

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

MAESTRÍA EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS



TESIS

**REMOCIÓN ELECTROLÍTICA DE IONES Zn^{2+} EN LA SOLUCIÓN BARREN
PROVENIENTE DEL PROCESO MERRILL CROWE APLICADO A LA
SOLUCIÓN DE CIANURACIÓN DE MINERALES DE PLATA**

PRESENTADA POR:

HIPÓLITO CÓRDOVA GUTIERREZ

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAGISTER SCIENTIAE EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

PUNO, PERÚ

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

TESIS

REMOCIÓN ELECTROLÍTICA DE IONES Zn^{2+} EN LA SOLUCIÓN BARREN
PROVENIENTE DEL PROCESO MERRILL CROWE APLICADO A LA
SOLUCIÓN DE CIANURACIÓN DE MINERALES DE PLATA

PRESENTADA POR:

HIPÓLITO CÓRDOVA GUTIERREZ

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAGISTER SCIENTIAE EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:


PRESIDENTE


.....
M.Sc. JULIO ALBERTO MAQUERA GIL

PRIMER MIEMBRO


.....
M.Sc. HÉCTOR CLEMENTE HERRERA CORDOVA

SEGUNDO MIEMBRO


.....
M.Sc. ESTEBAN REY CHAVEZ GUTIÉRREZ

ASESOR DE TESIS


.....
Dr. FELIX JOSÉ SUEROS VELARDE

Puno, 28 de junio de 2018

DEDICATORIA

A la memoria de: Mi padre Baltazar y de mi
hija Mariana.

A las personas que más quiero, a mi madre
Manuela, mi esposa Norma y mi hijo
Benjamín, por su amor y apoyo
incondicional.

AGRADECIMIENTOS

- A la Escuela profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano Puno, por permitirme usar los laboratorios para las pruebas experimentales.
- De manera especial al Dr. Félix José Sueros Velarde por su tiempo y buenos consejos en todo este proceso, como maestro y asesor.
- A los miembros del Jurado M.Sc. Julio A. Maquera Gil, M.Sc. Héctor C. Herrera Córdova, M.Sc. Esteban R. Chávez Gutiérrez, por sus sugerencias y apoyo para el desarrollo de la presente tesis.
- A mi colega y amigo Dr. Pedro, Alvaro, Edwin Gallegos Pasco, por su permanente apoyo.
- Al Dr. Vladimiro Ibáñez Quispe, por su gran apoyo en la culminación de la presente investigación.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE ANEXOS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I**REVISIÓN DE LITERATURA**

1.1. Marco teórico	2
1.1.1. Tratamiento de minerales de plata	2
1.1.2. Proceso Merrill Crowe	7
1.1.3. Remoción electrolítica	14
1.1.4. Conceptos básicos en diseño factoriales	20
1.2. Antecedentes	23
1.2.1. Baños de cinc brillante	23
1.2.2. Electrodeposición ternaria, zinc, cobalto y níquel	26
1.2.3. Electrodeposición de plata	29

CAPÍTULO II**PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

2.1.	Identificación del problema	30
2.2.	Enunciado del problema	31
2.2.1.	Problema general	31
2.2.2.	Problemas específicos	31
2.3.	Justificación	31
2.3.1.	Justificación técnica	31
2.3.2.	Justificación económica	31
2.4.	Objetivos	32
2.4.1.	Objetivo general	32
2.4.2.	Objetivos específicos	32
2.5.	Hipótesis	32
2.5.1.	Hipótesis general	32
2.5.2.	Hipótesis específicas	32

CAPÍTULO III**MATERIALES Y MÉTODOS**

3.1.	Lugar de estudio	34
3.2.	Población	34
3.2.1.	Material humano	34
3.2.2.	Materiales y equipos	34
3.3.	Muestra	35
3.4.	Método	35

3.4.1. Método para experimentos previos	35
3.4.2. Descripción detallada de variables analizadas en los objetivos específicos	37
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Resultados	41
4.1.1. Resultados termodinámicos	41
4.1.2. Resultados experimentales	41
4.1.3. Desarrollo del diseño 2 ²	51
CONCLUSIONES	58
RECOMENDACIONES	59
BIBLIOGRAFIA	60
ANEXOS	62

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
1.	Potenciales estándar de electrodo (potenciales de reducción) $T = 25^{\circ}\text{C}$	12
2.	Capacidades de conducción eléctrica en barras de cobre y aluminio	16
3.	Efectos de yates	22
4.	Signos algebraicos para calcular los efectos en el diseño 2^2	23
5.	Composición base de la solución 1, 2 y 3	26
6.	Variación de la intensidad de corriente (I), densidad de corriente (j) y masa teórica de la electrodeposición ternaria. Soluciones propuestas 1, 2 y 3	27
7.	Porcentaje de cada elemento en la electrodeposición ternaria: Tiempo 2 minutos	28
8.	Factores a evaluar para electrodeposición de plata	29
9.	Diferentes densidades de corriente con un tiempo de 06 horas	36
10.	A diferentes tiempos con una densidad de corriente de $0,53 \text{ A/dm}^2$	37
11.	Experimentos variando la densidad de corriente A/dm^2 con un tiempo de 9 horas (Anexo 4)	37
12.	Experimentos variando el tiempo en horas con una densidad de corriente $0,75 \text{ A/dm}^2$ (anexo 5)	37
13.	Matriz de diseño	39
14.	A diferentes densidades de corriente con un tiempo de 05 minutos para cada experimento	41
15.	Resultados de la variación del voltaje del electrodo de referencia y la densidad de corriente catódica	42

16.	A diferentes densidades de corriente con un tiempo de 06 horas para cada experimento (Anexo 2)	43
17.	A diferentes tiempos con densidad de corriente $0,53 \text{ A/dm}^2$, para cada experimento (Anexo 3)	45
18.	Remoción electrolítica Zn^{2+} mg/l por efecto de la densidad de corriente (Anexo 4)	47
19.	Efecto del tiempo (h) en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} mg/l (Anexo 5)	49
20.	Iones Zn^{2+} mg/l remanentes en las réplicas de la matriz del diseño	51
21.	% de Remoción en las réplicas en la matriz del diseño	51
22.	Análisis de varianza	53

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Esquema tecnológico de la cianuración del oro y la plata	7
2. Diagrama potencial –pH para el sistema Au – Zn – CN ⁻ –H ₂ O a 25 °C	9
3. Planta de precipitación Merrill Crowe)	11
4. Celda electrolítica para aplicaciones galvanotécnicas	14
5. Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro libre	19
6. Potencial de electrodo de referencia - Densidad de Corriente	42
7. Iones Zn ²⁺ en la muestra en estudio – Densidad de corriente	43
8. % de remoción de iones Zn ²⁺ – Densidad de corriente	44
9. pH - Densidad de corriente	44
10. Iones Zn ²⁺ mg/l en la solución muestra - tiempo	45
11. % de remoción de iones Zn ²⁺ - tiempo	46
12. pH - tiempo	46
13. Remoción de iones Zn ²⁺ – Densidad de corriente	47
14. % Iones Zn ²⁺ – Densidad de corriente	48
15. pH - Densidad de corriente	48
16. Iones Zn ²⁺ existente en la solución muestra- Tiempo	49
17. % Remoción de iones Zn ²⁺ – Tiempo	50
18. pH - Tiempo	50
19. Combinación de los tratamientos en el diseño	52
20. Diagrama de Pareto	54
21. Efectos principales	55

22.	Interacciones	55
23.	Superficie de respuesta	56
24.	Contornos de la superficie de respuestas	56
25.	Residuos para remoción Zn^{2+} mg/l	57

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
1. Iones Zn^{2+} en la muestra en estudio	63
2. Iones Zn^{2+} a densidades de corriente de: 0,26 0,28 0,45 0,54 0,60 A/dm ² con un tiempo de 6 horas	64
3. Iones Zn^{2+} con tiempos de: 01, 03, 06, 09 y 12 horas con una densidad de corriente de 0,53 A/dm ²	65
4. Iones Zn^{2+} a densidades de: 0,18 0,43 0,79 1,06 1,57 con un tiempo de 9 horas	66
5. Iones Zn^{2+} con un tiempo de: 03, 06, 09, 12, 15 horas con una densidad de corriente de 0,75 A/dm ²	67
6. Contenido de plata en la muestra en estudio, experimento 17 y experimento 22	68
7. Contenido de iones Zn^{2+} de acuerdo a la matriz de diseño según tabla 13, primer grupo de pruebas	69
8. Contenido de iones Zn^{2+} de acuerdo a la matriz de diseño según tabla 13, segundo grupo de pruebas	70
9. Simbología	71

RESUMEN

En la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de la solución barren proveniente del proceso Merrill Crowe aplicado a la solución de cianuración de minerales de plata, se investigó la muestra con 472 mg/l de iones Zn^{2+} y 6,20 mg/l de iones Ag^+ , lo que indica que la solución tiene alto contenido de iones Zn^{2+} y que no es apta para recircular al proceso de lixiviación de minerales de plata, para lo cual se utilizó una celda de PVC de 12x6x14,5 cm con barras conductoras de ángulo de cobre de 1" y un espesor de 1/32", en la que se instaló un ánodo y un cátodo de acero inoxidable ASTM 304 de un espesor de 1/32", con dimensiones de 10x18 cm, sumergidos en la solución 1 dm², en las que se realizaron las pruebas experimentales, utilizando un rectificador de corriente con dos multímetros Gold Power DT 830L con dos decimales de precisión para el control de densidad de corriente. Seguido se ha realizado el estudio preliminar y para ello se ha preparado una solución de cincado con 60 g/l de cianuro de zinc, 30 g/l. de cianuro de sodio y 80 g/l de hidróxido de sodio, con densidades de corriente de 0,01; 0,06; 3,44 y 6,06 A/dm² y un tiempo de 5 minutos, observándose depósito rápido de cinc a una densidad de corriente de 3,44 A/dm². También se construyó la curva de polarización catódica utilizando un electrodo de referencia METROHM de Ag, AgCl; obteniéndose la densidad de corriente límite a aplicarse al proceso de remoción. Teniendo en cuenta los resultados anteriores se realizaron 5 pruebas experimentales con 0,18; 0,43; 0,79; 1,06; 1,57 A/dm², un tiempo de 9 horas para cada experimento, obteniéndose una remoción electrolítica de 99,34% de iones Zn^{2+} a una densidad de corriente de 1,57 A/dm². El efecto tiempo en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} influye positivamente y se utilizó tiempos de 3; 6; 9; 12; 15 horas y una densidad de corriente de 0,75 Amperios por experimento, lográndose una remoción de 97,20% de iones Zn^{2+} en un tiempo de 15 horas de proceso.

Palabras clave: Cianuración, electrolito, iones, minerales, plata, proceso y remoción.

ABSTRACT

In the electrolytic removal of Zn^{2+} ions of barren solution, from Merrill Crowe process, it was applied in the silver mineral cyanidation solution, the sample was investigated with 472 mg/l of Zn^{2+} ions and 6,20 mg/l of Ag^{1+} ions, indicating that the solution has a high content of Zn^{2+} ions and that it is not suitable for recirculating the silver ore leaching process, for which a PVC cell of 12x6x14,5 cm was used with 1" copper angle conductive bars and a thickness of 1/32", in which it was installed an anode and cathode of ASTM 304 stainless with a thickness of 1/32" with dimensions of 10x18 cm, submerged in the solution 1 dm², in which the experimental tests were carried out, using a rectifier of current with two multimeters Gold Power DT 830L with two decimals of precision for the control of current density. Following the preliminary study was carried out and for this it was prepared for a galvanizing solution with 60 g/l of zinc cyanide, 30 g/l. sodium cyanide and 80 g/l sodium hydroxide, with current densities of 0,01; 0,06; 3,44 and 6,06 A/dm² and a time of 5 minutes, observing the rapid deposit of zinc at density of 3,44 A/dm². The cathodic polarization curve was also constructed using a METROHM reference electrode of Ag, AgCl; obtaining the density of the limit current to use at removal process. Taking into account the previous results, 5 experimental tests were carried out with 0,18; 0,43; 0,79; 1,06; 1,57 A/dm², at time of 9 hours for each experiment, obtaining an electrolytic removal of 99,34% of Zn^{2+} ions at a current density of 1,57 A/dm². The effect of time on the electrolytic removal of Zn^{2+} ions influences positively and times of 3; 6; 9; 12; 15 hours were used and a current density of 0,75 Ampere per experiment, achieving a removal of 97,20% of Zn^{2+} ions in a time of 15 hours of process.

Keywords: Cyanidation, electrolyte, ions, minerals, process, removal and silver

INTRODUCCIÓN

La extracción de la plata a partir de sus minerales se fundamenta principalmente en el proceso de lixiviación, utilizando soluciones de cianuro de sodio. En la gran minería, la solución cosecha con contenido de plata va al proceso Merrill Crowe para la precipitación de la plata, dando como resultado precipitado de plata y una solución barren con alto contenido de iones Zn^{2+} , la cual para ser desechada debe ser tratada eliminándose los iones Zn^{2+} y el cianuro, proceso que resulta complejo y costoso, viendo la posibilidad de adecuar esta solución en cuanto a la cantidad de iones cianuro y pH para ser utilizada en la cianuración de minerales de plata, no resulta importante por su alto contenido de iones Zn^{2+} . Es la razón del estudio de la “Remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución Barren proveniente del proceso Merrill Crowe aplicado a la solución de cianuración de minerales de plata”, mediante una investigación cuantitativa, usando el método experimental, por acción de la densidad de corriente y el tiempo, se logró la remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} de la solución barren en estudio, siendo el único propósito conseguir una solución que posteriormente, con una cantidad mínima de cianuro y cal, se adecue con facilidad como agente lixivante de minerales de plata o también, esta solución sea descontaminada y se convierte en un producto apto para ser desechado al medio ambiente.

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. Marco teórico

1.1.1. Tratamiento de minerales de plata

a. Generalidades

La plata puede extraerse de sus menas por los siguientes procedimientos:

- **Fusión directa.**- Muchas menas de plata “secas” se mezclan con menas de plomo y cobre y se funden como tales en hornos de cuba o de reverbero. La plata se absorbe por la mata o por el metal, y puede recuperarse en el proceso de afino.
- **Amalgamación.**- Esta puede consistir en una amalgamación sencilla, análoga a la empleada en la recuperación del oro o en el antiguo proceso del “patio”, que lleva consigo la descomposición de la mena con cloruro sódico y sulfato de cobre y la amalgamación subsiguiente.
- **Cianuración.**- Este proceso sólo difiere en detalles secundarios, tales como la concentración de la disolución y el tiempo de tratamiento, del de cianuro empleado en la recuperación del oro.
- **Otros procesos hidrometalúrgicos.**- En el pasado se ha ensayado un cierto número de estos procesos basados en la lixiviación con salmuera: El de más éxito es el proceso Holt - Dern, que se desarrolló en Park City (Utah, Estados Unidos) (Bray, 1986).

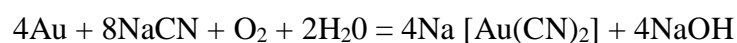
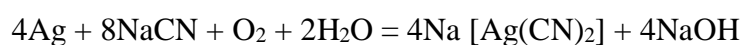
b. Menas

La plata se presenta tanto en la forma nativa como en la combinada. La plata nativa se encuentra en copos, formas dendríticas y masas de pesos de hasta 700 kg. La pureza de esta plata virgen es elevada: 900 a 980 de Ley. Los minerales más corrientes de plata son la argentita (Ag_2S 87,1 por 100), cerargirita (AgCl 75,3 por 100) y estafanita (Ag_5SbS_4 , 68,5 por 100).

En ocasiones, una mena tiene valor sólo por su contenido de plata, como es el caso de la de los yacimientos de Cobalt (Ontario, Canadá), que puede contener hasta 200 kg de plata por tonelada. No obstante, es más frecuente que la plata aparezca asociada al oro. Una elevada proporción de la producción mundial de plata se recupera como subproducto en el afino de las menas de plomo, de cobre y de cinc (Bray, 1986).

c. Cianuración de menas de plata

La plata y el oro se presentan con frecuencia asociados en cierto grado -esta asociación va desde el caso en que casi todos los minerales de oro contienen algo de plata por lo menos en menor grado, hasta aquel en que ambos metales son subproductos valiosos de muchos depósitos minerales de sulfuros de cobre y plomo. Los minerales de plata y oro que se extraen y tratan primordialmente para la extracción de estos metales preciosos, pueden lixiviarse a la presión atmosférica en soluciones acuosas diluidas de cianuro de sodio o de potasio, las cuales disuelven los metales rápidamente si se mantienen condiciones oxidantes:



La mayoría de los minerales de oro se tratan por lixiviación con cianuro, pero este método no es ya de gran aplicación para la extracción de la plata, ya que muchos de estos minerales se tratan ahora por flotación, método con el cual se recupera alrededor del 97% de la plata, y el concentrado de flotación se funde luego para separar la plata como producto metálico final listo para refinarse.

Los minerales se trituran y muelen a la suficiente finura para exponer las partículas metálicas a la acción de la solución lixivante y esta molienda fina se

continúa en la mayoría de los casos hasta que por lo menos 60% del material está a menos 200 mallas. A menudo se efectúa la molienda en una solución de cianuro y este precontacto inicia la disolución de los metales en la solución lixivante. Se agrega a los molinos en cantidad de 1 a 2 libras (0,454 a 0,908 kg) por tonelada corta de mineral tratado para que actúe tanto como agente neutralizador de cualquier acidez que tenga el mineral, la cual consumiría grandes cantidades de cianuro, así también como agente sedimentador para las partículas pequeñas que quedan en la solución después de la molienda fina. Los sulfuros de cobre, hierro, antimonio y arsénico son los contaminantes ácidos del mineral que entra a la solución lixivante y privan a la plata y al oro tanto del cianuro como del oxígeno, a menos que reciben el tratamiento de protección de la alcalinidad con cal. Se les conoce como cianicidas (Gill, 1989).

