exceso de nítrico mediante vaporización sucesiva.

La destrucción del exceso de ácido nítrico se realiza por adición de urea de acuerdo a la siguiente reacción:

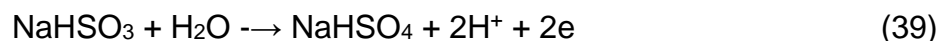


también por disociación y sustitución se logra elevar el pH (pH alrededor de 4 ) de la solución, ello es expresado por las siguientes reacciones:



Finalmente, la precipitación del oro se logra por la adición de bisulfito de sodio en una proporción superior a la resultante del cálculo estequiométrico.

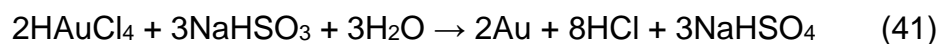
Oxidación:



Reducción:

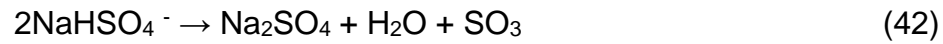


Reacción neta:



requiriéndose 0,79 gr. de bisulfito de sodio para precipitar un gramo de oro.

La evolución de gases en esta etapa es producto de la descomposición del bisulfito de sodio,  $\text{NaHSO}_4$ :



#### **2.5.4. Precipitación con Nitrato de Sodio**

Este método es descrito para la precipitación del oro que se encuentra en solución como cloruro áurico, libre de iones nitrato y con posible presencia de metales del grupo del platino los cuales permanecerán en solución.

En la operación, primeramente, el oro es precipitado con nitrito de sodio a pH 1.5, y luego mediante el ajuste a pH 8 se precipitan como hidróxidos el oro, cobre, zinc, níquel e indio, de los cuales, el oro es removido mediante la disolución con ácido clorhídrico.

## **CAPÍTULO III**

### **TRABAJO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍAS**

#### **3.1. TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE DISOLUCIÓN**

Para demostrar teóricamente por qué se disuelven el cobre y la plata en una solución de ácido nítrico y el oro no, se estudió el comportamiento termodinámico de estos tres metales calculando los valores de energía libre de Gibbs de las reacciones anteriormente mencionadas correspondientes a la disolución del cobre y la plata con el fin de demostrar su ocurrencia a múltiples temperaturas. Como se observa en las Tablas 5 y 6, los valores de  $\Delta G$  son negativos en todo el rango de temperatura analizado y además las constantes de equilibrio son relativamente altas, confirmando la espontaneidad de las reacciones.

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

**Tabla 5. Constantes termodinámicas y cinéticas para la reacción de disolución de la plata**

<b>Ag + 2HNO<sub>3</sub> = AgNO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>O</b>					
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kcal</b>	<b>cal/K</b>	<b>kcal</b>		
0.000	-6.642	23.982	-13.193	3.602E+010	10.557
20.000	-6.848	23.256	-13.665	1.543E+010	10.188
40.000	-7.028	22.660	-14.124	7.211E+009	9.858
60.000	-7.182	22.183	-14.572	3.633E+009	9.560
80.000	-7.309	21.812	-15.012	1.954E+009	9.291
100.000	-7.408	21.538	-15.445	1.114E+009	9.047
120.000	-7.480	21.351	-15.874	6.683E+008	8.825
140.000	-7.522	21.245	-16.300	4.198E+008	8.623
160.000	-6.935	22.602	-16.725	2.750E+008	8.439
180.000	-6.916	22.643	-17.177	1.927E+008	8.285
200.000	-6.865	22.754	-17.631	1.395E+008	8.144

**Tabla 6. Constantes termodinámicas y cinéticas para la reacción de disolución del cobre**

<b>Cu + 4HNO<sub>3</sub> = Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2NO<sub>2</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O</b>					
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kcal</b>	<b>cal/K</b>	<b>kcal</b>		
0.000	-26.299	42.655	-37.950	2.328E+030	30.367
30.000	-28.014	36.698	-39.139	1.655E+028	28.219
60.000	-29.696	31.406	-40.159	2.222E+026	26.347
90.000	-31.339	26.682	-41.029	4.942E+024	24.694
120.000	-32.939	22.449	-41.765	1.654E+023	23.219
150.000	-34.490	18.647	-42.380	7.770E+021	21.890
180.000	-35.980	15.242	-42.887	4.852E+020	20.686
210.000	-37.402	12.204	-43.298	3.866E+019	19.587
240.000	-38.746	9.505	-43.623	3.807E+018	18.581
270.000	-40.006	7.118	-43.872	4.511E+017	17.654
300.000	-41.176	5.020	-44.053	6.301E+016	16.799

La plata y el cobre son disueltos a condiciones normales por el ácido nítrico.

Se obtuvieron diagramas para estos dos metales en solución de HNO<sub>3</sub> como

se muestra en las Figuras 15 y 16; en ambos casos se observa la presencia de los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^{++}$  y de los metales reducidos ( $\text{Ag}$  y  $\text{Cu}$ ) en la región de estabilidad del agua a pH bajo.

La Figura 15a muestra los diagramas para dos concentraciones diferentes de  $\text{HNO}_3$  en el caso de la plata. Se observa que al aumentar la concentración de ácido aparece la zona de estabilidad del nitrato de plata sólido ( $\text{AgNO}_3$ ), el cual se deposita generalmente sobre el material que está siendo refinado. La

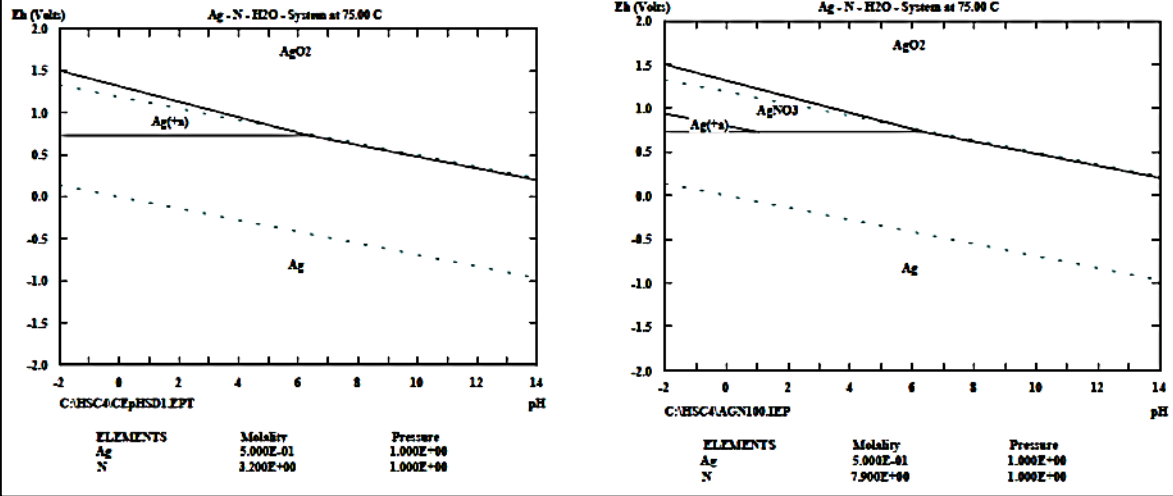
Figura 16a muestra el mismo cambio de concentración de  $\text{HNO}_3$  para el cobre; en este caso el nitrato de cobre es totalmente soluble.

Las Figuras 15b y 16b corresponden a diagramas de Pourbaix combinados para diferentes concentraciones del metal en estudio (en este tipo de diagrama se sobreponen dos o más diagramas en uno). En ambos casos la zona de estabilidad de los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^{++}$  se reduce ligeramente hacia la izquierda al aumentar la concentración de metal. Esto indica que siempre debe haber una cantidad de ácido en exceso en relación al necesario según la estequiometría para mantener el pH lo suficientemente bajo como para permitir la disolución de los metales.