Los métodos de tratamiento y las instalaciones empleadas suelen ser análogos a los ya descritos para el tratamiento de menas de oro. La plata se disuelve mucho más lentamente que el oro (por ejemplo, una determinada mena cedía el 70 por 100 del oro contenido, pero sólo el 25 por 100 de la plata en la primera cuarta parte del período de lixiviación), aunque está presente en cantidades mucho mayores; frecuentemente lo está en la forma de compuestos refractarios, y, por consiguiente, ello requiere un período de contacto mucho más largo con una solución más concentrada -las concentraciones oscilan entre 0,25 y 0,7 por 100, o sus equivalentes de cianuro sódico-. Para cada mena hay que determinar la concentración y alcalinidad de la solución, así como el número de horas de contacto. Existe una tendencia de moler las menas de plata hasta un grado mucho más fino de división, con objeto de obtener partículas más pequeñas y disminuir el tiempo que requiere la disolución. El consumo de cianuro oscila entre 1 y 3 kg de cianuro sódico por tonelada de mena. De hecho, aun recurriendo a una molienda muy fina y a la agitación y aireación adecuadas, se necesitan de dos a cuatro días de contacto para disolver la plata (Bray, 1986).

La molienda fina va seguida por un espesamiento en espesadores convencionales, después del cual la solución clara de cianuro que derrama se envía de regreso al circuito de molienda fina como fuente de cianuro, o bien se remite a la planta de precipitación para recuperar la plata y el oro que contiene. El producto inferior esperado, que tiene una relación de solución a sólidos de

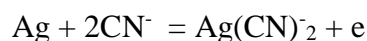
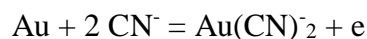
1:1, se le ajusta la concentración requerida de cianuro en la solución y se bombea a los agitadores del tipo de tiro de aire para ser lixiviado. El cianuro de sodio, que es más barato, se emplea invariablemente como reactivo de lixiviación.

Por lo general, la concentración de la solución disolvente es de alrededor de 1 libra (0,454 kg) de cianuro por tonelada corta de agua para el oro (equivalente a 0,05 % de cianuro en solución) y por lo menos el doble de esto para la plata. Para la plata requiere una solución más fuerte y mayor tiempo de lixiviación por dos razones; una que la plata es más difícil de llevar a la solución, y la otra es que la cantidad de plata a disolver es en general mucho mayor que la cantidad de oro disponible en el mineral (Gill, 1989).

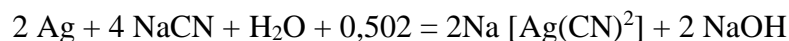
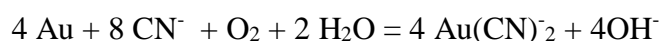
En el campo de la hidrometalurgia el método de extracción más importante es el de Cianuración, el cual se basa en el hecho de que el oro y la plata se disuelven fácilmente en una solución diluida de cianuro sódico o potasio. La plata se disuelve menos fácilmente que el oro y en la práctica se ha notado que, en ciertas condiciones, la mena cede cerca del 70% del oro contenido, pero solamente el 25% de la Ag. Como todos los procesos hidrometalúrgicos, el proceso de cianuración incluye también precipitación (figura 1).

Después de la molienda en húmedo, tiene lugar una operación de agitación que se lleva a cabo en recipientes que se conocen como tanques Pachuca o en agitadores mecánicos.

Por lo general el proceso de cianuración se puede expresar por las reacciones:



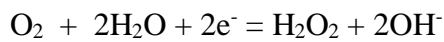
La operación de lixiviación se efectúa en presencia de oxígeno, la cual se puede representar por las ecuaciones siguientes:



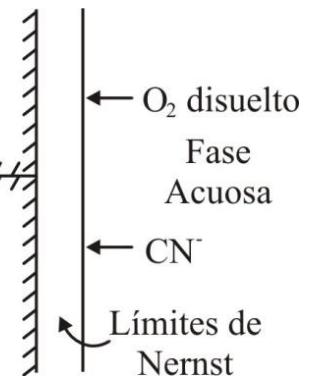
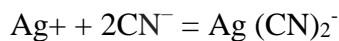
(Szczygiel y Torres, 1984).

Si consideramos que se tiene una disolución electroquímica tal como:

A₁ Área catódica



A₂ Área anódica



(Astucuri, 1984).

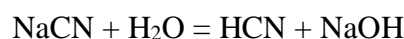
A veces los concentrados que provienen de métodos gravimétricos o de flotación también se tratan con soluciones más concentradas de cianuro



La presencia de agentes oxidantes como aire, peróxido de sodio, permanganato de potasio o dióxido de manganeso, acelera la disolución del Au y Ag.

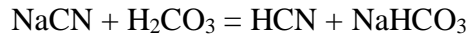
La cinética del proceso de cianuración también depende de la temperatura, aunque generalmente se trabaja a la temperatura ambiente. A temperaturas mayores las pérdidas de cianuro por descomposición llegan a ser un factor importante.

El consumo de cianuro oscila entre 0,1 a 0,22 g NaCN/t de mena. Siempre existe el peligro de la hidrólisis del cianuro, la cual depende del contenido de álcali libre.



Para mantener siempre una alcalinidad protectora, usualmente se adiciona al molino de bolas junto con el material fresco, alguna cantidad de cal.

Esto también neutraliza cualquier acidez y evita la formación de HCN. La adición de cal neutraliza otros factores que pueden afectar la descomposición del cianuro, como la presencia de CO₂.



Otros componentes de las menas, como pirita, pirita arsenical, esfalerita, etc., también consumen cianuro. (Szczygiel y Torres, 1984)

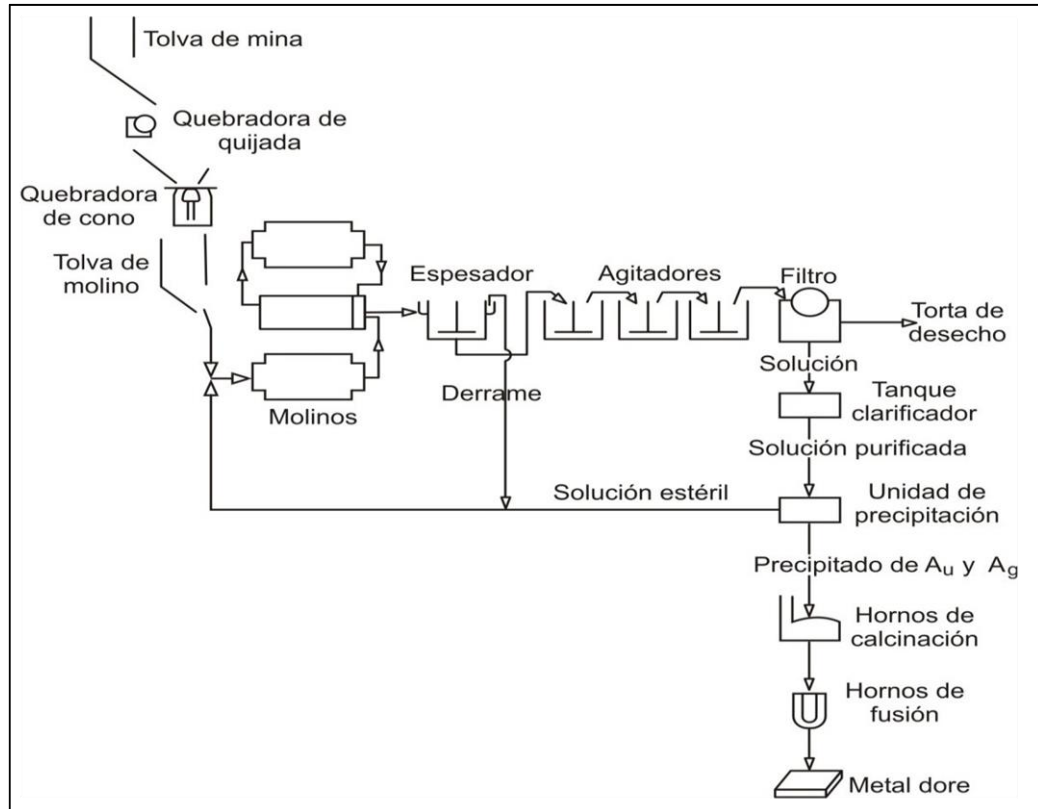


Figura 1. Esquema tecnológico de la cianuración del oro y la plata

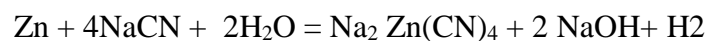
Fuente: Szczygiel y Torres, 1984.

1.1.2. Proceso Merrill Crowe

La última operación de la cianuración es la precipitación del Au y Ag con polvo de zinc. La solución antes de precipitación debe estar perfectamente clara (la gel de sílice es perjudicial para la precipitación con Zn).

La precipitación de la plata con zinc, en la operación de cementación, se expresa por la ecuación.

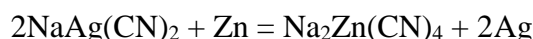
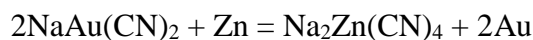
El exceso en el consumo de zinc sobre las necesidades teóricas se expresa por la relación.



(Szczygiel y Torres, 1984).

La plata y el oro se lixivian con solución de cianuro de sodio o potasio, filtrando la solución preñada para que quede absolutamente clara para la precipitación.

El oro y la plata se recuperan de la solución agregando polvo de zinc:



El Zn tiene también cierta tendencia a combinarse con el exceso de NaCN, lo cual ocasiona que se consuma más polvo de zinc que el requerido teóricamente para liberar el oro y la plata que contiene la solución:

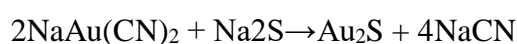
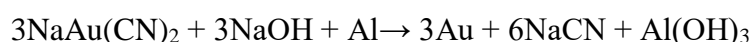
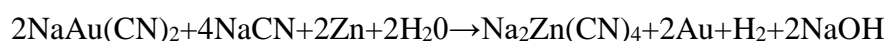


Es fundamental que no haya oxígeno presente en la solución que ha de precipitarse, porque en esta etapa todo el oxígeno se combinará con el polvo fino de zinc para formar hidróxido de zinc y ferricianuro de zinc, productos que interfieren con la reacción de precipitación y dan origen a un producto de baja calidad, figura 2. La separación del oxígeno se logra sometiendo la solución a vacío, dentro de un tanque a presión reducida, lo que ocasiona que el oxígeno (aire) salga de la solución en burbujas y sea succionado.

Después se agrega el polvo de zinc a la solución deaerada, lográndose un contacto íntimo ya que el polvo se añade hacia el extremo de alimentación de la bomba de succión. La precipitación es bastante rápida, y la solución agotada que contiene las partículas de oro y plata en suspensión, junto con el exceso de polvo de zinc, es forzada por la bomba de succión hacia una prensa de placa y bastidor, en la cual se retienen los sólidos y se separa la solución agotada para ser desechada (Gill, 1989).

Para la precipitación de oro y plata de soluciones de cianuro, se han usado cinco métodos a saber: Zinc, aluminio, carbón vegetal, sulfuro de sodio y electrólisis.

Las reacciones son las siguientes:



El proceso Merrill Crowe, ha reemplazado al antiguo método de precipitación en cajones de zinc, particularmente en las plantas modernas de alto tonelaje.

Este proceso tiene las siguientes ventajas:

- Reduce el consumo de zinc.
- Aumenta la capacidad de la instalación de precipitación.
- Disminuye los costos de limpieza y afino.
- La precipitación transcurre con mucha más rapidez.

El diseño compacto y alta eficiencia del proceso Merrill Crowe se debe a la simultánea clarificación y desaereación de la solución, seguida por la inmediata adición de polvo de zinc y la precipitación de los metales, sin que la solución esté expuesta a la re-absorción de oxígeno de la atmósfera.

La cantidad de polvo de zinc requerida varía con el carácter de la solución, con la naturaleza y cantidad de impurezas presentes y los metales a precipitarse. Con menas de oro limpias, el consumo de polvo de zinc varía de 9 a 27 gramos por tonelada de solución (Vargas, 1990).

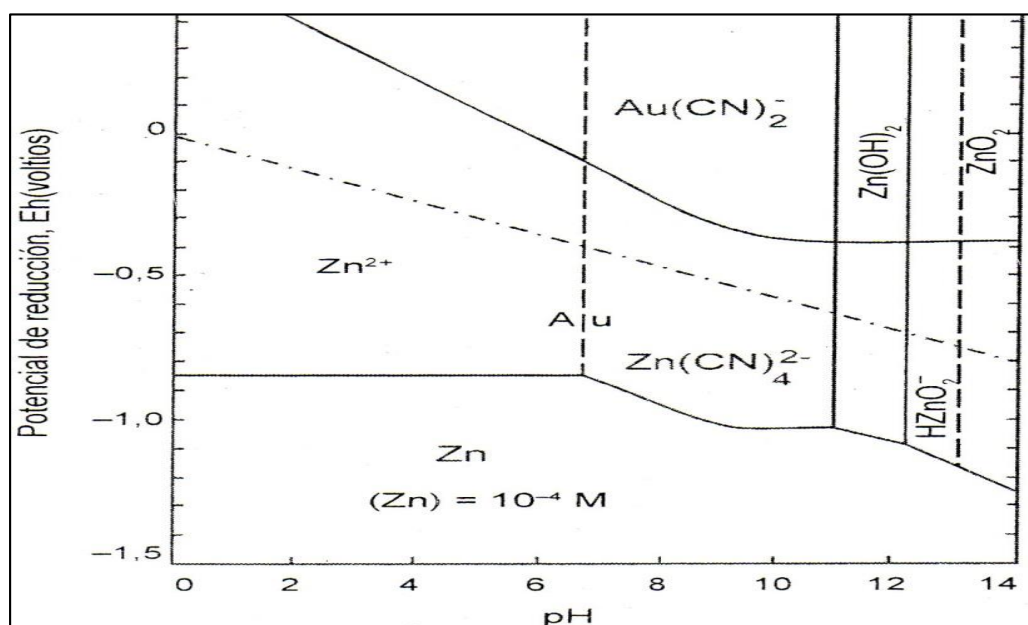


Figura 2. Diagrama potencial -pH para el sistema Au - Zn - CN⁻ -H₂O a 25 °C

Fuente: Misari, 2010.

La precipitación de la mayor parte de las soluciones es mejorada por la adición de una sal soluble de plomo, la cual inmediatamente precipita el plomo metálico sobre el zinc, formando un par Zn-Pb muy activo que estimula la precipitación de los metales preciosos. Se puede usar también el nitrato o acetato de plomo, aunque el primero (nitrato) es preferible, por ser más fácilmente soluble.

A objeto de proporcionar a los lectores mayor información sobre el Proceso Merrill Crowe se da a continuación algunos detalles de operación de este interesante procedimiento que en el año 1932 la Merrill Company inició la construcción de un tipo de instalaciones, en las cuales se efectúa simultáneamente la clarificación de las soluciones ricas procedentes de la cianuración, la de-aeración y la precipitación del oro contenido en ellas.

La eficiente precipitación de las soluciones cianuradas con zinc es dependiente de una buena clarificación y la eliminación del oxígeno disuelto. Se entiende por una amplia clarificación no solamente la eliminación de las lamas en suspensión proveniente de las menas, visible a simple vista, sino también los hidratos coloidales de aluminio, hierro y magnesio que son los más dañinos, que se forman y precipitan en la mayor parte de las soluciones ricas, particularmente si se deja en reposo por largo tiempo.

Para eliminar tales sólidos perjudiciales el proceso Merrill Crowe emplea filtros de hoja al vacío sumergidos, de diseño especial y equipo para recubrimiento de la superficie del filtro con sílice de “diatomeas”.

La salida del filtro de clarificación está conectado directamente a la torre de de-aeración, de manera que después de una amplia clarificación y de-aeración parcial, la solución entra a la cámara principal de vacío donde se completa la eliminación de oxígeno.

El proceso Merrill Crowe tiene tres tipos diferentes de equipos, depende del tamaño de la planta, vale decir, del tonelaje de la solución tratada por día, la naturaleza y cantidad de metales por precipitarse y finalmente, de la preferencia individual del operador. Los tres tipos son substancialmente iguales en eficiencia metalúrgica y costos de operación. En cada uno de los tipos el equipo empleado para la clarificación y de-aeración es idéntico, la diferencia entre los tres tipos

radica solamente en los filtros usados para la colección del precipitado, figura 3 (Vargas, 1990).

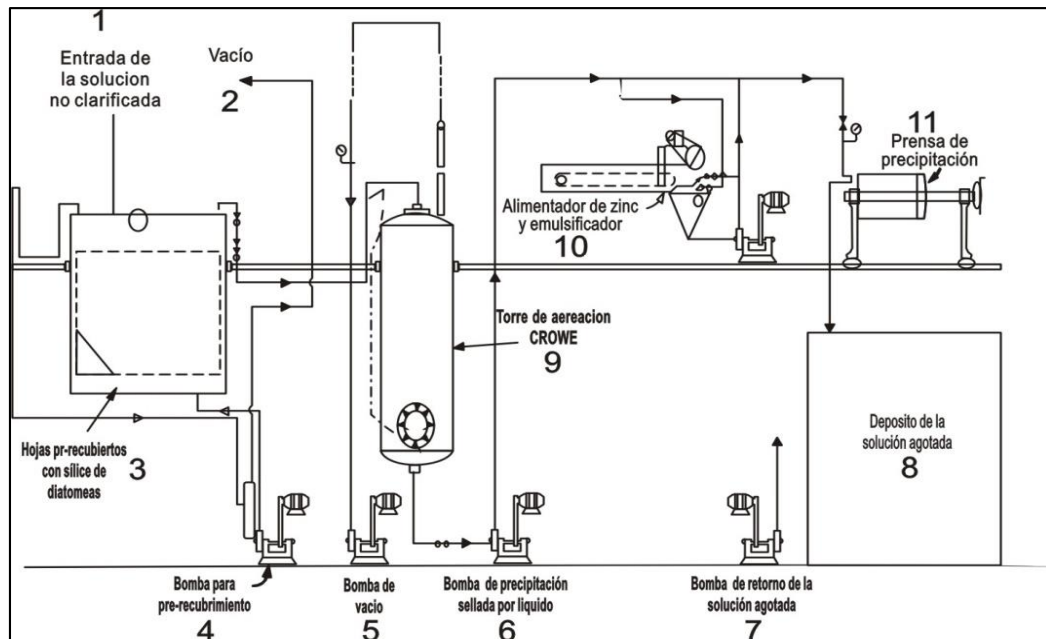
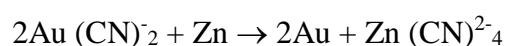


Figura 3. Planta de precipitación Merrill Crowe

Fuente: Vargas, 1990.

Como en cualquier otro proceso de cementación, la química está basada en el hecho de que el metal a ser recuperado (oro o plata) a partir de la solución, es más noble que el metal usado para cementación (zinc). Mientras el oro es noble en comparación a la mayoría de metales, tabla 1, el hecho de que está presente como un complejo de cianuro en una solución básica ha limitado la selección de metales que pueden ser usados. El aluminio se puede disolver en soluciones básicas como iones de aluminato y ha sido usado en un reciente estudio para cementar oro desde soluciones de cianuro de electroplating en joyería. La concentración de NaOH y la temperatura fueron encontradas como variables importantes que afectan la selectividad (oro vs plata y cobre) y la cinética del proceso de cementación desde estas soluciones de oro muy ricas (1800 ppm).

El zinc, sin embargo, permanece como el único metal que está siendo comúnmente usado por operaciones de oro. La reacción de cementación para oro usando zinc puede ser escrita en la forma más simplificada como:



(Misari, 2010).

Tabla 1

Potenciales estándar de electrodo (potenciales de reducción) $T = 25^{\circ}\text{C}$

Semirreacción	Potencial estándar de electrodo E°/V
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}$	2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,68
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,3595
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1,20
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,0652
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,854
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,779
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,5355
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,3338
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, KCl saturado	0,2415
$\text{AgCl (s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2224
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,0977
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00 (por definición)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,257
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,280
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,4402
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,7618
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,7142
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045

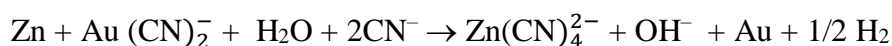
Fuente: (Chang, 1999).

Los potenciales estándar de oxidación son los negativos de los valores que aquí se dan; las reacciones se escriben en sentido inverso.

Algunos de los valores de esta tabla se determinaron indirectamente a partir de otros resultados experimentales, ya que es imposible construir electrodos teóricos (por ejemplo, Li/li+). Los valores se dan a presión de 1 bar (Chang, 1999).

Sin embargo, otros compuestos de zinc, tales como hidróxido de zinc e iones zincato, pueden ser incluidos bajo ciertas condiciones. Einkelstein ha discutido la química de estas reacciones. La operación, generalmente, es llevada a cabo bajo condiciones fuertemente reductoras (deaereación seguida por adición de polvo de zinc) y a un pH de 10, de manera que los iones de cianuro de zinc son las especies estables en solución. El proceso es extremadamente eficiente en la precipitación de oro desde un nivel de unas cuantas ppm a 0,01 ppm, resultando en una recuperación de 99% o más. Química y eficiencia de recuperación similares se aplica a la plata.

En estudio fundamental detallado de la cinética y mecanismo del proceso de cementación de oro fue publicado en 1979 por Nicol et ál., de la National Institute for Metallurgy, en Sudáfrica. Sus estudios electroquímicos incluyeron experimentos sobre disolución anódica de zinc, deposición catódica de oro y finalmente cementación de oro sobre un disco giratorio de gráfico con zinc. Su principal descubrimiento fue que la velocidad de cementación de oro estuvo controlada por el transporte de masa de iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; fue también confirmado por otro estudio electroquímico efectuado en Alemania por Barin et ál. Según Barin et ál., la reacción química total para la cementación es:



(Misari, 2010)

1.1.3. Remoción electrolítica

a) Celda electrolítica galvanotécnica

Es un conjunto de elementos conformado por el recipiente, la solución (baño electrolítico) y los electrodos (ánodos y cátodos), donde, por acción de cierta cantidad de energía eléctrica externa, se producen una serie de reacciones químicas que dan lugar a la formación de un recubrimiento metálico sobre el cátodo, o simplemente a la formación de una capa de óxido metálico sobre el ánodo. Algunas veces se produce solamente un alisamiento de la superficie de las piezas. Todos con fines industriales o artísticos en beneficio de la humanidad. El diagrama típico de una celda electrolítica se detalla en la Figura 4 (Paredes, 1996).

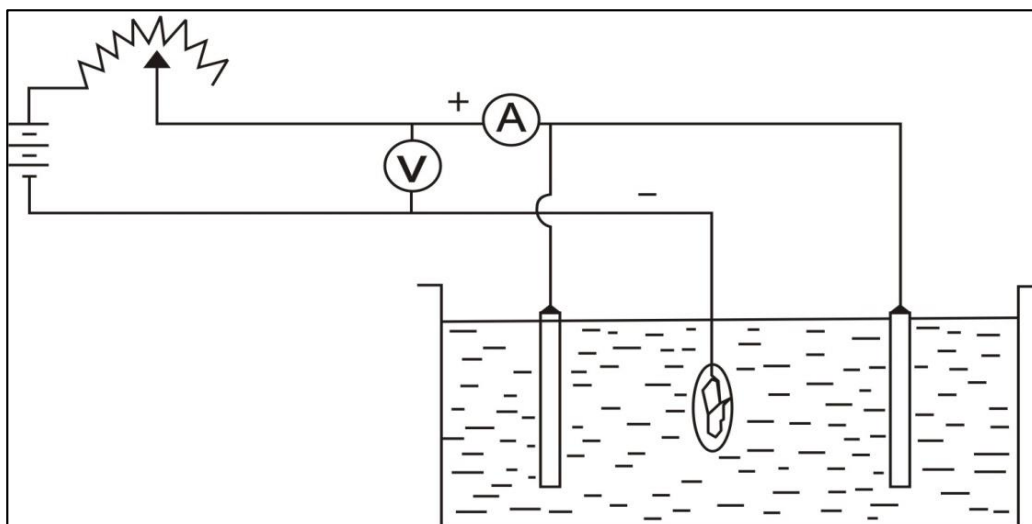


Figura 4. Celda electrolítica para aplicaciones galvanotécnicas

Fuente: Paredes, 1996.

b) Conductancia iónica

La resistencia eléctrica de un metal R , está relacionada con su longitud l , y con su área transversal A , según la siguiente expresión:

$$R = p \frac{l}{A}$$

Donde p representa la resistividad, del metal, es decir, la resistencia de un volumen de metal de sección transversal unidad y de longitud unidad.

En el caso de una disolución o de un fundido, los electrones llegan o abandonan el sistema por los electrodos: por tanto, el término A representa el área superficial media de los electrodos y el término l la distancia entre ellos. En el caso de los electrólitos, es más usual emplear los términos conductancia (recíproca de la resistencia) y conductividad (recíproca de resistividad), k . Con esto, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$G = \frac{1}{R} = k \frac{A}{l}$$

Mientras que la conductividad de los metales es del orden de $10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, la conductividad del agua pura es muy baja y se han medido valores por debajo de $0,5 \cdot 10^7 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. No obstante, la conductividad aumenta considerablemente con la adición al agua de compuestos de naturaleza iónica (ácidos, bases o sales), y si se consideran disoluciones diluidas es proporcional a la concentración (Ballester *et al.*, 1988).

c) **Ánodos insolubles**

Son aquellos que no se disuelven en la solución donde operan porque se construyen de materiales no atacables por el baño. Se les utiliza cuando el material que se deposita no es posible obtenerlo comercialmente puro y macizo como es el caso del cromo, o cuando el metal que se deposita tiene alto grado de disolución, lo que produciría rápido enriquecimiento de la solución con los iones metálicos hasta producir un desbalance del baño, capaz de provocar perturbaciones en el proceso con resultados indeseados.

Entre los baños electrolíticos que utilizan ánodos insolubles se tiene el baño de cromo, que utiliza ánodos de plomo aleado con estaño; baños de indio, algunos baños de oro y plata que a veces utilizan platino como ánodo, etc.

En todo caso el tipo de ánodo que se use dependerá de la formulación del baño y las condiciones de trabajo en forma específica; para lo cual más adelante, en el capítulo de formulaciones clásicas, se recomendará los materiales a emplearse en los ánodos para cada baño. En el caso de las fórmulas de baños patentados, son los fabricantes quienes especifican el tipo de ánodo que debe emplearse de forma particular (Paredes, 1996).

Tabla 2

Capacidades de conducción eléctrica en barras de cobre y aluminio

Sección Transversal				Capacidad aprox. en amperios
Cobre		Aluminio		
Pulgadas	Milímetros	Pulgadas	Milímetros	
1 x 1/4	25,4 x 6,3	1 1/4 x 1/4	31,8 x 6,3	350
1 1/2 x 1/4	38,1 x 6,3	1 1/2 x 5/6	38,1 x 7,9	500
2 x 1/4	50,8 x 6,3	2 x 1/4	50,8 x 7,9	750
3 x 1/4	76,2 x 6,3	3 x 1/4	76,2 x 7,9	1000
4 x 1/4	101,6 x 6,3	4 x 1/4	101,6 x 7,9	1400
	100 x 8		100 x 10	1750
	100 x 10		100 x 12	2200

Fuente: Paredes, 1996.

d) Efecto de la composición de solución

Los efectos de ciertas impurezas amiónicas y metálicas presentes en la solución de cianuro sobre la cementación de oro, han sido conocidos durante mucho tiempo. Nicol et ál hicieron un estudio más sistemático de estas variables y la discusión presentada a continuación está mayormente basada en su artículo.

La concentración de oro tiene una influencia directa sobre la velocidad de cementación. Este es esencialmente un efecto de primer orden controlado por el transporte de masa de iones de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Una variación en el valor de pH de la solución, en el rango de pH de 9 a 12, no tuvo efecto notable sobre la velocidad de cementación.

El pH, sin embargo, tiene influencia en la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como un intermedio a un pH mayor.

Una mínima concentración del ion cianuro libre es necesaria para el proceso de cementación. Debajo de esta concentración, la velocidad de cementación es menor porque en estas condiciones la velocidad de disolución de zinc es controlada por la difusión de los iones de cianuro libre a la superficie de zinc. Encima de esta concentración, sin embargo, la velocidad de cementación no es afectada por la concentración de ion cianuro libre. Esta concentración de cianuro

“crítico” es 0,002 M según Nicol et ál y 0,035 M según Barin et ál. Estas concentraciones corresponden a 0,1 y 1,7 g/l de NaCN, respectivamente, y están por lo general presentes en todos los licores provenientes de una cianuración (Misari, 2010).

e) Densidad de corriente

En general, es de desear el uso de las más altas densidades de corriente que sean posibles, incrementando por lo tanto la tasa de producción de una unidad dada. Dentro de ciertos límites, un incremento de la densidad de corriente, disminuye el tamaño de cristal.

Sin embargo, cuando la densidad de corriente excede del valor límite para un baño dado y para una temperatura dada hay una marcada tendencia en la producción de depósitos rugosos y arborescentes. Un incremento posterior en la densidad de corriente proporcionaría inclusive depósitos esponjosos o “quemados”, los cuales contienen hidróxidos o sales básicas ocluidas (Blum, 1985).

f) Eficiencia de corriente y eficiencia de energía

La eficiencia de corriente es la razón entre la cantidad de producto deseado que se obtiene realmente y la cantidad esperada en base a la ley de Faraday. Las eficiencias de corriente pueden ser inferiores a 100% debido a las siguientes razones:

- Depositación de productos indeseables, por ejemplo, hidrógeno, durante la depositación del zinc.
- Conductividad electrónica en el electrólito.
- Corto - circuito químico.
- Corto - circuito eléctrico ya sea dentro o fuera de la celda.

De éstos, los primeros dos ya se han mencionado. Puesto que la sobretensión del hidrógeno se incrementa al aumentar la densidad de corriente, la razón de zinc a hidrógeno aumentará también, es decir, la eficiencia de la corriente aumenta al incrementarse la densidad de corriente (Rosenqvist, 1987).

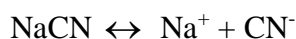
g) Temperatura

En general, un incremento de la temperatura ocasiona un aumento del tamaño de los cristales. Este incremento en la talla de los cristales corresponde a una disminución de la polarización para más alta temperatura.

Los depósitos tersos y de grano fino, se producen frecuentemente mediante soluciones calentadas intencionalmente en virtud de que temperaturas altas y densidades de corriente elevada son posibles y benéficas. La densidad de corriente elevada contrarresta el efecto de la temperatura alta. La influencia de la temperatura está ocasionada por una solubilidad mayor y una disociación mayor de la sal metálica, lo que a su vez proporciona una conductividad más alta de la solución. Alta temperatura incrementa la movilidad de los iones metálicos y disminuye la viscosidad de la solución, así que la película catódica se reaprovisiona más rápidamente, lo cual reduce la tendencia a la formación de estructuras arborescentes e incrementa también la densidad de corriente obtenida aparte de un voltaje dado. Otra ventaja de las temperaturas elevada es la de que hay generalmente menos absorción de hidrógeno por los depósitos y menos tensión y tendencia de producir fisuras, cosa especialmente importante en el hierro, níquel y cobalto (Blum, 1985).

h) Fundamentación teórica del comportamiento electroquímico del cianuro

Las sales simples de cianuro, como cianuros de sodio, potasio y calcio, pueden ser disueltas e ionizadas en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre:

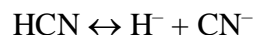


La solubilidad en agua y el contenido de cianuro relativo del NaCN son 48 g/100 cc a 25 °C y 53.1%, respectivamente.

Por otra parte, los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidroxilo (OH^-), con un incremento correspondiente en el pH:



Siendo el cianuro de hidrógeno un ácido débil, el cual se disocia incompletamente en agua de la siguiente manera:



$$K_a(25^\circ\text{C}) = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = 9,31$$

En la figura 5, se puede observar la extensión de esta reacción de equilibrio como una función del pH. A un valor de $\text{pH} = 9,3$ la mitad del cianuro total existe como HCN y la otra mitad como ión CN^- . Del mismo modo, a pH mayores que 10,2, más del 90% del cianuro total se encuentra como ión CN^- , y a pH menores que 8,4 como HCN.

Es importante tener en cuenta que el cianuro de hidrógeno tiene una presión de vapor relativamente alta, 100 kPa a 26°C , por lo cual se volatiliza con rapidez en superficie líquida a condiciones ambientales, causando un decrecimiento de la concentración de cianuro en la solución. La velocidad de volatilización depende entonces de la concentración de HCN, en función de la concentración de cianuro total, del pH del área superficial, de la profundidad de la solución, la temperatura y de los fenómenos de transporte asociados con la mezcla.

Por consiguiente, se prefiere que los sistemas de lixiviación con cianuro sean operados a pH que minimicen las pérdidas de cianuro, manteniéndose si es posible por encima de 10; esto es un factor importante a considerar en los procesos de recuperación de metales por cementación (Perez e Higuera, 2008).

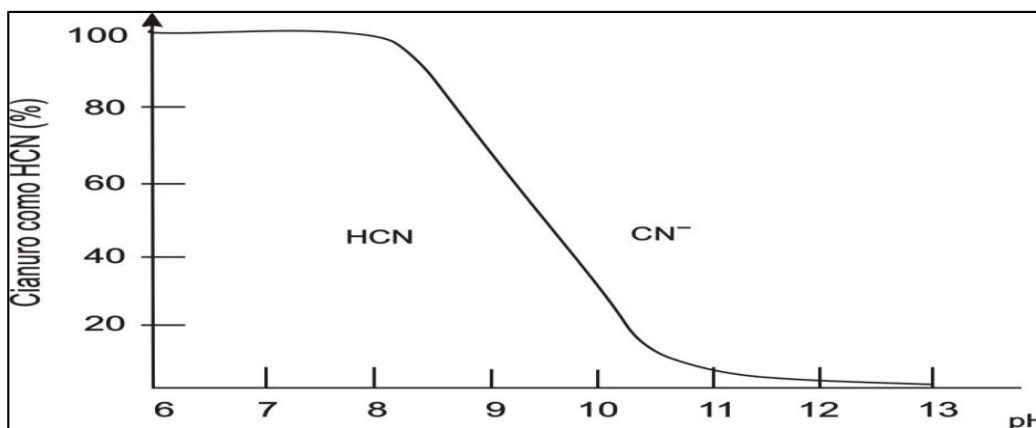


Figura 5. Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro libre

Fuente: Perez e Higuera, 2008.