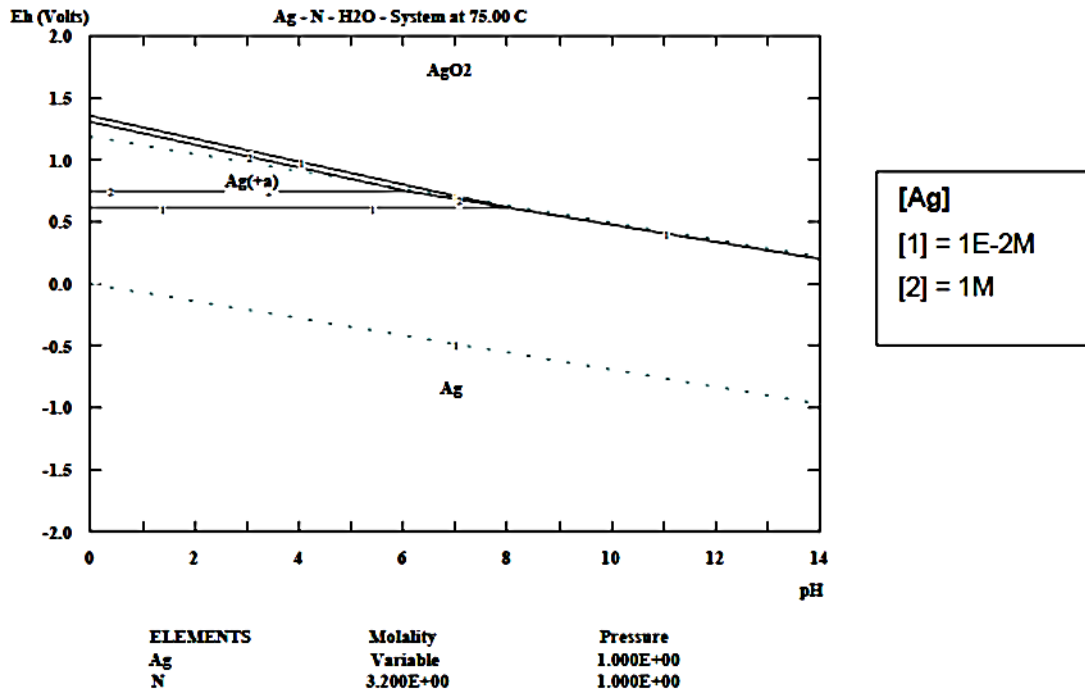
La influencia de la temperatura en los sistemas se observa en los diagramas combinados de las Figuras 15c y 16c. Las zonas de estabilidad solo presentan ligeros cambios al elevar la temperatura de 25 a 75°C, lo cual indica que esta variable afecta principalmente la cinética de la disolución de los metales, aumentando la velocidad de las reacciones.

### **Figura 15. Diagramas de Pourbaix para la plata en solución de $\text{HNO}_3$**

a. Diagramas Eh-pH para dos concentraciones de HNO3



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



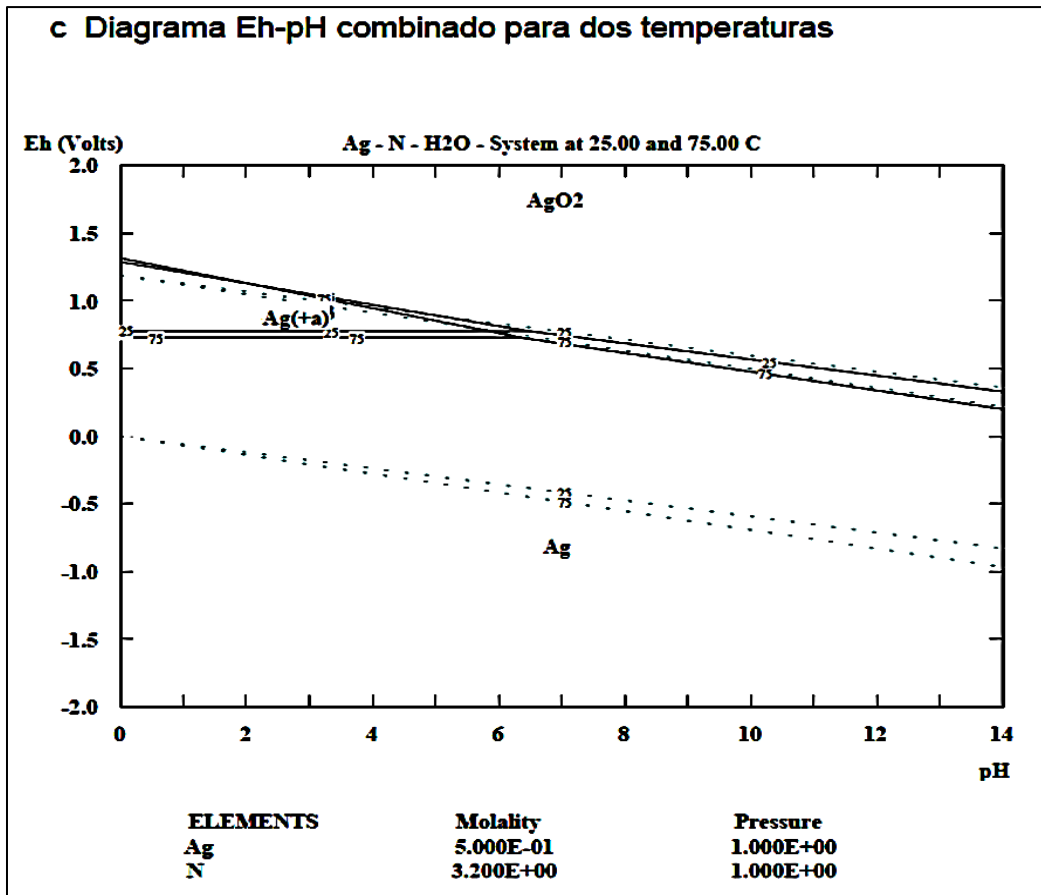
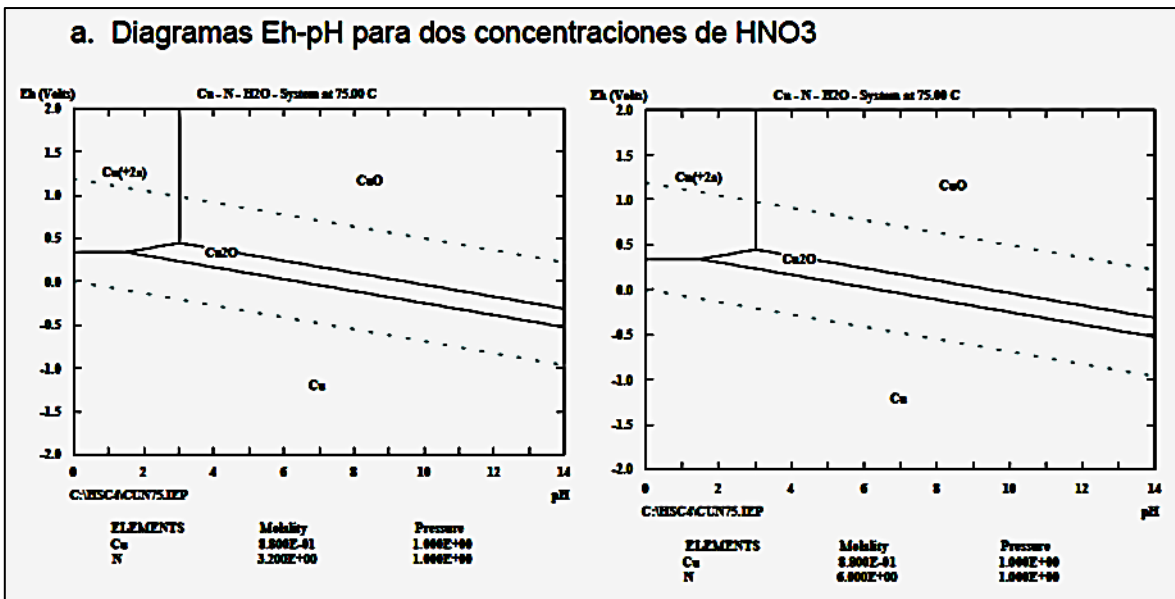
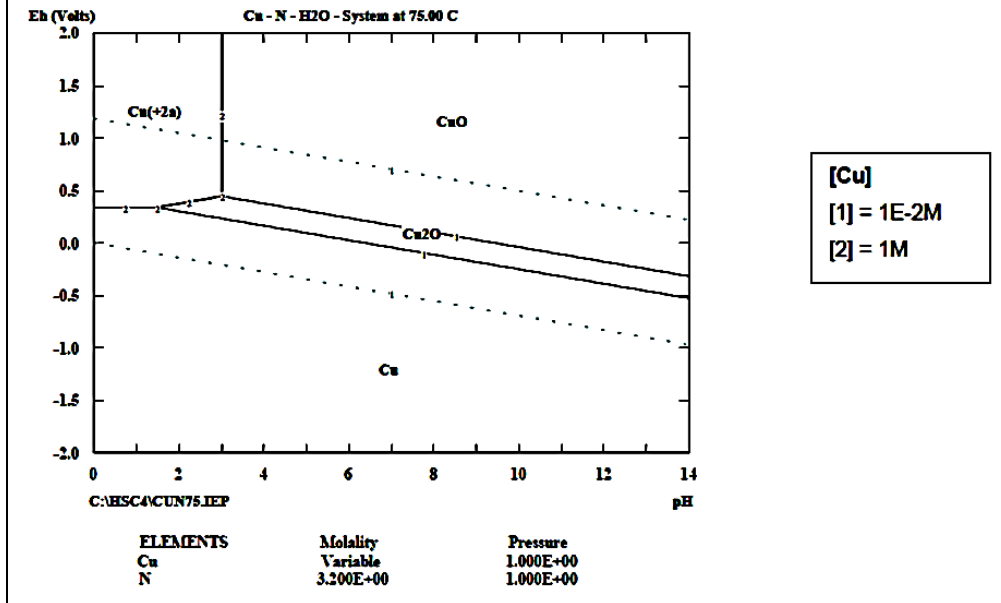


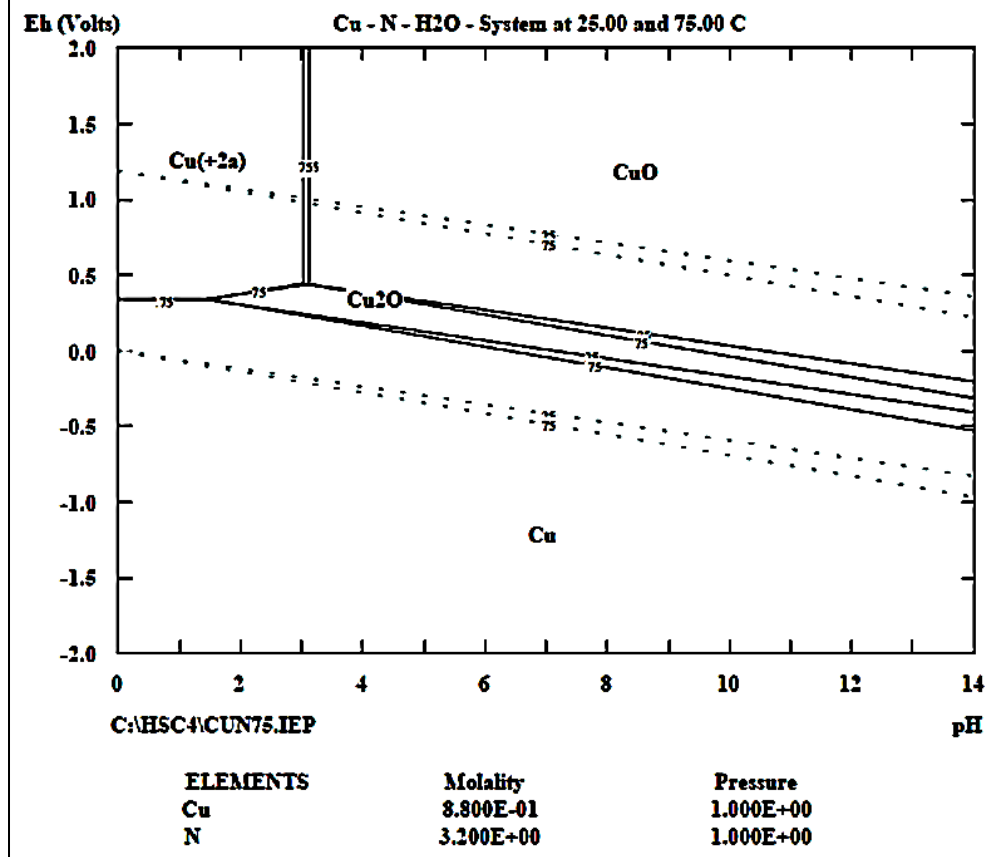
Figura 16. Diagramas de Pourbaix para el cobre en solución de HNO<sub>3</sub>