1.1.4. Conceptos básicos en diseño factoriales

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores.

Por ejemplo, uno de los objetivos particulares más importantes que frecuentemente tiene un diseño factorial es determinar una combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor.

Los factores pueden ser de tipo cualitativo (máquinas, tipos de material, operador, la presencia o ausencia de una operación previa), o de tipo cuantitativo (temperatura, humedad, velocidad, presión, la cantidad de un cierto material, etc.). Para estudiar la manera en la que influye cada factor sobre la variable de respuesta, es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos. Con el diseño factorial completo se corren aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar (Gutiérrez y De la Vara, 2012).

a) Diseños factoriales con dos factores

Considere los factores A y B con a y b ($a, b \geq 2$) niveles de prueba, respectivamente. Con ellos se puede construir el arreglo o diseño factorial $a \times b$, el cual consiste en $a \times b$ tratamientos. Algunos casos particulares de uso frecuente son: El factorial 2^2 el factorial 3^2 y el factorial 3×2 . Se llama réplica a cada corrida completa del arreglo factorial. Los diseños factoriales que involucran menos de cuatro factores por lo regular se corren replicados para tener la potencia necesaria en las pruebas estadísticas sobre los efectos de interés. Si se hacen n réplicas, el número total de corridas experimentales es $n(a \times b)$ (Gutiérrez y De la Vara, 2012).

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta.

Sin embargo, hay varios casos especiales del diseño factorial general que son importantes debido a su uso generalizado en el trabajo de investigación y porque

constituyen las bases de otros diseños de gran valor práctico. (Montgomery, 2004)

b) Ventajas de los diseños factoriales

- Permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.
- Son diseños que se pueden aumentar para formar diseños compuestos en caso de que se requiera una exploración más completa. Por ejemplo, es útil aumentar el diseño si el comportamiento de la respuesta no es lineal en los factores controlados.
- Se pueden correr fracciones de diseños factoriales, las cuales son de gran utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucra a muchos factores, cuando interesa descartar de manera económica los que no son importantes.
- Pueden utilizarse en combinación con diseños en bloques en situaciones en las que no puede correrse todo el diseño factorial bajo las mismas condiciones. Por ejemplo, cuando cada lote de material sólo alcanza para correr la mitad del experimento, éste se puede realizar en dos bloques (dos lotes), lo cual implica repartir las pruebas en los dos lotes de la manera más conveniente posible.
- La interpretación y el cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles (Gutiérrez y De la Vara, 2012).

El más importante de estos casos especiales es el de k factores, cada uno con sólo dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos, como dos valores de temperatura, presión o tiempo, o bien cualitativos, como dos máquinas, dos operadores, los niveles “alto” y “bajo”, de un factor, o quizá la presencia o ausencia de un factor. Una réplica completa de este diseño requiere $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observaciones y se le llama diseño factorial 2^k .

El diseño 2^k es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores.

Este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo. Por consiguiente, estos diseños se usan ampliamente en los experimentos de tamizado o selección de factores.

Puesto que hay dos niveles para cada factor, se supone que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango elegido para los niveles de los factores. En muchos experimentos de tamizado de factores, cuando se acaba de iniciar el estudio del proceso o sistema, este supuesto suele ser razonable.

Con frecuencia resulta conveniente escribir las combinaciones de los tratamientos en el orden (1), a , b , ab .

Se hace referencia a esto como el orden estándar (u orden de Yates, por Frank Yates). Al utilizar este orden estándar, se observa que los coeficientes de los contrastes usados para estimar los efectos son: (Montgomery, 2004).

Tabla 3

Efectos de yates

Efectos	(1)	a	b	ab
A:	-1	+1	-1	+1
B:	-1	-1	+1	+1
AB:	+1	-1	-1	+1

Fuente: Montgomery, 2004.

Observe que los coeficientes de los contrastes para estimar el efecto de interacción son sólo el producto de los coeficientes correspondientes a los dos efectos principales. El coeficiente de un contraste es siempre +1 ó -1, y puede usarse una tabla de signos positivos o negativos como el Cuadro 04, para determinar el signo correcto para cada combinación de tratamientos. Los encabezados de las columnas del cuadro 04, son los efectos principales (A y B), la interacción AB e I, que representa el total o promedio del experimento completo. Observe que la columna que corresponde a I incluye únicamente signos positivos. Las etiquetas de los renglones son las combinaciones de los tratamientos. Para encontrar el contraste para estimar cualquier efecto,

simplemente se multiplican los signos de las columnas apropiadas del cuadro por la combinación de tratamientos correspondiente y se hace la suma. Por ejemplo, para estimar A, el contraste es $-(1) + a - b + ab$ (Montgomery, 2004).

Tabla 4

Signos algebraicos para calcular los efectos en el diseño 2^2

Combinación de tratamientos	Efecto factorial			
	I	A	B	AB
(1)	+	-	-	+
A	+	+	-	-
B	+	-	+	-
ab	+	+	+	+

Fuente: Montgomery, 2004.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Baños de cinc brillante

Es posible lograr un recubrimiento brillante como sustituto del niquelado que puede producirse tanto en los baños ácidos como en los de cianuro que contiene abrillantador (molibdeno, vanadio, manganeso, níquel o cobalto). Deberán estar absolutamente exentos de impurezas, tales como cadmio, plomo, estaño y cobre. En los baños de cianuro se trabaja con densidades ampéricas de 2,5 hasta 5 amp/dm² y voltajes de 3,5 voltios; en los ácidos la densidad ampérica es de alrededor de 2 amp/dm² y de 3 a 4 voltios. En el cincado de alambres se utiliza una densidad ampérica hasta 10 veces mayor. Es muy importante lavar bien las piezas y secarlas rápidamente en un horno especial o sobre una plancha térmica y no hacerlo con virutas de madera. Después del enjuague se las puede hacer pasar por una solución de 1/4 hasta 1/2 % de ácido nítrico, enjuagando otra vez y secando. Para que el brillo del depósito se mantenga, es necesario recubrirlo con algún barniz incoloro. Se ha de trabajar a una temperatura de 25 a 35°C.

Para estos baños han de emplearse ánodos de gran pureza; las piezas se colgarán de hilos de hierro y no de cobre; las varillas de los ánodos y de las piezas han de niquelarse fuertemente. La limpieza de los baños puede ser realizada mediante reductores químicos, como sulfito ácido de sodio, hidrosulfito de sodio, tiosulfato de sodio y folmaldehido (Bos, 1980).

El baño usado antes como ilustración, representa una solución típica simple de cianuro de cinc, que se puede operar entre 40 y 50°C (104 a 140 °F) con densidades normales hasta de 2 amp/dm² (19 amp/pie²).

Incrementando las concentraciones, se pueden emplear las densidades de corriente hasta de 12 amp/dm² (110 amp/pie²) a 70°C (158°F) aun cuando comúnmente no se usen temperaturas altas. Entonces se recomienda la siguiente fórmula:

	N	g/l	oz/gal
- Cianuro de sodio	1,5	9,0	12
- Cianuro de cinc	0,75	37,5	5
- Hidróxido de Sodio	2,25	90	12

Frecuentemente se abrillantan los depósitos de cinc obtenidos en baños simples de cianuro, sumergiéndolos en soluciones de ácidos nítrico o crómico, como las que se emplean para cadmio (Blum, 1985).

La mayoría de las fórmulas de este tipo están protegidas por patentes. He aquí algunas de ellas:

- Cianuro de cinc	60 g/l
- Cianuro de sodio	78 g/l
- Hidróxido de sodio	42 g/l
- Ácido molibdénico	8 g/l
- Piperonal	3,5 g/l

Otra fórmula análoga es la siguiente:

- Cianuro de cinc 60 g/l
- Cianuro de sodio 30 - 35 g/l
- Hidróxido de sodio 80 g/l

Después de limpieza con polvo de cinc, se filtra y se añade 1,00g de ácido molibdénico y 1,00g de piperonal por litro.

En otras fórmulas se parte del óxido de cinc. Por ejemplo:

- Óxido de cinc 21 g/l
- Hidróxido de sodio 38 g/l
- Cianuro de sodio 80 g/l
- Tiourea 10 g/l

Una fórmula similar a la anterior es la siguiente:

- Óxido de cinc 45 g/l
- Hidróxido de sodio 38 g/l
- Cianuro de sodio 80 g/l
- Tiourea 10 g/l
- Pentóxido de Vanadio 0,25 g/l

Los depósitos de cinc brillantes han demostrado equivaler a los de níquel en los casos de Cromado posterior, además como capa intermedia han evidenciado su utilidad al cromar el mismo cinc, que ha sido obtenido por fusión absorbe poco hidrógeno. Los recubrimientos con electrolitos alcalinos tiene un brillo blancusco, mientras que los de ácidos se parecen al niquelado (Bos, 1980).

1.2.2. Electrodeposición ternaria, zinc, cobalto y níquel

a) Desarrollo del proceso electrolítico

Para el desarrollo de la parte experimental del proceso electrolítico, se ha propuesto tres soluciones o baños acuosos en base a cloruro de Zinc (ZnCl_2), cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido bórico (H_3BO_3), cuya función al ser un ácido débil es mantener un nivel de control del nivel de acidez de la solución, manteniendo el pH en un rango de [4,5 – 5].

Para el presente estudio se planteó tres soluciones, las composiciones y concentraciones de cada una de estas propuestas se muestran en el cuadro N° 05. Para estas tres alternativas las concentraciones de los iones Zn^{2+} , se mantuvieron constantes en 1,0M, mientras que las concentraciones de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} variaron entre 0,1 y 0,3M (Reategui, 2011).

Tabla 5

Composición base de la solución 1, 2 y 3

Concentración	ZnCl_2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Solución 1	1M	0,1M	0,1M
Solución 2	1M	0,2M	0,2M
Solución 3	1M	0,3M	0,3M
Condiciones de operación			
Volumen	0,5l		
Temperatura	20 – 25°C		
Agua desionizada	< 3 $\mu\text{S/cm}$		
Area Catódica	0,5 dm^2		
Area Anódica	1 dm^2		
Separación A/C	3 cm		
pH	4,5 - 5		

Fuente: (Reategui, 2011).

Tabla 6

Variación de la intensidad de corriente (I), densidad de corriente (j) y masa teórica de la electrodeposición ternaria. Soluciones propuestas 1, 2 y 3

Solución	Composición baño					Masa Teórica Aleación		
	Nº	I	j	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn	Co
1	A	A.dm ⁻²	M	M	M	g	g	g
	0,5	1	1,0	0,1	0,1	0,0203	0,0183	0,0182
	1	2				0,0407	0,0366	0,0365
2	1,5	3				0,0610	0,0550	0,0547
	0,5	1,0	1,0	0,2	0,2	0,0203	0,0183	0,0182
	1	2,0				0,0407	0,0366	0,0365
3	1,5	3,0				0,0610	0,0550	0,0547
	0,5	1	1,0	0,3	0,3	0,0203	0,0183	0,0182
	1	2				0,0407	0,0366	0,0365
3	1,5	3				0,0610	0,0550	0,0547

Fuente: Reategui, 2011.

Con la finalidad de averiguar si se había producido una electrodeposición ternaria de los elementos Zn, Ni y Co se procedió a realizar el análisis por AAS, para lo cual se seleccionó estadísticamente tres muestras de las ocho experimentos realizados con cada densidad de corriente, teniendo en cuenta el peso promedio (W_{prom}) y la desviación estándar (S), lo que permitió definir el criterio de selección de las muestras basado en el rango $[W_{prom} \pm S]$. Las muestras (sólo 3 por cada densidad de corriente) que estuvieron dentro del rango fueron elegidas. Para aplicar la técnica de AAS, fue necesario disolver cada muestra seleccionada en una solución de ácido nítrico (QP, 5% V, 100 ml) y completada posteriormente con agua desionizada a un volumen de 250 ml (V_T/ml).

Esto permitió obtener nueve soluciones de 250 ml y a partir de estas muestra se extraen un volumen determinado de solución (V_s/ml) y se diluyen con agua desionizada considerando el rango de medición de cada elemento hasta obtener

un volumen total (V_d /ml), resultando veintisiete muestras en total para la solución 1 (nueve por cada elemento: Zn, Co y Ni) (Reategui, 2011).

Tabla 7

Porcentaje de cada elemento en la electrodeposición ternaria: Tiempo 2 minutos

Solución 1: [Zn]=1M, [Ni]=0.1M, [Co]=0.1M			
Porcentajes de cada metal en la electrodeposición ternaria			
$j/A/dm^2$	%Zn	%Ni	%Co
0,4	91,2	5,0	3,8
0,6	93,1	3,9	3,0
0,8	94,3	3,3	2,4
Solución 2; [Zn]=1M, [Ni]=0.2M, [Co]=0.2M			
Porcentajes de cada metal en la electrodeposición ternaria			
$j/A/dm^2$	%Zn	%Ni	%Co
0,4	86,4	6,8	6,8
0,6	81,4	8,8	9,8
0,8	84,3	6,4	9,3
Solución 3: [Zn]=1M, [Ni]=0.3M, [Co]=0.3M			
Porcentajes de cada metal en la electrodeposición ternaria			
$j/A/dm^2$	%Zn	%Ni	%Co
0,8	85,1	5,6	9,3

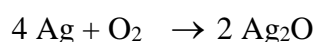
Fuente: Reategui, 2011.

A partir de la solución 1 los porcentajes de cinc en la película ternaria se incrementan con el aumento de la densidad de corriente y los porcentajes de níquel y cobalto disminuyen, siendo los valores más bajos. A partir de la solución 2 en el rango de 0,4 a 0,6 A/dm^2 el porcentaje de cinc disminuye y los porcentajes de níquel y cobalto aumentan, sin embargo en el rango de 0,6 a 0,8 A/dm^2 el porcentaje de cinc se incrementa y los porcentajes de níquel y cobalto disminuyen levemente. Para las soluciones 1 y 2 a 0,8 A/dm^2 hay una

disminución marcada en el porcentaje de cinc, así como un incremento importante los porcentajes de níquel y cobalto. Para las soluciones 2 y 3 a 0,8 A/dm² prácticamente no hay un cambio marcado en los porcentajes de cinc, níquel y cobalto, que en términos prácticos se podría decir que es lo mismo (Reategui, 2011).

1.2.3. Electrodeposición de plata

Se debe tener en cuenta que en los tratamientos de plata, se presentó un precipitado gris con partículas brillantes que posiblemente son plata metálica desprendida del cátodo, ya que al formarse la monocapa de plata se debilitó la deposición de la plata sobre la misma. Además se formó óxido de plata por la disociación del agua y ácido, generando una barrera para la difusión de la plata.



Con el fin de garantizar menos precipitado en la solución se modificaron algunos parámetros como el tiempo y el pH, en los tratamientos electrolíticos, teniendo en cuenta que la adición de H₂SO₄ podría generar un precipitado de sulfato de plata y la degradación del electrodo de cobre. El tiempo se redujo pues se observó que con el paso del tiempo se generaba más precipitado.

Además, para evitar el desprendimiento de plata en el electrodo de cobre y generar más depósito sobre el cátodo, se realizaron varios cambios del electrodo con el fin de generar más área de electrodeposición y se disminuyó la agitación, durante el procedimiento electroquímico (Perez e Higuera, 2008).

Tabla 8

Factores a evaluar para electrodeposición de plata

Nivel del Factor	Plata		
	Concentración (mg/l)	pH	Tiempo (min)
Mínimo	50	2,0	10
Máximo	150	5	30

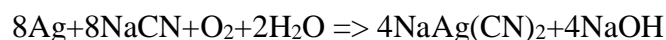
Fuente: Perez e Higuera, 2008.

CAPÍTULO II

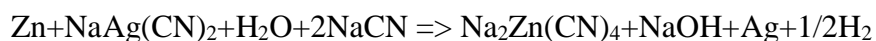
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema

La metalurgia extractiva de la plata de acuerdo a la práctica y a la revisión de la literatura se basa principalmente en la lixiviación de minerales de plata utilizando soluciones de cianuro de sodio. La mayoría de plantas de cianuración de minerales de plata usan soluciones con concentraciones de 0,30% de cianuro de sodio, obteniéndose una de las reacciones según Elsner:



La solución cosecha con contenido de iones plata Ag^{1+} en la gran minería es precipitada mediante el proceso Merrill Crowe de acuerdo a la reacción según Barin *et al*:



La solución barren con alto contenido de iones Zn^{2+} del proceso Merrill Crowe, regresa a cianuración o a la planta de degradación de cianuro. Para esto mediante el presente estudio se busca eliminar los iones Zn^{2+} de la muestra mediante la remoción electrolítica y posteriormente esta solución sea regenerada para lixiviar eficientemente minerales de plata; o también sea acondicionada para ser puesta en el medio ambiente.

2.2. Enunciado del problema

2.2.1. Problema general

¿Es posible la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren que proviene del proceso Merrill Crowe aplicado a la cianuración de minerales de plata?

2.2.2. Problemas específicos

- ¿Cuál es el efecto de la densidad de corriente en la remoción de iones Zn^{2+} en la solución barren que proviene del Proceso Merrill Crowe aplicado a la cianuración de minerales de plata?
- ¿Qué efecto tiene el tiempo en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren del proceso Merrill Crowe aplicado a la cianuración de minerales de plata?