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

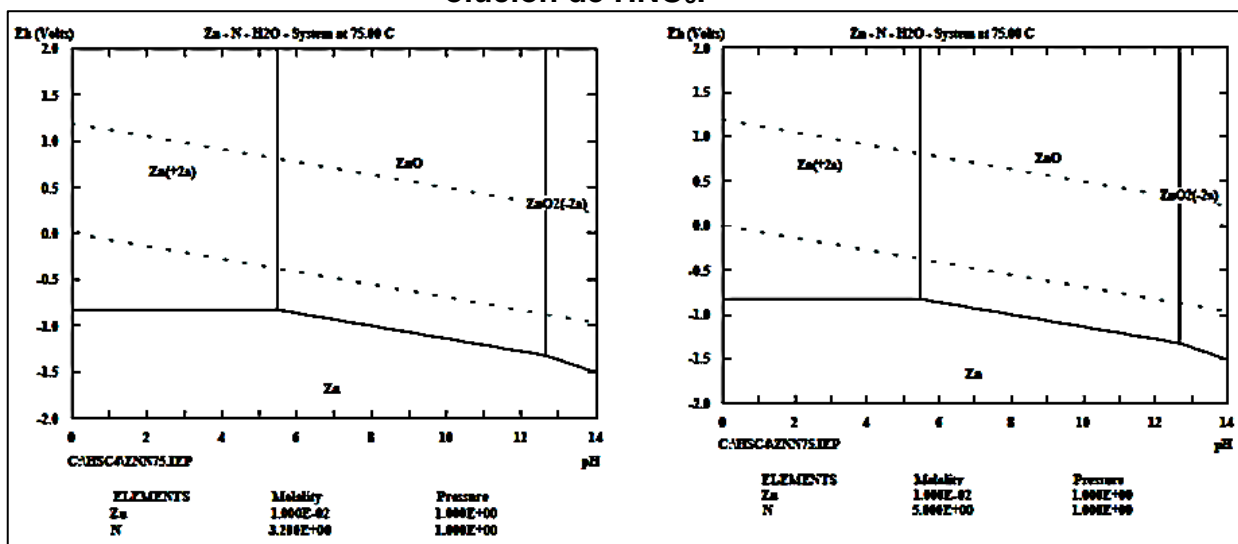


c. Diagrama Eh-pH combinado para dos temperaturas



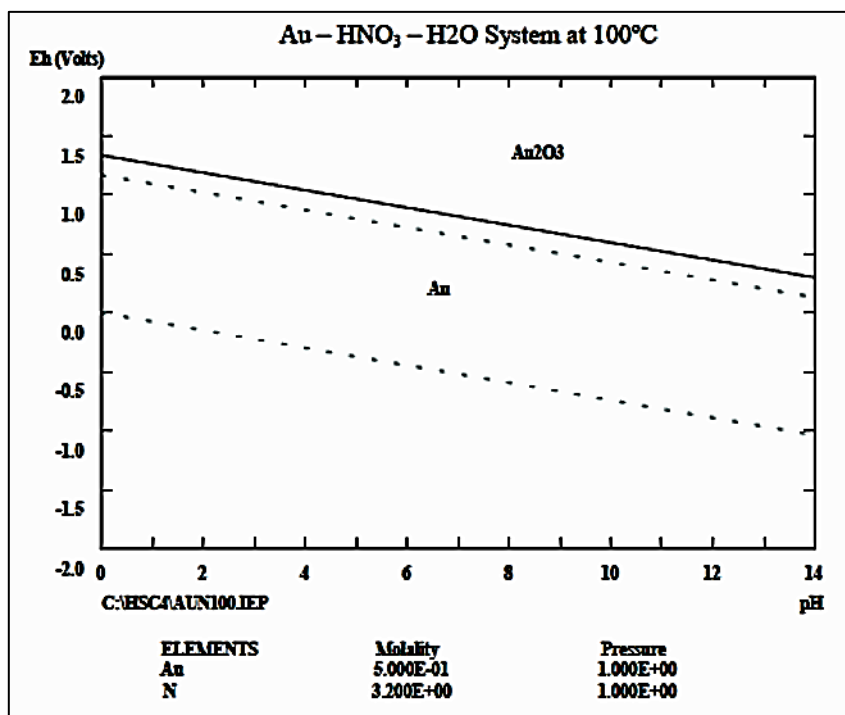
Uno de los metales más comunes que se encuentra como impureza en el material a refinar es el zinc; se hizo el mismo análisis termodinámico para este metal encontrándose que el ión  $Zn^{++}$  es estable a las concentraciones de ácido, de Zn y las temperaturas estudiadas anteriormente. La Figura 17 muestra los diagramas Eh-pH para dos concentraciones de ácido en el caso del zinc.

**Figura 17. Diagramas de Pourbaix para el en diferentes concentraciones de solución de  $HNO_3$ .**



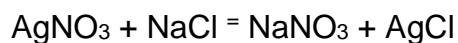
En contraste el diagrama de Pourbaix para el oro (Figura 18) muestra la no estabilidad de las especies iónicas de este metal en la zona de estabilidad del agua, explicándose porque el oro permanece en su estado reducido durante el proceso de refinación con ácido nítrico.

**Figura 18 Diagrama de Pourbaix para el oro en solución de ácido nítrico**



### 3.2. PRECIPITACIÓN DE LA PLATA CON CLORURO DE SODIO

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



El cloruro de plata es reducido a plata metálica en un medio ácido (una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10%) y con la adición de aluminio, cobre, hierro o zinc.

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



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

### 3.3. PROPIEDADES DEL ÁCIDO NÍTRICO

El ácido nítrico puro es líquido e incoloro a la temperatura ordinaria. En estado sólido también es incoloro. Es inestable, el líquido está disociado en pentóxido de dinitrógeno y agua. Es soluble en agua en todas las proporciones con gran desprendimiento de calor. Su punto de congelación es de  $-41^{\circ}\text{C}$  y su punto de ebullición de  $121^{\circ}\text{C}$ . Tiene una presión de vapor a  $25^{\circ}\text{C}$  de  $6.4\text{Kpa}$  y una densidad relativa de  $1.41\text{g/cm}^3$ .

Concentrado es un poderoso agente oxidante, y de los metales sólo el Au, Pt, Rh, e Ir no son atacados por él; sin embargo, algunos metales como el Al, Fe y Cr, se pasivan por la acción del ácido concentrado, la razón de este hecho es la formación de una película impermeable o insoluble de óxido. El único metal que libera  $\text{H}_2$ , y sólo en la etapa inicial de la reacción, es el Mg; los otros metales reducen generalmente al nitrógeno.

El Au y los metales del grupo del platino se disuelven en agua regia (tres partes de HCl concentrado y una parte de  $\text{HNO}_3$  concentrado). El poder oxidante del  $\text{HNO}_3$  depende marcadamente de su concentración, a concentraciones menores de 2M, su poder oxidante es casi nulo. Es un ácido fuerte que presenta la propiedad de los ácidos de neutralizar las bases y de desplazar otros áci

dos más débiles. Sobre la piel produce una coloración amarillenta al reaccionar con ciertas proteínas y formar ácido xantoproteico amarillo.

Además, es un ácido muy oxidante; en el  $\text{HNO}_3$  el número de oxidación del nitrógeno es +5, el máximo que puede tener el nitrógeno, por tanto, la tendencia de éste es a reducirse. Los productos de la reducción dependen de la concentración del ácido nítrico y de la naturaleza del agente al que se le enfrente.

### **3.3.1. Toxicidad del ácido nítrico**

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

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

## **3.4. CARGA CONTAMINANTE**

### **3.4.1 Metales pesados**

Son aquellos elementos químicos con una alta densidad y que son tóxicos a bajas concentraciones. Sus altas concentraciones presentes actualmente en

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

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

**Tabla 7. Clasificación de los metales pesados según su toxicidad**

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

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

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

**Tabla 8. Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario en el Perú**

PARÁMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr <sup>+6</sup>	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	500
Sulfuros	mg/L	S <sup>-2</sup>	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH <sup>+4</sup>	80
pH <sup>(2)</sup>		pH	6-9
Sólidos Sedimentables <sup>(2)</sup>	mL/L/h	S.S.	8.5
Temperatura <sup>(2)</sup>	°C	T	<35

### 3.4.2 Evaluación de la carga contaminante

Además del contenido de metales existen otros parámetros que permiten dar una idea del nivel de contaminación de los efluentes industriales, tales como el pH, la temperatura, la acidez, la conductividad, la turbidez, los sólidos total es, los sólidos disueltos y suspendidos entre otros; que se encuentran también regulados en la actualidad, tal como se muestra en la Tabla 8.

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

Un indicador o índice de carga contaminante (ICC) para los efluentes del proceso de refinación química de oro con ácido nítrico fue propuesto en el trabajo de grado de Guerrero y Mindiola, el cual engloba las diferentes variables fisicoquímicas que intervienen en el proceso con el objeto de mostrar su efecto contaminante y su incidencia en los vertidos.

Para el cálculo del ICC, es necesario medir factores físicos y químicos con la ayuda de una escala cualitativa, que clasifica los efluentes analizados a partir de la normatividad, toxicidad y amenaza ambiental que estos representan.

La escala de calificación estándar utilizada para la determinación de calidad de cada uno de los parámetros a determinar se muestra en la Tabla 9.

**Tabla 8. Escala de calificación estándar para los diferentes parámetros**

<b>VALORACIÓN</b>	<b>CALIDAD</b>
0	Pésimo
10	Muy malo
20	Malo
30	Desagradable
40	Impropio
50	Normal
60	Aceptable
70	Agradable
80	Bueno
90	Muy Bueno
100	Excelente

La anterior escala de calificación hace referencia a tres puntos claves, donde el primero indica el 100% de calidad, ya que se encuentran los valores ideal

es de emisión. El segundo valor es el 50% de calidad, el cual contiene el valor máximo permisible. Por último, se encuentra el valor de calidad cero, donde se excede cincuenta veces el valor permisible de la variable.

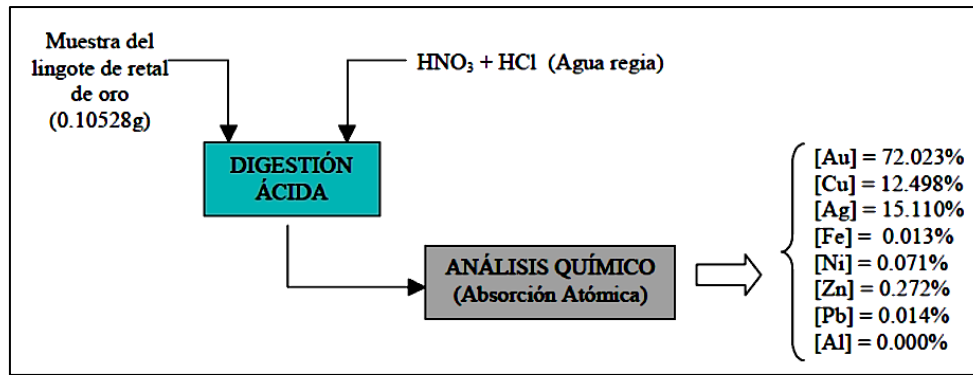
Además, la escala superior indica que para el valor de calidad impropio se considera el valor de la variable 2 veces por encima de la norma, mientras para desagradable, malo, muy malo y pésimo se consideran los valores de 5, 10, 20 y 50 veces por encima de la norma respectivamente.

### **3.5. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

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

#### **3.5.1 Caracterización de la muestra de oro a refinar**

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



**Figura 19 Esquema del proceso de caracterización química de la muestra**

Como se observa en la Figura 19, en los resultados del análisis químico el contenido de oro es aproximadamente 72%, lo cual corresponde a un oro de menos de 18 quilates. Además del oro los metales más representativos son el cobre y la plata, sumando entre los tres 99.631% de la aleación.

### 3.5.2 Encuarte del lingote de retal de oro

Como se observó en los fundamentos teóricos para lograr la disolución de la mayor cantidad de metales no deseados es necesario que el contenido de oro esté entre 250 y 285 milésimas. Para tal fin el metal que se desea refinar se funde con la cantidad necesaria de cobre para lograr dicha composición. Para fundir el lingote de retal con el cobre, proveniente de alambres para cableado eléctrico, se usó un soplete con mezcla de gas oxiacetileno. Finalmente, el nuevo lingote obtenido se sometió a un proceso de laminación para así aumentar su área superficial y facilitar el posterior ataque con ácido nítrico. En la Figura 20 se muestra el esquema del proceso.

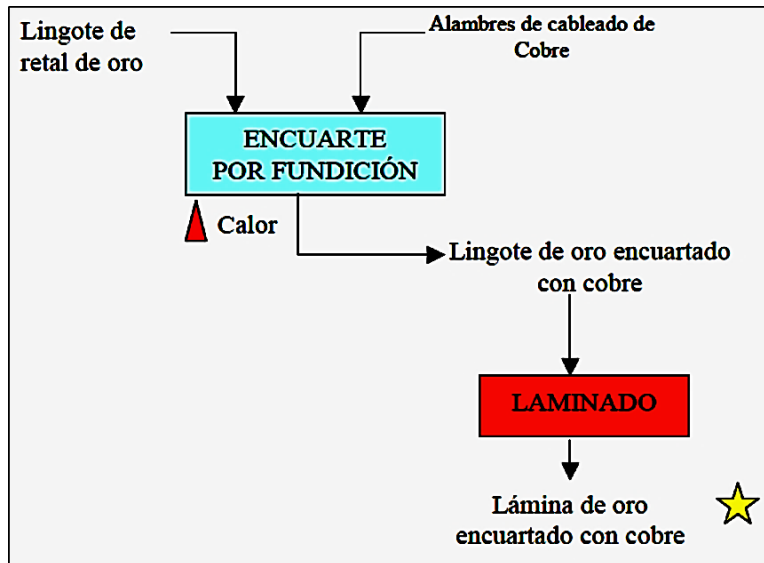


Figura 20 Esquema del proceso de preparación de la muestra de retal de oro laminado, encuartado con cobre.

### 3.5.3 Caracterización química de la muestra

Al finalizar el proceso de encuarte y laminación del oro a refinar, las dimensiones de la lámina obtenida fueron de aproximadamente 1.1 m. de longitud por 2cm de ancho y un espesor promedio de 0.15 mm. Debido a la longitud de la lámina encuartada y a la necesidad de caracterizarla más precisa posible para la experimentación, se la dividió en seis secciones y de cada una de éstas se tomaron muestras cuadradas, por duplicado, de aproximadamente 0.1 gramos, como se muestra en la Figura 21.

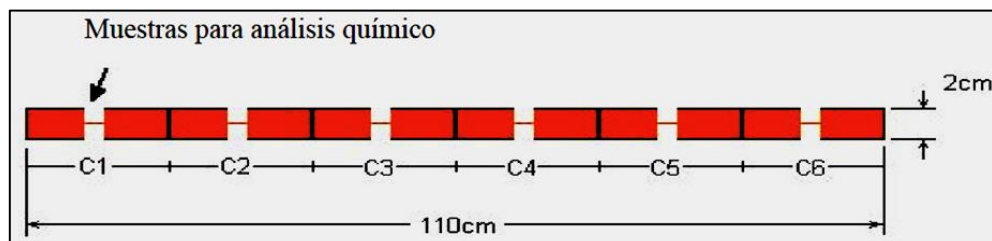


Figura 21 Representación de la lámina encuartada y la localización de las muestras tomadas

Para realizar el análisis químico se disolvieron con agua regia por aparte, las muestras de cada una de las seis secciones y las soluciones resultantes se almacenaron para las posteriores lecturas de absorción atómica.

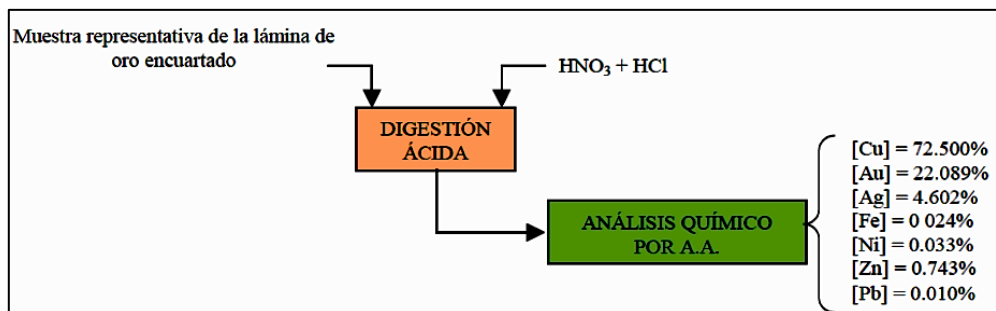
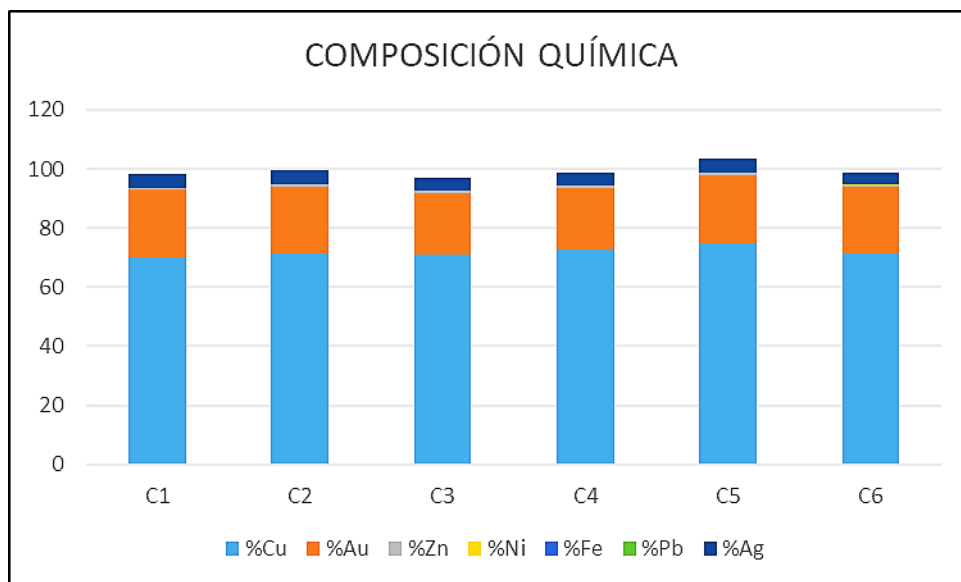


Figura 22 Proceso de caracterización química de la lámina de material encuartado con cobre

Tabla 9. Composición química de la lámina de oro encuartada con cobre

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA ENCUARTADA							
Muestra	%Cu	%Au	%Zn	%Ni	%Fe	%Pb	%Ag
C1	69.995	23.004	0.536	0.041	0.021	0.008	4.785
C2	71.205	22.871	0.874	0.024	0.015	0.011	4.691
C3	70.784	21.069	0.695	0.031	0.022	0.014	4.573
C4	72.878	20.728	0.683	0.028	0.012	0.013	4.338
C5	74.978	22.698	0.827	0.042	0.045	0.007	4.926
C6	71.587	22.159	0.812	0.033	0.027	0.005	3.957
PROMEDIO	71.905	22.088	0.738	0.033	0.024	0.010	4.545
MÁXIMO	74.978	23.004	0.874	0.042	0.045	0.014	4.926
MÍNIMO	69.995	20.728	0.536	0.024	0.012	0.005	3.957
DESV. STD	1.782	0.971	0.125	0.007	0.012	0.004	0.350

- Los porcentajes corresponden a la composición promedio de las dos muestras tomadas en cada sección, duplicados.