2.3. Justificación

2.3.1. Justificación técnica

La cianuración de minerales de plata en la actualidad sigue siendo el proceso de extracción más importante en la metalurgia de la plata, el proceso Merrill Crowe coge la solución cosecha de la cianuración, después del proceso de clarificación y eliminación del oxígeno, con la adición de polvo de Zinc se obtiene la plata metálica en forma de precipitado; mediante la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} , de la solución barren se elimina el contenido de iones Zn^{2+} , teniendo en cuenta el efecto de la densidad de corriente y el tiempo, considerando que el pH no baje hasta la formación de HCN; posteriormente esta solución, sin la presencia de iones Zn^{+2} , pueda regenerarse en un lixiviante óptimo, para minerales de plata, o adecuarse para ser desechada en el medio ambiente.

2.3.2. Justificación económica

La plata en el Perú y el mundo es bastante utilizada en la industria de la joyería, electrónica y otros, por su importancia económica es una fuente generadora de divisas, según la cámara de comercio de Puno (CCPP), al 2014, indica que el 98% de exportaciones corresponde a la minería. El proceso de cianuración de

minerales de plata, es el más importante en la extracción de la plata; un costo de mucha importancia en este proceso es el consumo de cianuro de sodio y cal, o adecuar esta solución para ser liberada en el medio ambiente, con este proceso de remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} de la solución barren del proceso Merrill Crowe; se elimina los iones Zn^{2+} de la solución barren, que adicionando una cantidad mínima de cianuro de sodio y cal está lista para lixiviar minerales de plata, bajando los costos en el uso de cianuro de sodio y cal, si va ser descontaminada, baja el costo por no tener iones metálicos, en la adecuación a un afluente apto para el medio ambiente.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo general

Realizar la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren que proviene del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata

2.4.2. Objetivos específicos

- Evaluar cómo influye la densidad de corriente en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren que proviene del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata.
- Evaluar cómo influye el tiempo en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren que proviene del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata.

2.5. Hipótesis

2.5.1. Hipótesis general

Se produce la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de la solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata.

2.5.2. Hipótesis específicas

- El incremento de la densidad de corriente aplicada hasta una densidad de corriente límite, determina el % de la remoción electrolítica de iones Zn^{2+}

de la solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata.

- El tiempo determina el periodo de la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de la solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de estudio

Laboratorio de electrometalurgia de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno. Ciudad de Puno en el sur del Perú a 3,827 msnm.

3.2. Población

3.2.1. Material humano

Un ingeniero metalurgista, responsable de la presente investigación.

3.2.2. Materiales y equipos

- Solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata.
- Celda electrolítica.
- Ánodos y Cátodos.
- Conductores.
- Material de vidrio.
- Papel filtro.
- Rectificador de corriente.
- Multímetros.

- Medidor de pH.
- Electrodo de referencia.
- Termómetro.
- Balanza analítica.
- Bureta.
- Reactivos varios.

3.3. Muestra

Para realizar las pruebas experimentales, se consideró 40 litros de solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata, obtenida de lixiviación de una tonelada de minerales de plata en el Laboratorio de metalurgia del oro y de la plata de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno, tomándose 750 ml. para cada experimento con el siguiente contenido iónico.

Zn^{2+} = 472,00 mg/l (Anexo 01)

Ag^{1+} = 6,20 mg/l (Anexo 06)

pH = 11

CN^- = 0,37%

3.4. Método

3.4.1. Método para experimentos previos

a) Preparación de una muestra sintética

Teniendo en cuenta el marco teórico y los antecedentes, para experimentar el efecto de la densidad de corriente y el tiempo, se preparó una solución sintética (de zincado) con características similares a la solución muestra en estudio con la siguiente composición:

Cianuro de Zinc 60,00g/l

Cianuro de Sodio	32,50 g/l
Hidróxido de Sodio	80,00 g/l
pH	14,00

Para observar la influencia de la densidad de corriente en el proceso de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} , se ha realizado 04 experimentos con densidades de corriente de: 0,01; 0,06; 3,44; 6,06 A/dm², con un tiempo de 05 minutos para cada prueba.

b) Curvas de polarización

Para tener conocimiento de la densidad de corriente a aplicarse en el proceso de remoción electrolítica, se construyó la curva de polarización catódica con potencial (v) de la fuente: 1,6; 1,8; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8 con un tiempo de 2 minutos para cada experimento.

c) Método para los experimentos iniciales con la muestra en estudio

- Influencia de la densidad de corriente

Teniendo en cuenta los resultados del proceso de la muestra sintética y la curva de polarización catódica, con 750 ml de muestra para cada experimento, se corrieron 5 pruebas variando la densidad de corriente, con un tiempo de 06 horas para cada experimento, considerando los antecedentes y la experiencia del tesista (Anexo 2).

Tabla 9

Diferentes densidades de corriente con un tiempo de 06 horas

Nro. de experimento	01	02	03	04	05
DC (A/dm ²)	0,26	0,28	0,45	0,54	0,60

- Influencia del tiempo

Para determinar el efecto del tiempo se realizó 05 experimentos con una densidad de corriente de 0,53 A/dm² para cada ensayo considerando los antecedentes y experiencia del tesista, (anexo 3).

Tabla 10

A diferentes tiempos con una densidad de corriente de 0,53 A/dm²

Nro. de experimento	06	08	10	11	12
Tiempo (h)	01	03	06	09	12

3.4.2. Descripción detallada de variables analizadas en los objetivos específicos

Con los resultados de los anexos 02 y 03 se continuó con los experimentos para llegar al objetivo del presente estudio de investigación

a) Metodología experimental para evaluar la influencia de la densidad de corriente

Se tomó 750 ml de solución para cada experimento medidos en una fiola de 500 ml y otra de 250 ml. Para cada corrida, realizándose 05 experimentos con diferentes densidades de corriente con un tiempo de 9 horas, (tabla 11).

Tabla 11

Experimentos variando la densidad de corriente A/dm² con un tiempo de 9 horas (Anexo 4)

Nro. de experimento	15	16	17	18	19
DC (A/dm ²)	0,18	0,43	0,79	1,06	1,57

b) Metodología experimental para evaluar la influencia del tiempo.

Se tomó 750 ml de solución muestra en estudio para cada experimento, medidos en una fiola de 500 ml y otra de 250 ml con un contenido de 472 mg/l de iones Zn²⁺, se realizó 05 experimentos con diferentes tiempos en horas, con una densidad de corriente de 0,75 A/dm² (tabla 12).

Tabla 12

Experimentos variando el tiempo en horas con una densidad de corriente 0,75 A/dm² (anexo 5)

Nro. de experimento	20	21	22	23	24
Tiempo (h)	03	06	09	12	15

c) **Descripción detallada del uso de materiales, equipos, instrumentos, insumos**

- **Celda**

Se utilizó una celda de PVC de 12 x 6 x 14 cm con capacidad de 750 ml. con conductores de Angulo de cobre de 1" con un espesor de 1/32" para la conexión de la corriente, en la que se instaló 01 ánodo y 01 cátodo de acero inoxidable ASTM 304 de 10 x 18 cm, con un espesor de 1/32" sumergidos 01 dm² en la solución con una distancia ánodo cátodo de 5 cm.

- **Rectificador de corriente**

Se utilizó un rectificador de corriente de 10A, de 0 a 12 voltios con regulación fina mediante un variac, al cual se instaló dos multímetros Gold Power DT 830L con 02 decimales de presión para leer el voltaje y la intensidad de corriente en el ingreso a la celda, utilizando conductores de 2 mm de diámetro.

- **Medidor de pH**

Se utilizó un medidor de pH Fischer Science Pen S962775A para el control del pH del electrolito.

- **Electrodo de referencia**

Se utilizó un electrodo de referencia METROHM de Ag, AgCl, para determinar la curva de polarización catódica.

- **Bureta**

Para titular y determinar la cantidad de cianuro libre, se utilizó una bureta marca "Superior" de 50 ml con una solución 4,33 g/l de AgNO₃ en cristales 99,9 % p.a.

- **Papel filtro**

Para el filtrado de la solución a analizar se utilizó papel filtro semilento de 50 x 53 cm marca Alemán.

3.4.3. Aplicación de prueba estadística

Se aplicó el diseño experimental 2², teniendo el efecto de la densidad de corriente el factor A con nivel bajo 0,43 A/dm² y nivel alto con 1,06 A/dm², el tiempo como factor B, en el nivel bajo 6 horas y el nivel alto 12 horas.

a) Matriz de diseño

Se expresa los experimentos realizados de acuerdo a los niveles de los efectos.

Tabla 13

Matriz de diseño

Factor		Combinación de tratamientos	Resultados experimentales (Anexo 8)	
A	B		Réplica I	Réplica II
-	-	(1) A bajo, B bajo	Experimento IX	Experimento X
+	-	a A alto, B bajo	Experimento XI	Experimento XII
-	+	b A bajo, B alto	Experimento XIII	Experimento XIV
+	+	ab A alto, B alto	Experimento XV	Experimento XVI

b) Modelo estadístico

Para el presente trabajo, se ha aplicado un diseño factorial de 2², con 2 replicas por combinación, cuyo modelo lineal es:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + e_{ijk}$$

Donde

Y_{ijk} = Es la remoción electrolítica de iones Zn²⁺ (Remanente)

μ = La media poblacional o media general.

α_i = Es el efecto A (densidad de corriente)

β_j = Es el efecto B (tiempo)

$(\alpha\beta)_{ij}$ = Es la interacción ab

e_{ijk} = Es el error experimental.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados

4.1.1. Resultados termodinámicos

		$E^{\circ}(v)$
Reacción en el ánodo	: $H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^-$	1,23
Reacción en el cátodo	: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
Reacción global	: $H_2O + Zn^{2+} \rightarrow 1/2 O_2 + Zn_{(s)} + 2H^+$	1,99
	Ánodo Cátodo	

4.1.2. Resultados experimentales

a) Resultados de las consideraciones previas

- De la solución sintética

Tabla 14

A diferentes densidades de corriente con un tiempo de 05 minutos para cada experimento

DC (A/dm ²)	pH		Resultados
	Inicial	Final	
0,01	14	14	No deposita
0,06	14	14	No deposita
3,44	14	14	Depósito rápido
6,06	14	14	Depósito demasiado rápido y poroso

En la tabla 14 se observa que para: 0,01 0,06 A/dm² no hay depósito y que para 3,44 A/dm² el depósito es rápido lo que indica que se debe trabajar por debajo de 3,44 A/dm².

- Resultados de la construcción de la curva de polarización catódica

Tabla 15

Resultados de la variación del voltaje del electrodo de referencia y la densidad de corriente catódica

E referencia (v)	Densidad de Corriente (A/dm ²)
-1,08	0,00
-1,10	0,01
-1,17	0,03
-1,21	0,10
-1,26	0,17
-1,28	0,28
-1,30	0,38
-1,31	0,47
-1,31	0,54
-1,31	0,68

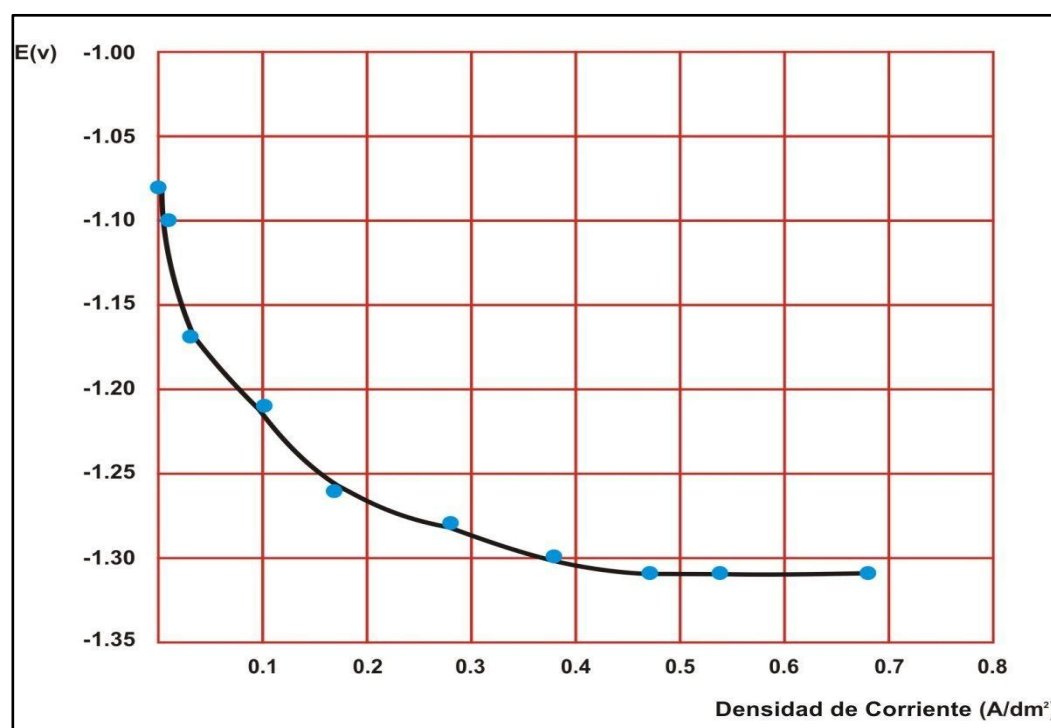


Figura 6. Potencial de electrodo de referencia - Densidad de Corriente

En la tabla 15 y figura 6, se observa los resultados de los potenciales del electrodo de referencia Ag, AgCl en la que se tiene la densidad de corriente límite 0,68 A/dm².

- **Resultados de la variación de la densidad de corriente, con la solución muestra**

Se muestra en la tabla 16, figuras 7, 8 y 9.

Tabla 16

A diferentes densidades de corriente con un tiempo de 06 horas para cada experimento (Anexo 2)

Experimento	j A/dm ²	pH		Iones Zn ²⁺ mg/l Remanente	Remo-ción %
		Inicial	Final		
1	0,26	11	11	408	13,56
2	0,28	11	10,80	384	18,64
3	0,45	11	10,30	376	20,34
4	0,54	11	10,10	336	28,81
5	0,60	11	10,00	364	22,88

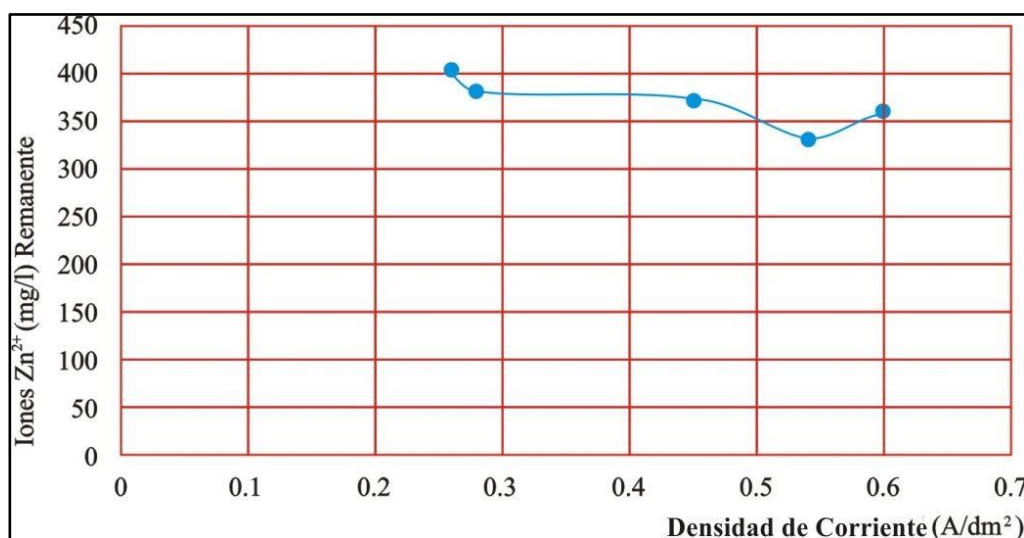


Figura 7. Iones Zn²⁺ en la muestra en estudio – Densidad de corriente

En la tabla 16 y figura 7, se aprecia una baja remoción de iones Zn²⁺, debido que la celda trabaja con un solo cátodo y el tiempo de 6 horas es insuficiente.

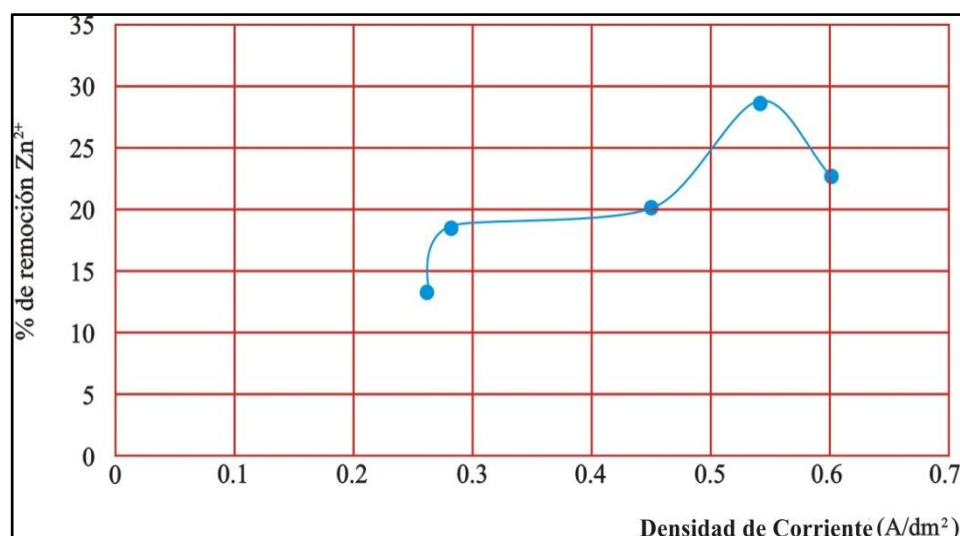


Figura 8. % de remoción de iones Zn²⁺ – Densidad de corriente

En la tabla 16 y figura 8, se observa una deficiente remoción electrolítica debido a la utilización de una densidad de corriente no adecuada.