**Figura 23 Composición química de las diferentes secciones de la lámina de oro encuadrada con cobre**

### 3.6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.6.1 Variables estudiadas

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

rtado (sin refinar), según la caracterización presentada anteriormente, y las cantidades de cobre y plata presentes en la solución posterior a la refinación, estas últimas leídas mediante el equipo de espectrofotometría de absorción atómica.

### **3.6.2 Diseño de experimentos**

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

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

Tabla 10. Diseño de experimentos

**Diseño A.**

	VARIABLE	Niveles	
		(-)	(+)
A	Temperatura (°C)	70	95
B	[HNO <sub>3</sub> ] (%)	40	65
C	R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	20	37

Pruebas en puntos medios (4)	
VARIABLE	Valor
Temperatura (°C)	83
[HNO <sub>3</sub> ] (%)	53
R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	29

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

**Diseño B.**

	VARIABLE	Niveles	
		(-)	(+)
A	Temperatura (°C)	30	70
B	[HNO <sub>3</sub> ] (%)	10	40
C	R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	10	20

Pruebas en puntos medios (4)	
VARIABLE	Valor
Temperatura (°C)	50
[HNO <sub>3</sub> ] (%)	25
R (Volumen ácido / masa de material a refinar) ml/g	15

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

**3.6.3 Procedimiento experimental**

Cada prueba se efectuó con pesos de la muestra del orden de 0.3 gramos a excepción de las cuatro pruebas del diseño A cuyo valor de R era el más bajo (10mL/g) en cuyo caso se usaron láminas del orden de 0.6 gramos. Esto debido a que para valores bajos de R el volumen de solución es pequeño y no

alcanza a cubrir por completo la lámina de material a refinar. Para las pruebas se instaló una placa de calentamiento con control de temperatura mediante una termocupla en un baño de aceite mineral (Figura 10). Primero se dispóní a la solución de ácido nítrico, preparada según la concentración necesaria, e n un vaso de precipitados dentro del baño de aceite sobre la placa de calenta miento y con la termocupla sumergida en el aceite. Cuando la temperatura d el baño se había estabilizado en el valor requerido para la prueba a realizar se introducía la lámina de material encuartado en el vaso de precipitados cont eniendo la solución de ácido nítrico. A partir de este momento se inicia la rea cción química; se desprenden los gases nitrosos y la solución se torna de dif erentes tonos de color azul verdoso dependiendo de los valores de las variab les. Para todas las pruebas se dejó la lámina en la solución de ácido nítrico d urante un tiempo constante de 10 minutos. Finalmente, el vaso con la solució n y la lámina en su interior se retiraban y se procedía a filtrar y lavar repetidas veces con agua destilada. La solución filtrada se aforaba y llevaba posterior mente a la etapa de análisis químico.

La toma de alícuotas de las soluciones se hizo mediante micro pipetas. Para pesar las muestras se utilizó una balanza de  $\pm 0.01$ mg de precisión.

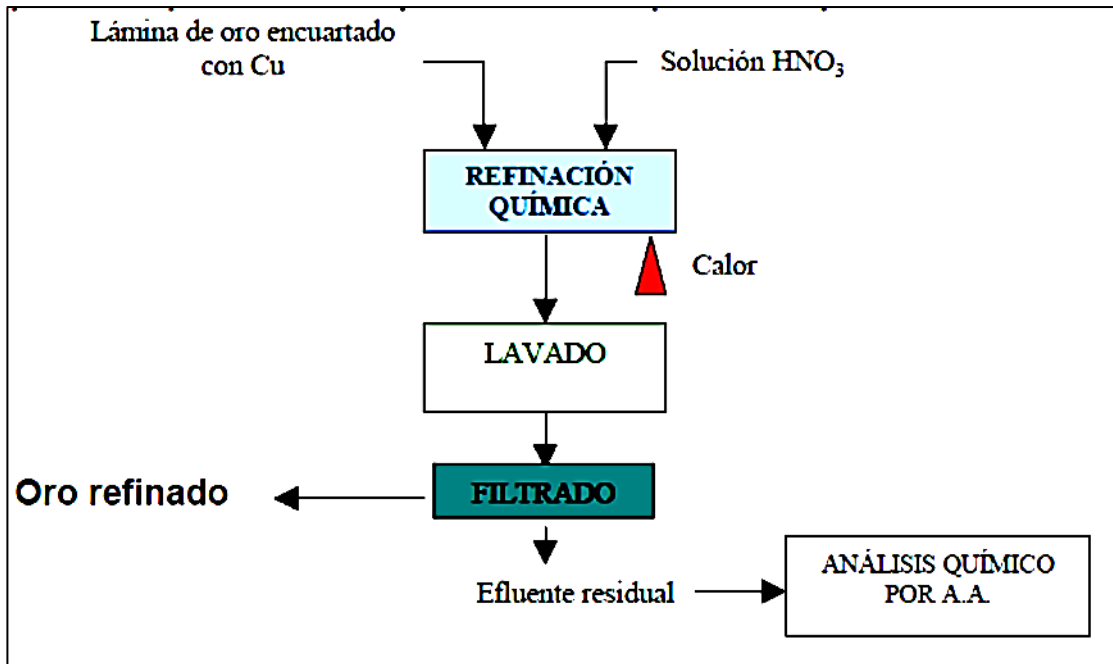


Figura 24 Procedimiento para realizar las pruebas experimentales

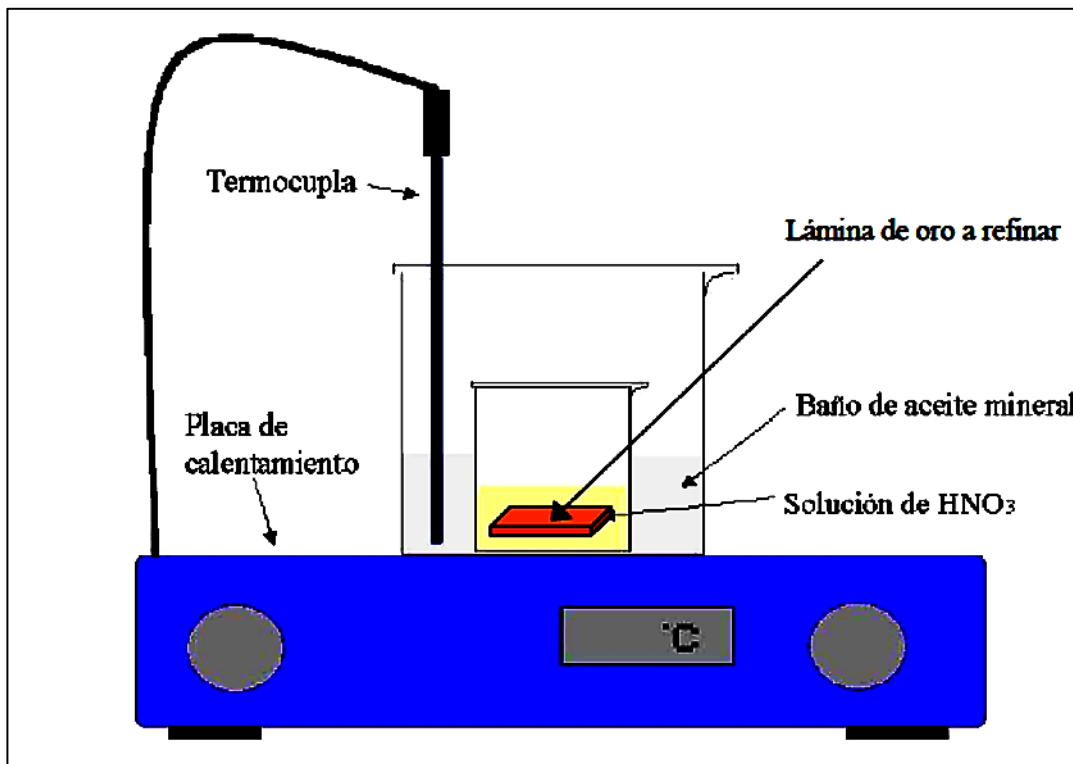


Figura 24 Equipo experimental

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

### 4.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS A

Se efectuaron las pruebas propuestas, las que comprenden ocho combinaciones posibles de las variables temperatura, concentración de ácido nítrico y relación volumen de solución de  $\text{HNO}_3$  / masa de material a refinar, y además las cuatro repeticiones necesarias para los cálculos del error experimental. Teniendo en cuenta que se tomaron como variables respuesta el porcentaje de cobre y de plata disueltos, analizados por absorción atómica en la solución residual del proceso, los resultados se presentan en la Tabla 11. Además, se presentan las gráficas que comparan los pesos de cobre inicial, calculados según el porcentaje de este metal en la sección de la cual fue cortada cada muestra (C1, C2, ....., C6), con los pesos de cobre disuelto calculados a partir del cobre presente en cada solución residual.

**Tabla 11. Resultados del diseño A**

Muestra	A	B	C	%Cu disuelto	% Ag disuelta
M4	(-)	(-)	(-)	95.367	91.854
M5	(+)	(-)	(-)	96.558	95.584
M6	(-)	(+)	(-)	95.998	95.018
M7	(+)	(+)	(-)	95.908	91.005
M8	(-)	(-)	(+)	94.237	91.124
M9	(+)	(-)	(+)	98.171	86.127
M10	(-)	(+)	(+)	98.414	87.984
M11	(+)	(+)	(+)	98.910	95.012
M16	0	0	0	96.208	94.217
M17	0	0	0	96.251	96.984
M18	0	0	0	95.889	95.127
M19	0	0	0	95.528	97.782

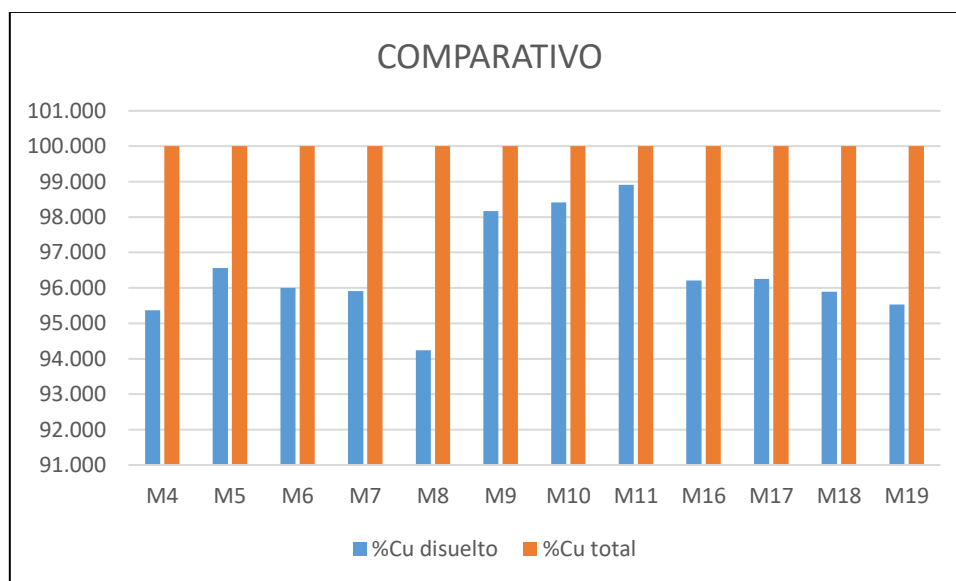
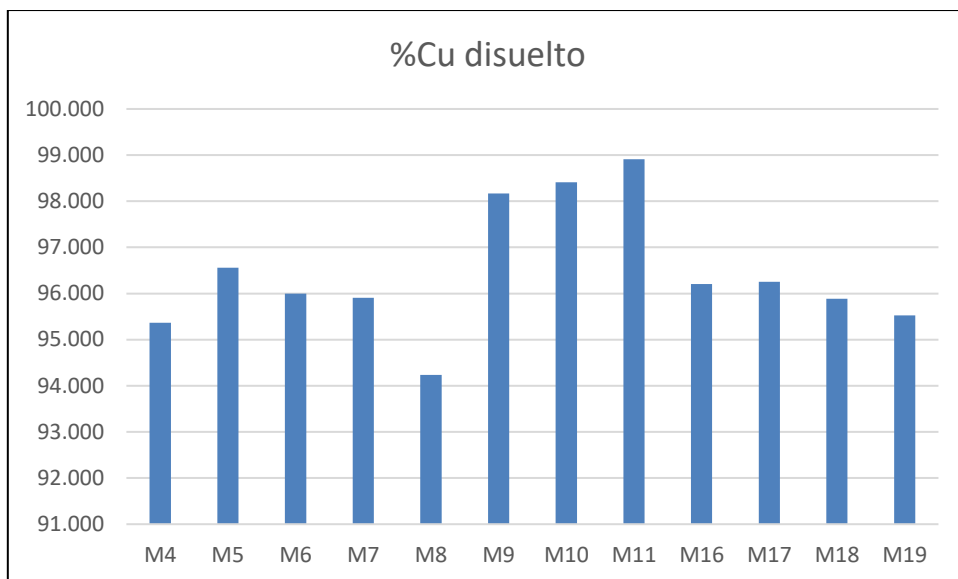


Figura 25 Comparativo entre el cobre total inicial y el cobre disuelto para el diseño A



**Figura 26 Porcentajes de Cu disuelto en los experimentos del diseño A.**

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

Los experimentos factoriales son usados para decidir qué factores de un determinado grupo de variables son realmente importantes en el rango investigado, para tal fin se realiza el análisis de varianza (ANOVA). Este análisis consiste en dividir la variación de cada una de las variables respuesta en partes sep

aradas para cada uno de los efectos, es decir, examina qué tan significativas son estadísticamente las variables independientes y sus interacciones. El resultado del ANOVA para el diseño A y para las dos variables respuesta proporcionado por el software puede verse en la Tabla 12.

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

Analysis of Variance for Cobre disuelto - DISEÑO B

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

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

Analysis of Variance for Plata disuelta - DISEÑO A

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

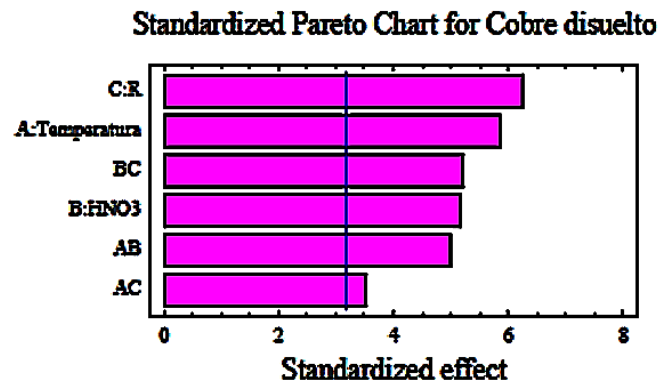
R-squared = 21.5912 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 0.0 percent  
Standard Error of Est. = 1.81032  
Mean absolute error = 2.75872  
Durbin-Watson statistic = 1.40955

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

La gráfica de barras mostrada en la Figura 27 es denominada Tabla de Pareto y hace parte del análisis estadístico realizado. Dicho diagrama muestra de forma más sencilla e ilustrativa cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud para la variable respuesta medida en las pruebas de los diseños efectuados. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual corresponde al efecto estimado dividido por su error estándar. La línea vertical del dibujo clasifica los efectos que son estadísticamente significativos; así las barras que se extienden más allá de la línea corresponden a las variables o interacciones (efectos) que son estadísticamente significativas en los rangos estudiados con un 95% de confianza.