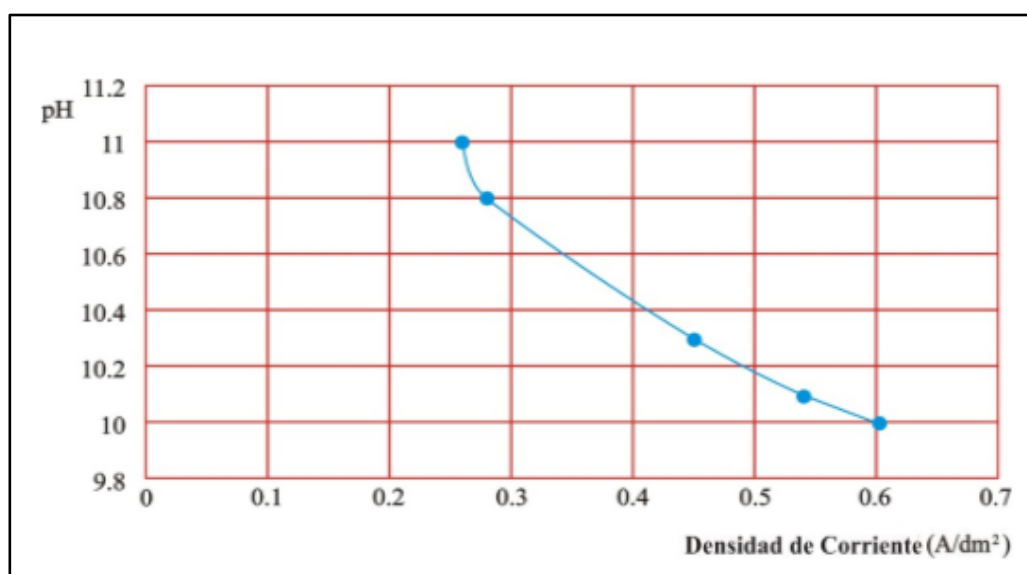


Figura 9. pH - Densidad de corriente

En la tabla 16 y figura 9, se visualiza una mínima caída de pH, aproximadamente un 10% de CN⁻, ha pasado a HCN.

- **Resultados de la variación de tiempo**

Se muestra en la tabla 17, figuras 10, 11 y 12.

Tabla 17

A diferentes tiempos con densidad de corriente 0,53 A/dm², para cada experimento (Anexo 3)

Experimento	tiempo (h)	pH		Iones Zn ²⁺ mg/l Remanente	Remoción %
		Inicial	Final		
6	1	11	10,8	444	5,93
8	3	11	10,7	340	27,97
10	6	11	10,4	372	21,19
11	9	11	10,0	296	37,29
12	12	11	9,5	100	78,81

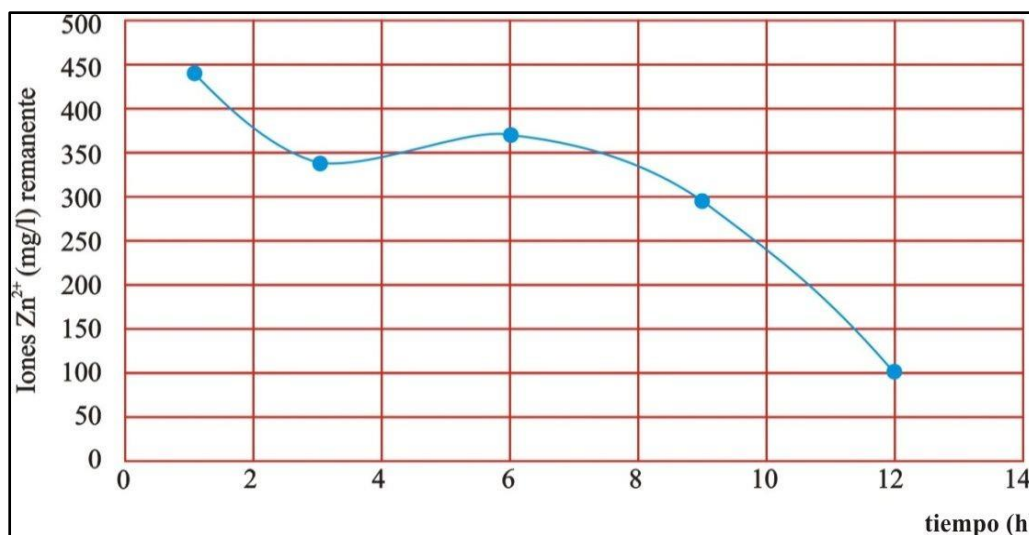


Figura 10. Iones Zn²⁺ mg/l en la solución muestra - tiempo

En la tabla 17 y figura 10, se aprecia una remoción electrolítica hasta 100 mg/l de iones Zn²⁺, remanente en la solución a 12 horas, debido a la baja densidad de corriente.

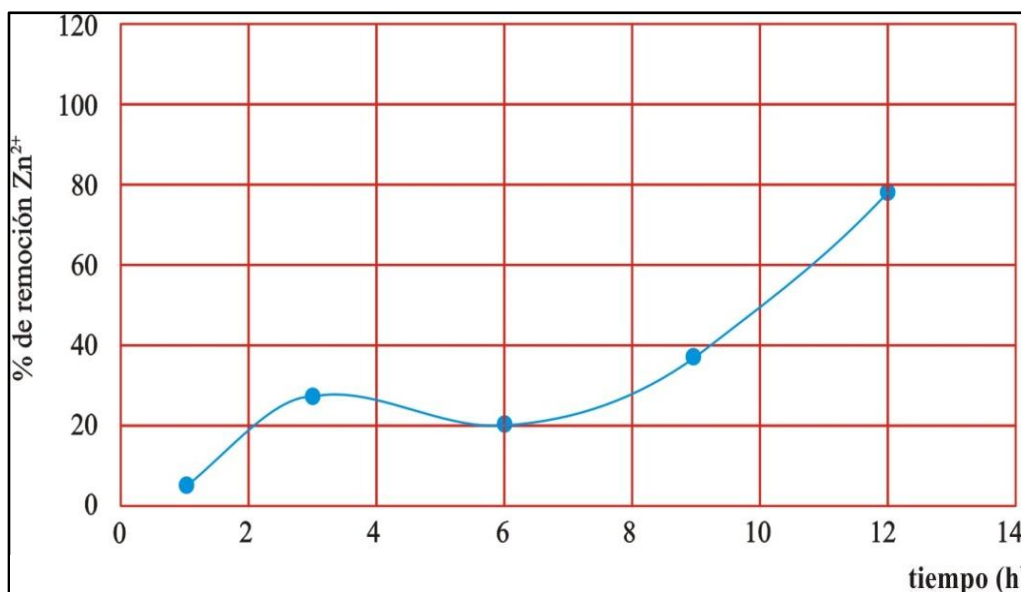


Figura 11. % de remoción de iones Zn²⁺ - tiempo

En la tabla 17 y figura 11, se visualiza una remoción de 80% de iones Zn²⁺, debido al poco tiempo utilizado en el proceso

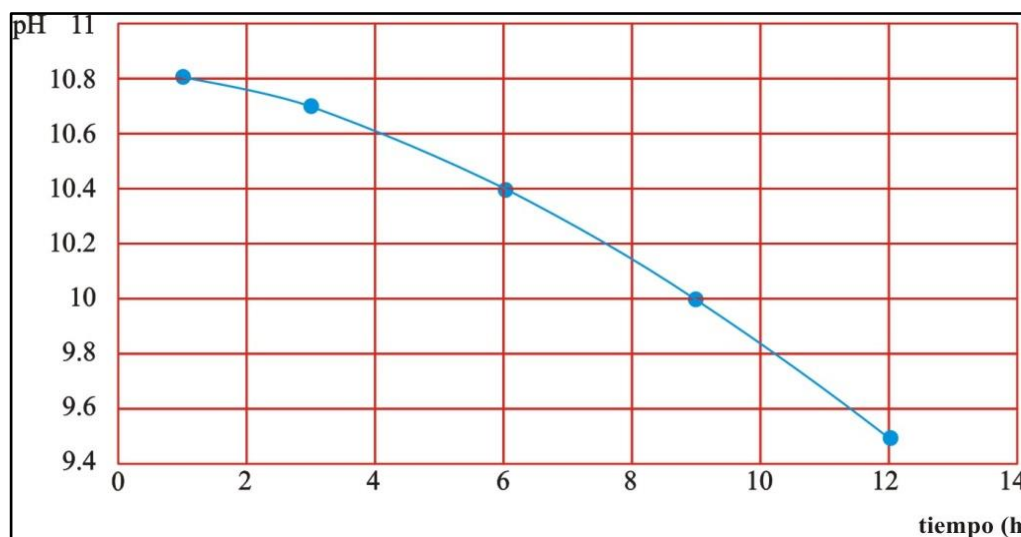


Figura 12. pH - tiempo

En la tabla 17 y figura 12, se visualiza una caída de pH, aproximadamente un 45% de CN⁻ ha pasado de HCN, debido al alto tiempo.

b) Resultados de la descripción detallada de variables analizadas en los objetivos específicos

- Resultados de la influencia de la densidad de corriente

Se tiene la tabla 18, figuras 13, 14 y 15.

Tabla 18

Remoción electrolítica Zn^{2+} mg/l por efecto de la densidad de corriente (Anexo 4)

Expe- rimento	j A/dm ²	pH		Iones Zn^{2+} mg/l Remanente	Remoción %
		Inicial	Final		
15	0,18	11	11	436,00	7,63
16	0,43	11	10,2	416,00	11,86
17	0,79	11	9,5	38,80	91,78
18	1,06	11	9,3	7,20	98,47
19	1,57	11	9,1	3,10	99,34

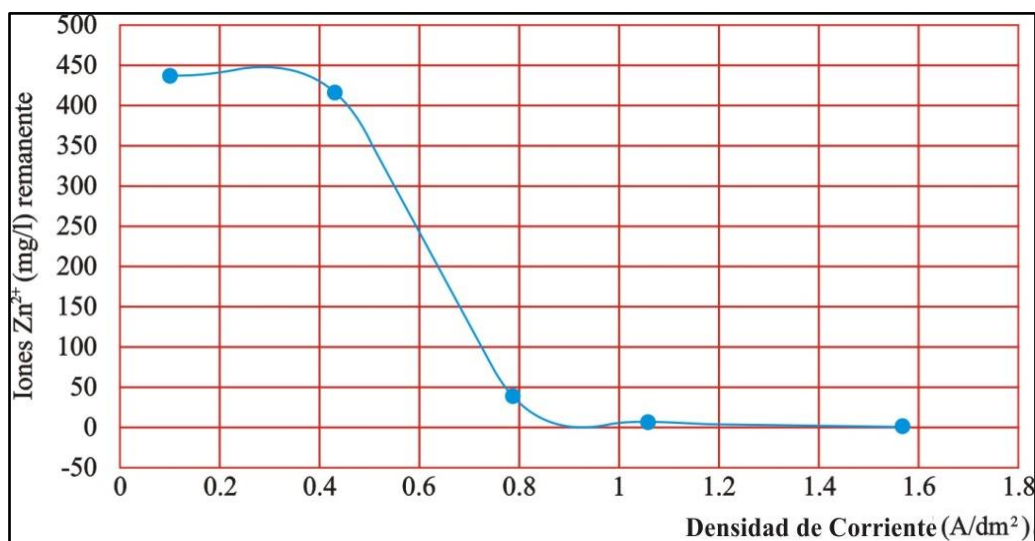


Figura 13. Remoción de iones Zn^{2+} – Densidad de corriente

En la tabla 18 y figura 13, se muestra el trabajo con 5 experimentos, teniendo en cuenta las pruebas experimentales previas, se ha seleccionado un tiempo de 09 horas para cada experimento, con densidades de 0,18 0,43 0,79 1,06 1,57 A/dm², obteniéndose resultados de: 436,00 416,00 38,80 7,20 3,10 mg/l de iones Zn^{2+} respectivamente, presentes en la solución, se observa en la línea de la gráfica un inicio con una disminución leve, posteriormente una caída pronunciada, luego se

acerca al valor 0, evidenciando la importancia de la densidad de corriente en el proceso electrolítico de la solución Barren.

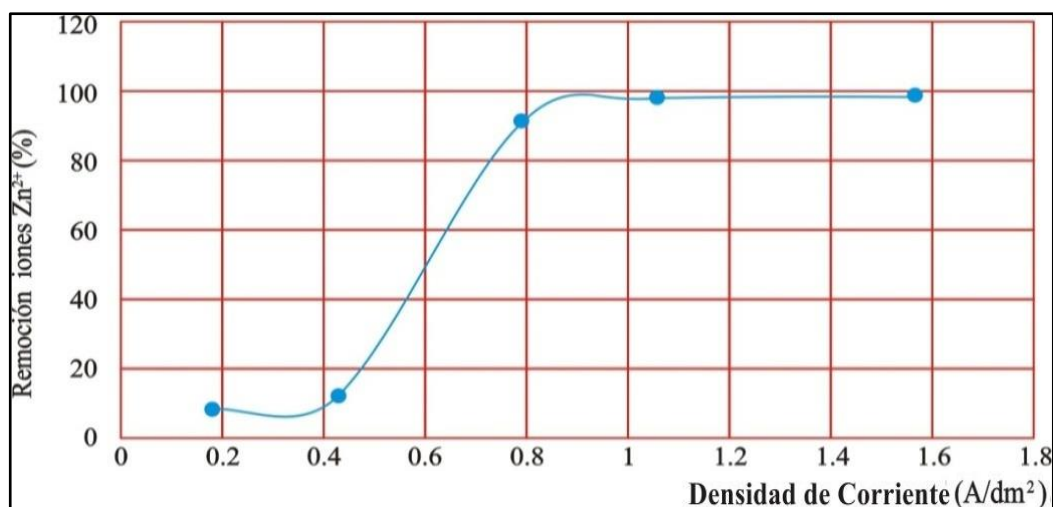


Figura 14. % Iones Zn²⁺ – Densidad de corriente

En la tabla 18 y figura 14, se ha realizado 5 experimentos, con un tiempo de 9 horas para cada prueba, con densidades de: 0,18 0,43 0,79 1,06 1,57 A/dm², y el porcentaje de remoción de: 7,63 11,86 91,78 98,47 99,34 % respectivamente, lo que confirma la influencia de la densidad de corriente en el proceso de remoción electrolítica de los iones Zn²⁺ de la solución muestra en estudio.

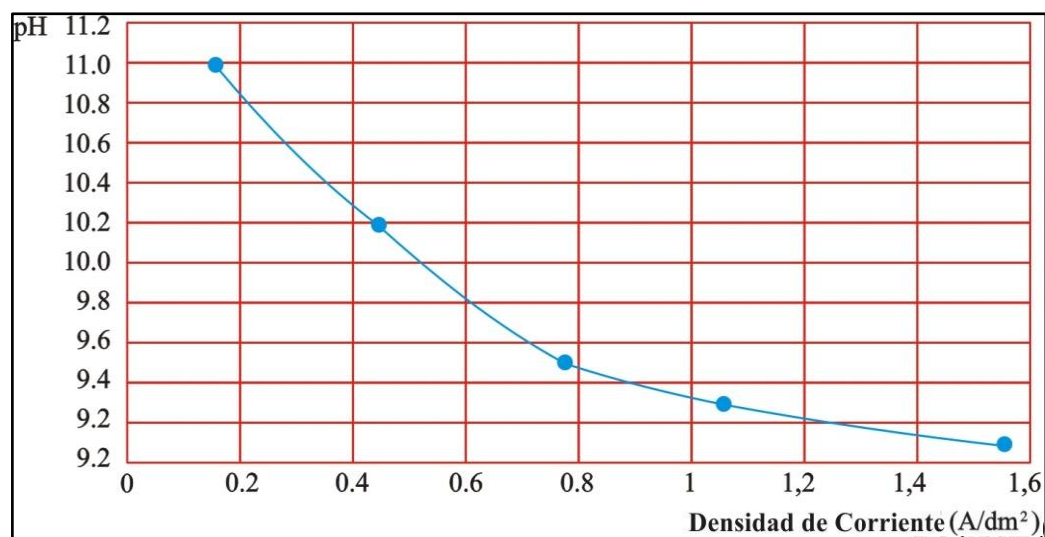


Figura 15. pH - Densidad de corriente

En la tabla 18 y figura 15, se observa la caída de pH, con densidades de corriente de: 0,18 0,43 0,79 1,06 1,57 con resultados de pH de 11 10,2 9,5 9,3 9,1 respectivamente, esto indica que el cianuro se ha desintegrado en un 50%,

pasando a ácido cianhídrido debido a la alta densidad de corriente utilizada en los últimos experimentos.

- **Resultados de la influencia del tiempo**

Se tiene en la tabla 19, figuras 16, 17 y 18.