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

Figura 27 Gráfica de Pareto para la variable respuesta principal (cobre disuelto).



#### 4.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS B

Se realizó un diseño factorial con las variables significativas temperatura y concentración de ácido como independientes y con el mejor valor de R (relación volumen de solución / gramos de material a refinar). Los rangos de concentración y temperatura experimentados en este diseño fueron más estrechos y estaban alrededor de las mejores condiciones de estas variables, según los valores obtenidos en la optimización realizada en el diseño B con la ayuda del software estadístico utilizado. En la Tabla 13 puede visualizarse el diseño, los rangos estudiados y los resultados hallados.

**Tabla 13. Diseño y resultados de las pruebas del diseño B**

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

Muestra	A	B	%Cu disuelto	% Ag disuelta
M28	(-)	(-)	96.124	99.541
M36	(+)	(-)	92.059	97.543
M30	(-)	(+)	99.527	94.258
M31	(+)	(+)	95.178	97.982
M32	0	0	94.987	91.213
M33	0	0	96.321	91.613
M35	0	0	94.742	93.187

El resultado del ANOVA para el diseño B y para la variable respuesta de Disolución de cobre puede verse en la Tabla 14.

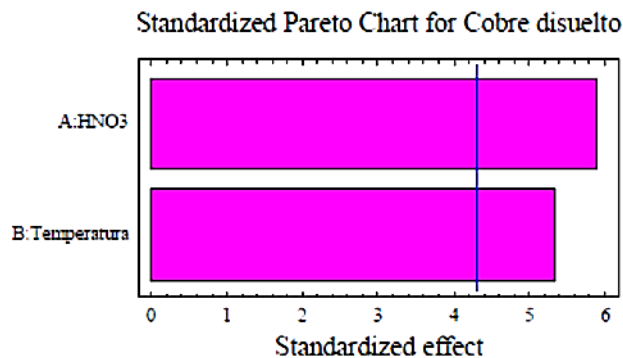
**Tabla 14. Análisis de varianza para el porcentaje de disolución de cobre mediante el diseño B.**

Analysis of Variance for Cobre disuelto - DISEÑO C (OPTIMIZACIÓN)					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:HNO <sub>3</sub>	17.5603	1	17.5603	34.47	0.0278
B:Temperatura	14.4666	1	14.4666	28.39	0.0335
Lack-of-fit	0.162258	2	0.0811288	0.16	0.8626
Pure error	1.01902	2	0.509508		
Total (corr.)	33.2082	6			

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

No fue necesario excluir ninguna de las variables para ajustar estadísticamente el modelo. El diagrama de Pareto para este modelo ajustado se observa en la Figura 28.

**Figura 28** Gráfica de Pareto para la variable respuesta principal (cobre disuelto).



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

$$\% \text{Cobre disuelto} = 93.9861 - 0.299321 \cdot \text{HNO}_3 + 0.271679 \cdot \text{Temperatura}$$

Con un coeficiente de correlación entre 94 y 97%.

La optimización de las variables manteniendo el porcentaje de cobre disuelto en 100% proporcionó las mejores condiciones definitivas (Tabla 15), teniendo en cuenta que el valor de R (relación volumen de solución / gramos de material a refinar) es 13ml/g.

**Tabla 15. Mejores condiciones según el diseño C calculadas optimizando el porcentaje de disolución de cobre a 100%**

Optimize Response			
-----			
Goal: maintain Cobre disuelto at 100.0			
Optimum value = 99.5941			
Factor	Low	High	Optimum
-----			
HNO3	33.0	47.0	33.0
Temperatura	43.0	57.0	57.0

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

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

## CONCLUSIONES

1. Las mejores condiciones para efectuar el proceso, con un mínimo de temperatura, concentración de ácido, relación de volumen de solución ácida a masa de material a refinar son las siguientes:

T (°C)	57
[HNO <sub>3</sub> ] (%)	33
R (ml de solución /gramos de material a refinar)	13
Tiempo (min)	10

2. Un ataque a la muestra encuartada con las condiciones adecuadas es suficiente para obtener un material refinado, con 99% de disolución de cobre y disolución de plata superior al 94%, de buenas características para aplicaciones en joyería. Los ataques sucesivos no son de gran ayuda en el proceso. Al disminuir la cantidad de ataques innecesarios se estaría bajando el nivel de contaminación debido al proceso.
3. A las condiciones de operación recomendadas es posible llevar a cabo la refinación de oro con una disolución de sus impurezas en el proceso del 99% y un mejoramiento de la calidad de los efluentes hasta de un 46.23%.
4. Se logró ajustar estadísticamente un modelo matemático. En el caso del cobre la ecuación es la siguiente:

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

Este modelo es dependiente de la concentración de ácido nítrico, y es válido para concentraciones de HNO<sub>3</sub> entre 10 y 47%, temperaturas entre 30 y 70°C y relaciones volumen/masa entre 10 y 30ml de solución de ácido por gramo de material a refinar.

## RECOMENDACIONES

1. Para dar continuidad al propósito técnico y ambiental del proyecto se deja abierta la posibilidad de culminar la estandarización de los dos procesos propuestos mediante la siguiente etapa de validación en los talleres de refinación, la cual por problemas con las entidades del gremio no pudo llevarse a cabo en este trabajo.
2. Además de las variables estudiadas sería importante desde un punto de vista técnico la investigación acerca del efecto de la agitación en los procesos estudiados, así como el estudio del comportamiento de las variables utilizando material en forma de granallas en lugar de laminillas. Para obtener un oro de mayor pureza (999.99) volver a procesar el oro obtenido, pero electrolíticamente.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ALGUACIL, F.J. El Refino del Oro, Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, España 1994.
2. ARIAS ARCE, Vladimir. Tecnología de Refinación de los Metales Preciosos. 1ra. Edición, Editorial San Marcos, Lima 1996
3. ALSINA BENAVENTE, Jorge. Los metales en la Joyería Moderna. Segunda Edición, Editorial Alsina Barcelona. 1989
4. AYALA MINA, Jorge –  
PARDO MERCADO, Richard. Optimización por Diseños Experimentales. CONCYTEC, Lima 1995.
5. GAJDA J. George. Gold Refining. Segunda Edición, California EEUU, 1982.
6. ROJAS, Marcelo, Manual de Investigación y Redacción Científica, Tercera Edición, Book XXpres, Lima 2002
7. MISARI CH, Sergio. Metalurgia del Oro. CEPECT, Lima 1994
8. PONCE SANCHEZ, Miguel Ángel, Informes Internos SURI GOLD, Juliaca 2003.
9. TUÑÓN SUÁREZ, César. Guía de los Metales Preciosos. Primera Edición. Editorial Omega, Barcelona, 1991.
10. VARGAS GALLARDO, Juan. Metalurgia del Oro y la Plata. Segunda Edición, Editorial San Marcos, Lima.
11. PRADA RAMÍREZ, Iván. Diagnóstico tecnológico y de Impacto Ambiental en la Refinación de Oro y Plata en Bucaramanga. Especialización en Ingeniería Ambiental. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 1998.

12. Metalurgia Extractiva del Oro, TECSUP, Curso de Actualización Lima 2002,
13. Primer Curso Integral de Metalurgia del Oro, UNI, Curso de Actualización Lima 2002
14. (PUCHURRI, 2005)
15. (Rommel, 1997)
16. (Ángel, 1990)
17. <https://edoc.pub/tesis-refinacion-de-oro-pdf-free.html> 24 abril de 2010 3.45 p.m.
18. Gold Institute: [www.goldinstitute.org](http://www.goldinstitute.org)