Tabla 19

Efecto del tiempo (h) en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} mg/l (Anexo 5)

Experi- mento	Tiempo (h)	pH		Zn^{2+} mg/l Remanente	Remoción %
		Inicial	Final		
20	03	11	10,5	432,0,	8,47
21	06	11	9,9	396,00	16,10
22	09	11	9,3	47,60	89,92
23	12	11	9	22,00	95,34
24	15	11	8,9	13,20	97,20

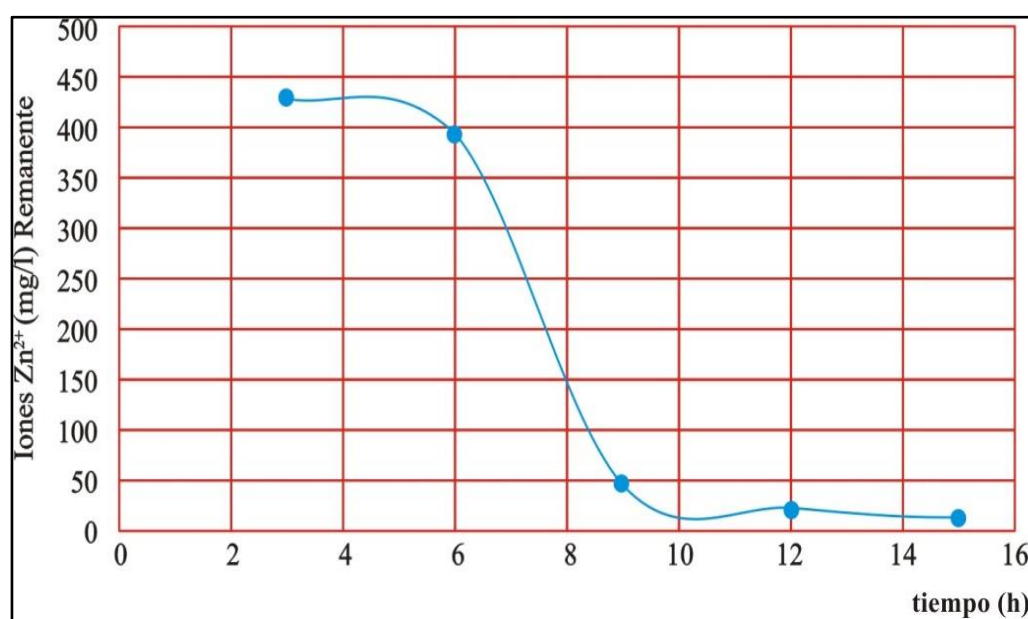


Figura 16. Iones Zn^{2+} existente en la solución muestra- Tiempo

En la tabla 19 y figura 16, se ha planteado 5 experimentos, considerando los ensayos anteriores, se trabajó con una densidad de corriente de $0,75 \text{ A/dm}^2$ para cada experimento, con los tiempos de: 03, 06, 09, 12, 15 horas, teniendo

resultados de: 432,00 396,00 47,60 22,00 13,20 mg/l de iones Zn^{2+} remanente respectivamente existentes en la solución muestra en estudio, se valora la influencia del efecto tiempo en la remoción electrolítica de Zn^{2+} la Solución barren.

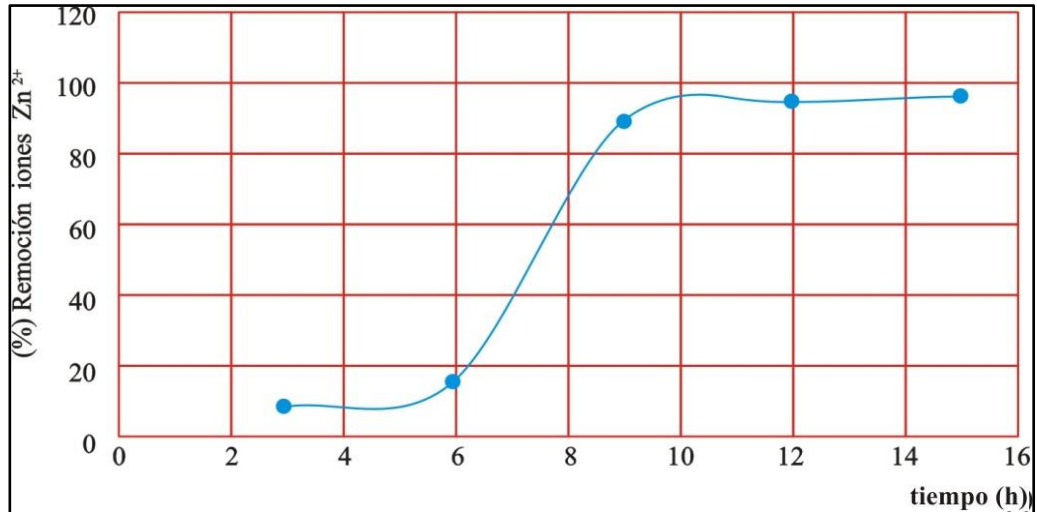


Figura 17. % Remoción de iones Zn^{2+} – Tiempo

En la tabla 19 y figura 17, se visualiza el resultado de 05 experimentos, con una densidad de corriente de 0,75 A/dm² para cada prueba, con los tiempos de: 03, 06, 09, 12, 15 hrs, se ha obtenido: 8,47 16,10 89,92 95,34 97,20 % respectivamente de remoción electrolítica de iones Zn^{+2} de la solución barren proceso eficiente para el presente estudio.

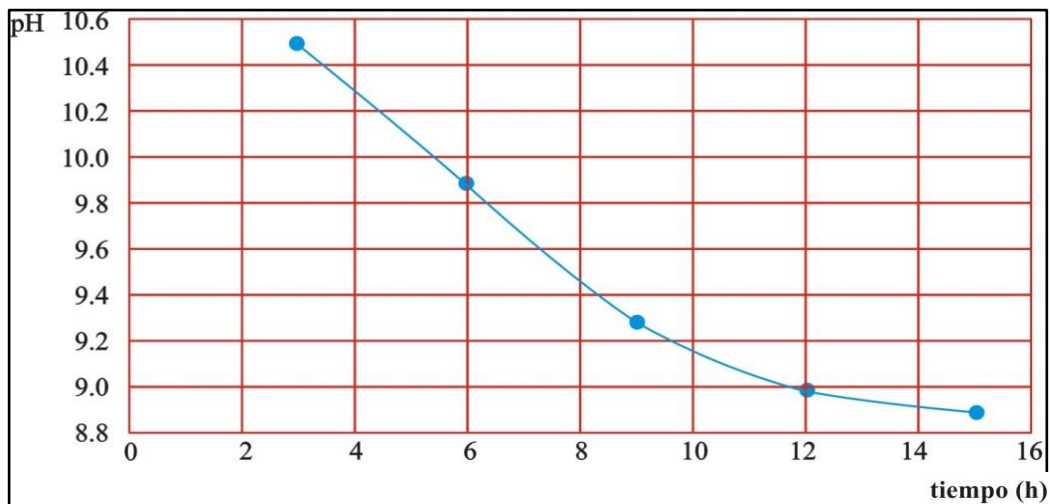


Figura 18. pH - Tiempo

En la tabla 19 y figura 18, se observa al trabajar con tiempos de: 3, 6, 9, 12, 15 horas, se ha tenido resultados de pH, de: 10,5 9,9 9,3 9,0 8,9 respectivamente,

se evidencia que el cianuro presente en un 50% ha pasado a ácido cianhídrico, debido al alto tiempo utilizado en los últimos experimentos.

4.1.3. Desarrollo del diseño 2²

a) Matriz de diseño

Se visualiza en la tabla 20 y 21.

Tabla 20

Iones Zn²⁺ mg/l remanentes en las réplicas de la matriz del diseño

Combinación de tratamientos			Repeticiones (Anexo 8)		Total
			I	II	
Densidad de Corriente (A/dm ²)	tiempo (h)	Zn ²⁺ mg/l Remanente	Zn ²⁺ mg/l Remanente		
(1)	0,43	06,00	428,00	424,00	852,00
A	1,06	06,00	17,00	16,00	33,00
B	0,43	12,00	32,00	46,00	78,00
ab	1,06	12,00	1,65	0,68	2,33
				TOTAL	965,33

Tabla 21

% de Remoción en las réplicas en la matriz del diseño

Combinación de tratamientos			Repeticiones (Anexo 08)		
			I	II	
Densidad de Corriente (A/dm ²)	tiempo (h)	% Rem	% Rem		
(1)	0,43	06,00	9,32	10,17	
A	1,06	06,00	96,40	96,61	
B	0,43	12,00	93,22	90,25	
ab	1,06	12,00	99,65	99,85	

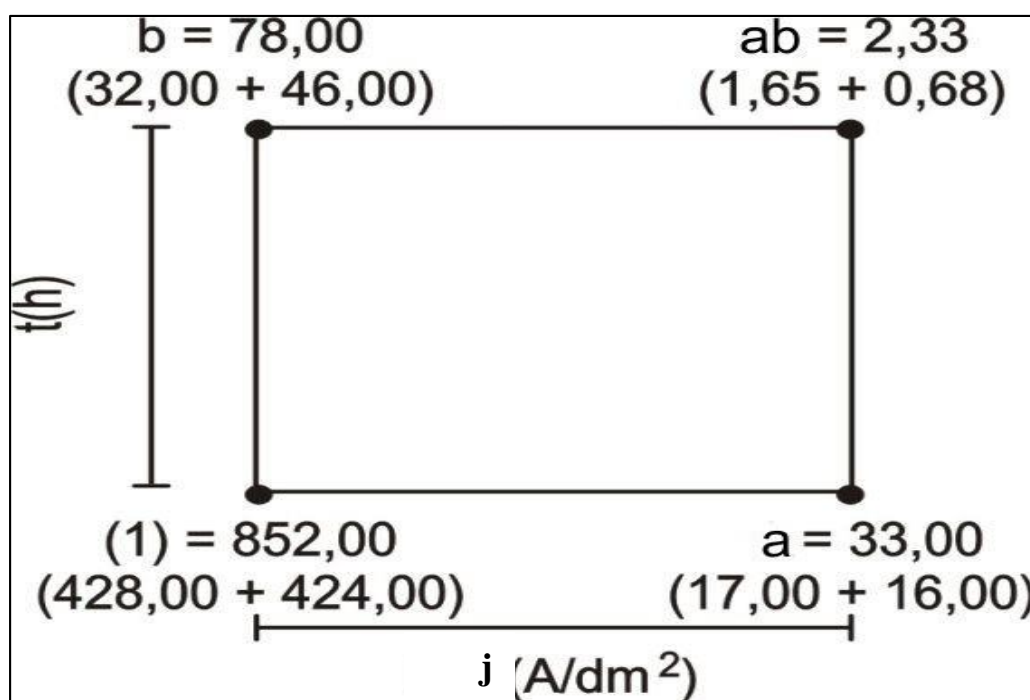


Figura 19. Combinación de los tratamientos en el diseño

Fuente: Montgomery, 2004.

b) Resultado de los efectos

Efecto de A = $\frac{1}{2n} \{ [ab - a] + [a - 1] \}$

A = $\frac{1}{2n} [ab + a - b - (1)]$

A = $\frac{1}{2 \times 2} [2,33 + 33 - 78,00 - 852,00] = -223,67$

Efecto de B = $\frac{1}{2n} \{ [b - (1)] + [ab - a] \}$

B = $\frac{1}{2n} [ab + b - a - (1)]$

B = $\frac{1}{2 \times 2} [2,33 + 78,00 - 33,00 - 852,00] = -201,17$

Efecto de ab = $\frac{1}{2n} \{ [ab - b] + [a - (1)] \}$

$$ab = \frac{1}{2n}[ab + (1) - a - b]$$

$$ab = \frac{1}{2 \times 2}[2,33 + 852,00 - 33,00 - 78] = 185,83$$

De los resultados de los efectos A negativo, B negativo y ab positivo, se observa quien determina la remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} de la solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata es el efecto ab, por la siguiente razón: La remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en una celda electrolítica se da con una densidad de corriente y tiempo adecuado, en este caso la solución muestra tiene una concentración de 472 mg/l de iones Zn^{2+} (anexo 01); el efecto ab del diseño 2^2 trabaja con niveles altos: densidad 1,06 A/dm² y tiempo 12,00 horas, consiguiéndose una remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de: Replica I= 99,65% y replica II= 99,85% de la solución en estudio.

Los efectos A, trabaja con el nivel alto de densidad de corriente de 1,06 A/dm², nivel bajo de tiempo 06 horas, se tiene como resultado de remoción electrolítica replica I 96,40% y replica II 96,61% y el efecto B trabajo con el nivel bajo de densidad de corriente de 0,43 A/dm² y nivel alto de tiempo 12 horas tiene una remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de la solución, en la réplica I 93,22% y replica II 90,25 %; de los resultados se concluye que experimentalmente se ha conseguido de mayor a menor la remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} , primero del efecto ab, seguido del efecto A y posteriormente del efecto B

c) Análisis de varianza

Para examinar la magnitud y dirección de los efectos de los factores se usa el análisis de varianza para confirmar esta interpretación (tabla 22).

Tabla 22

Análisis de varianza

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F _o	Valor P
A	100054,30	1	100054,30	3741,38	0,00
B	80936,73	1	80936,73	3026,51	0,00
ab	69097,44	1	69097,44	2582,67	0,00
Error	106,97	4	26,74		
Total	250165,00	7			

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto, comparando su cuadro medio contra un estimado error experimental. En este caso, los 03 efectos tienen un valor P menor que 0,05 indicando que son significativamente diferentes de 0, con un nivel de confianza del 95,00%.

El estadístico R-cuadrada que el modelo, así ajustado explica 99,96% de la variabilidad en la remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} . El estadístico R-cuadrada ajustada que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes es 99,92%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 5,17. El error medio absoluto (MAE) de 2,50 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin – Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay una correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor P es mayor de 5,0 % no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 0,05%.

d) Otros resultados estadísticos

Se tiene el diagrama de Pareto, efectos principales, interacciones, superficie de respuesta, contorno de la superficie de respuesta y residuos.

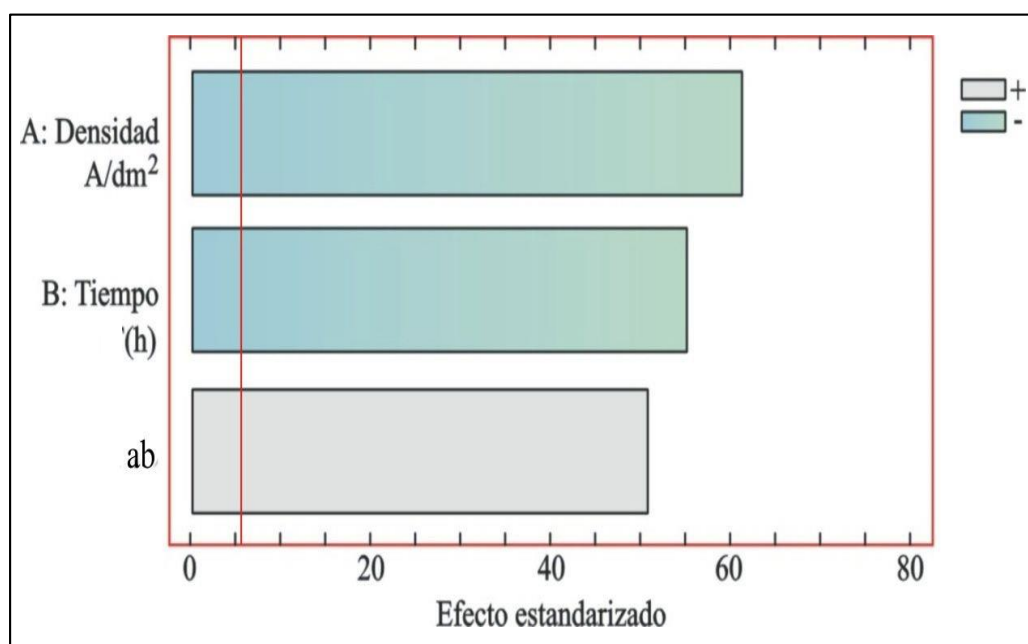


Figura 20. Diagrama de Pareto

En la figura 20, se considera los efectos de las variables, operando con una densidad de corriente de 1,06 A/dm², y un tiempo de 06 horas, se llega al 96,40 % Replica I y 96,61% Replica II de remoción y la influencia del tiempo cuando se experimenta con 12 horas y una densidad de corriente de 0,43 A/dm², se llega hasta 93,22 % Replica I y 90,25% Replica II de remoción electrolítica de iones Zn²⁺, en orden de prioridad de variables primero está la densidad de corriente seguido del tiempo.

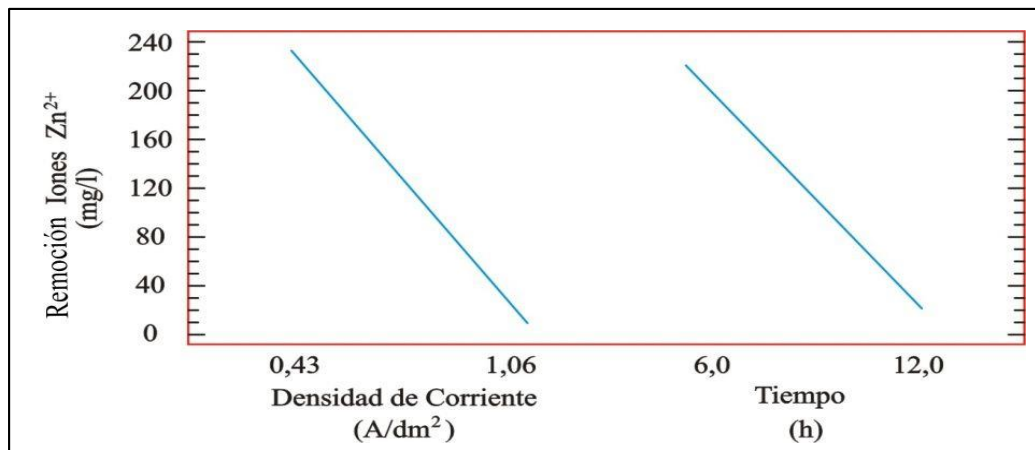


Figura 21. Efectos principales

En la figura 21 se observa los efectos principales con respecto al factor A, densidad de corriente con el nivel bajo de 0,43 A/dm², se tiene una remoción baja y con el nivel alto de 1,06 A/dm², se tiene una remoción de iones Zn²⁺ alta y con respecto al factor B del tiempo con el nivel de 06 horas, se tiene una remoción baja y con el nivel alto de 12 horas se tiene una remoción de iones Zn²⁺ alta, se visualiza que tiene una mayor incidencia en el proceso la densidad de corriente.

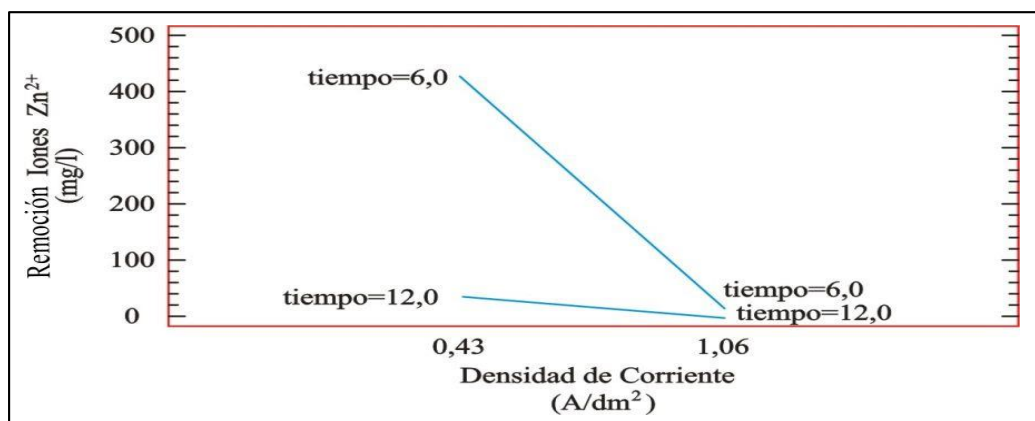


Figura 22. Interacciones

En la figura 22 se observa que para densidad de corriente baja 0,43 A/dm² operando con nivel bajo de tiempo 6 horas se tiene baja remoción, y trabajando también con el nivel bajo de densidad de corriente de 0,43 A/dm² y tiempo alto 12 horas se tiene alta remoción, con estos niveles de tiempo al operar con el nivel alto de densidad de corriente aumenta la remoción interaccionando los niveles de tiempo, los resultados de las líneas no son paralelas, por lo tanto existe interacción.

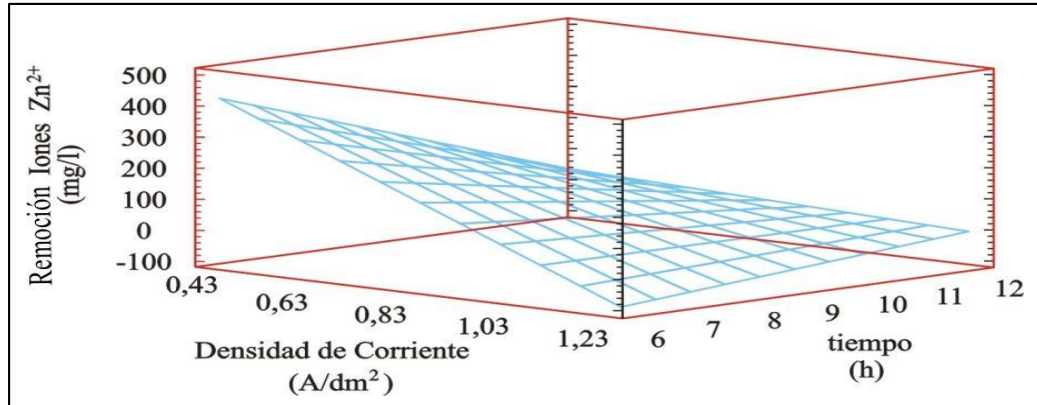


Figura 23. Superficie de respuesta

En la figura 23, se entiende con facilidad las respuestas de los efectos del proceso, a un nivel bajo de densidad de corriente de 0,43 A/dm², y un nivel bajo de tiempo de 06 horas replica I 9,32% y réplica II 10,17%, operando con niveles altos de densidad de corriente de 1,06 A/dm², y tiempo de 12 horas en la réplica I 99,65% y réplica II 99,85% de remoción electrolítica de iones Zn²⁺ del proceso.

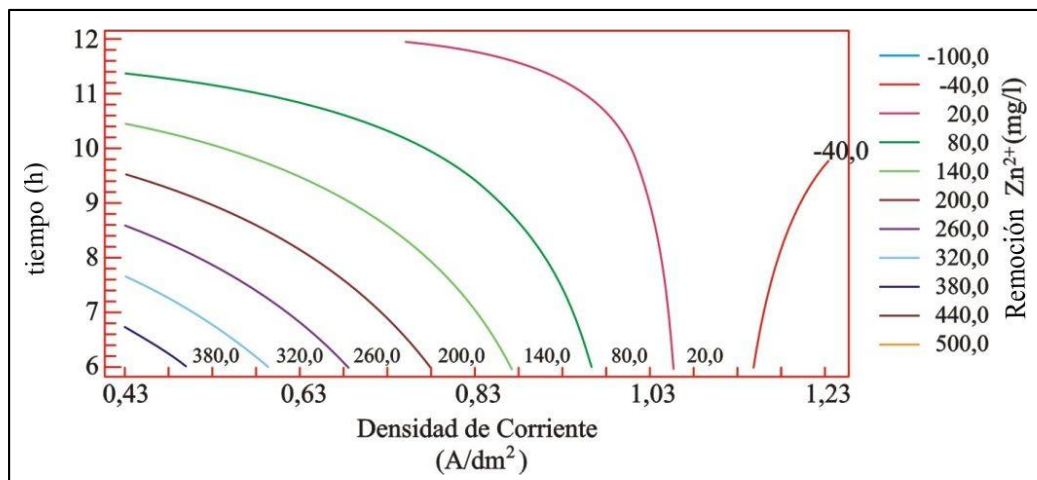


Figura 24. Contornos de la superficie de respuestas

En la figura 24, se observa que la línea de la gráfica tiene una ligera curvatura debido a que la línea al graficar densidad – tiempo tiene un inicio y un final en forma ascendente o en forma descendente; cada línea representa una determinada cantidad de remoción en mg/l de iones Zn^{2+} de la solución barren; tal es el caso de la línea de remoción de 20 mg/l de iones Zn^{2+} trabaja con el nivel alto de densidad de corriente $1,06 A/dm^2$ y nivel alto de tiempo de 12 horas obteniéndose una remoción de 99,65% réplica I y 99,85% réplica II, confirma una óptima remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de la solución barren, siendo el área óptimo de trabajo entre la curva 20 y la curva -40.

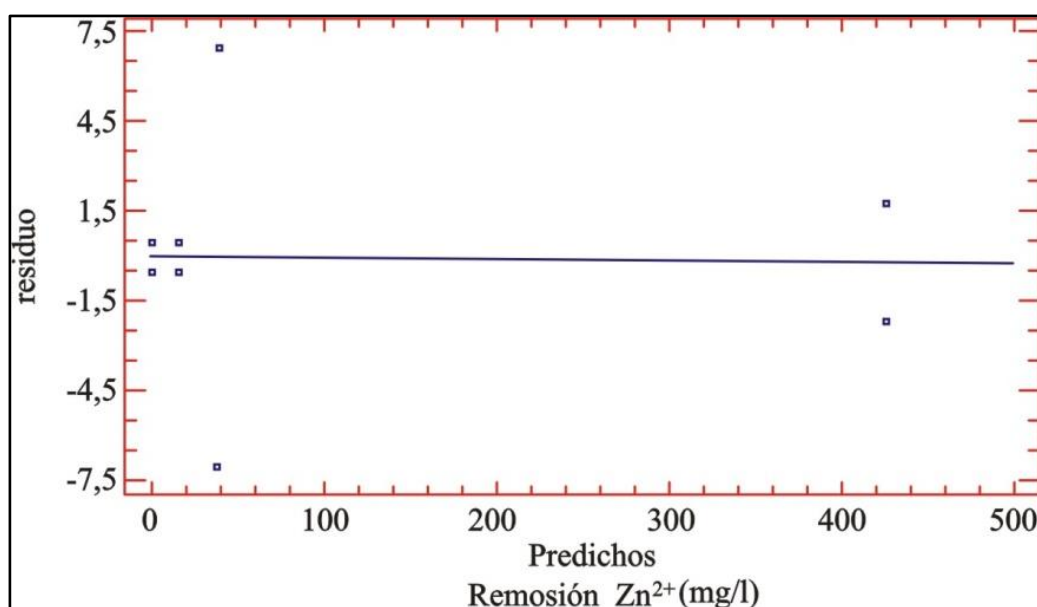


Figura 25. Residuos para remoción Zn^{2+} mg/l

En la figura 25, se observa un punto influyente cerca de 0, que a un mínimo error se tiene un predicho de una alta remoción electrolítica de iones Zn^{2+} , confirmando el objetivo del presente estudio.

CONCLUSIONES

- Los resultados de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren del proceso Merrill Crowe aplicado a la solución de cianuración de minerales de plata, se realizó diversos experimentos variando la densidad de corriente, el tiempo y trabajando con una densidad de corriente de $1,06 \text{ A/dm}^2$ y un tiempo de 12 horas, se ha llegado a una remoción electrolítica de 99,65% en el primer ensayo y 99,85% en el segundo ensayo, para lo cual se ha aplicado el diseño factorial 2^2 al proceso experimental.
- La densidad de corriente tiene efecto prioritario en el proceso de remoción electrolítica, partiendo de la solución muestra que contiene 472 mg/l de iones Zn^{2+} y operando con una densidad de corriente de $1,57 \text{ A/dm}^2$, tiempo 9 horas, llegando a una remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de 99,34%.
- La influencia del tiempo en la remoción electrolítica de la solución en estudio se observa que al aplicarse un tiempo de 15 horas al proceso electrolítico y una densidad de corriente de $0,75 \text{ A/dm}^2$, se ha llegado hasta 97,20% de remoción de iones Zn^{2+} .

RECOMENDACIONES

- Para mantener la solución electrolítica sin posibles contaminantes de iones metálicos, se recomienda utilizar ánodos de grafito o materiales que no sufran corrosión anódica en el proceso electrolítico.
- Para disminuir el tiempo y la densidad de corriente en el proceso de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} , se recomienda aumentar el número de ánodos y cátodos y disminuir la distancia ánodo cátodo, con un buen acomodo de electrodos.
- Para tener la densidad de corriente uniforme en todos los experimentos se recomiendan utilizar una celda electrolítica con una correcta instalación eléctrica de los electrodos, además con un calentamiento y enfriamiento automático.

BIBLIOGRAFIA

- Astucuri, V. (1984). *Principios de Hidrometalurgia y Algunas Aplicaciones Fundamentales*. Lima, Perú: Gol.
- Ballester A., Verdeja, L. y Sancho, J. (1988). *Fundamentos de Metalurgia Extractiva*. Madrid, España: Sintesis.
- Blum, W. (1985). *Galvanotecnia y Galvanoplastía*. México: Continental.
- Bos, H. (1980). *Galvanotecnia Teórica y Práctica*. Buenos Aires, Argentina: Alsina.
- Bray, J. (1986). *Metalurgia de los metales no ferrosos*. Madrid, España: Blume.
- Chang, R. (1999). *Química*. México: Mc Graw Hill.
- Gill, C. (1989). *Metalurgia Extractiva No Ferrosa*. México: Limusa.
- Gutiérrez, H y De la Vara, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos*. México: Interamericana.
- Misari, F. (2010). *Metalurgia del Oro*. Lima, Perú: San Marcos.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y Análisis*. México: Limusa S.A.
- Paredes, F. (1996). *Tratamiento electrolítico de superficies*. Lima, Perú: Mundoop S.A.
- Perez, J., Higuera, O., Perez, J. y Higuera, O. (2008). *Comportamiento electroquímico del Cianuro*. www.scielo.org.co
- Reategui, W. (2011). *Estudio Teórico Experimental del Diseño de un Proceso Electrolítico en Medio Acido para la Obtención de una Electrodeposición*

Ternaria de Zinc, Cobalto y Niquel para Protección frente a la Corrosión de Acero Al Bajo Carbono. Lima, Perú: UNI.


Rosenqvist, T. (1987). *Fundamentos de Metalurgia Extractiva.* México: Limusa.

Szczygiel, Z. y Torres, A. (1984). *metalurgia no ferrosa.* México: Limusa.

Vargas, J. (1990). *Metalurgia del Oro y la Plata.* Lima, Perú: San Marcos.

ANEXOS

Anexo 1. Iones Zn^{2+} en la muestra en estudio



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

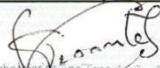
INFORME DE ENSAYO LAS-17-05077

Fecha de emisión: 30/09/2017
Pág.: 1/1

Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Recepción: 29/09/2017
Realización: 29/09/2017

Método de ensayo aplicado
*914 Método de Ensayo para zinc por absorción Atómica en solución acida

Muestra	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	914 Zn
#				mg/L
SS17001646	MUESTRA EN ESTUDIO	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	472


Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Juarez Neira
Gerente General
Ingeniero Químico CIP 13474

^m<Valor numérico> = Límite de detección del método, ⁿ<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 2. Iones Zn^{2+} a densidades de corriente de: 0,26 0,28 0,45 0,54 0,60 A/dm²
con un tiempo de 6 horas



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-05078

Fecha de emisión: 29/09/2017
Pág.: 1/1

Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
 Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
 Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
 Recepción: 29/09/2017
 Realización: 29/09/2017

Método de ensayo aplicado
 *914 Método de Ensayo para zinc por absorción Atómica en solución acida

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	914 Zn mg/L
SS17001647	EXPERIMENTO 01	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	408
SS17001648	EXPERIMENTO 02	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	384
SS17001649	EXPERIMENTO 03	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	376
SS17001650	EXPERIMENTO 04	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	336
SS17001651	EXPERIMENTO 05	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	364



Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Omar A. Juárez Soto
 Gerente de Operaciones
 M. Sc. Ingeniero Químico CIP 114426

^m<Valor numérico> = Límite de detección del método, ⁿ<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 3. Iones Zn^{2+} con tiempos de: 01, 03, 06, 09 y 12 horas con una densidad de corriente de $0,53 A/dm^2$



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-05079

Fecha de emisión: 29/09/2017
Pág.: 1/1

Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Recepción: 29/09/2017
Realización: 29/09/2017

Método de ensayo aplicado
*914 Método de Ensayo para zinc por absorción Atómica en solución acida

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	914 Zn mg/L
SS17001652	EXPERIMENTO 06	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	444
SS17001653	EXPERIMENTO 08	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	340
SS17001654	EXPERIMENTO 10	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	372
SS17001655	EXPERIMENTO 11	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	296
SS17001656	EXPERIMENTO 12	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	100



Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Omar A. Juárez Soto
Gerente de Operaciones
M. Sc. Ingeniero Químico CIP 114426

^a<Valor numérico> = Límite de detección del método, ^b<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 4. Iones Zn^{2+} a densidades de: 0,18 0,43 0,79 1,06 1,57 con un tiempo de 9 horas



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582

www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-05281

Fecha de emisión: 09/10/2017

Pág.: 1/1

Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
 Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
 Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
 Recepción: 09/10/2017
 Realización: 09/10/2017
 Observaciones: *Equipo de Lectura: Espectrómetro de Absorción Atómica, Marca: Perkin Elmer , Modelo : Analyst 100*

Método de ensayo aplicado

*914 Método de Ensayo para zinc por absorción Atómica en solución cianurc

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	914 Zn mg/L
SS17001670	EXPERIMENTO 15	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	436
SS17001671	EXPERIMENTO 16	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	416
SS17001672	EXPERIMENTO 17	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	38,8
SS17001673	EXPERIMENTO 18	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	7,2
SS17001674	EXPERIMENTO 19	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	3,10

Sr. Vicente Juárez Neira
 Gerente General
 Ing. Químico CIP 19474

[™]<Valor numérico> = Límite de detección del método, [®]<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 5. Iones Zn^{2+} con un tiempo de: 03, 06, 09, 12, 15 horas con una densidad de corriente de $0,75 A/dm^2$



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582

www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-05282

Fecha de emisión: 09/10/2017

Pág.: 1/1

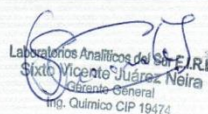
Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Recepción: 09/10/2017
Realización: 09/10/2017

Observaciones: *Equipo de Lectura: Espectrómetro de Absorción Atómica, Marca: Perkin Elmer, Modelo: Analyst 100*

Método de ensayo aplicado

*914 Método de Ensayo para zinc por absorción Atómica en solución cianurc

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	914 Zn mg/L
SS17001675	EXPERIMENTO 20	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	432
SS17001676	EXPERIMENTO 21	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	396
SS17001677	EXPERIMENTO 22	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	47,6
SS17001678	EXPERIMENTO 23	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	22
SS17001679	EXPERIMENTO 24	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	13,2



 Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
 Sixto Vicente Juárez Neira
 Gerente General
 Ing. Químico CIP 19474

^a<Valor numérico> = Límite de detección del método, ^b<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 6. Contenido de plata en la muestra en estudio, experimento 17 y experimento 22



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com


INFORME DE ENSAYO LAS-17-05307

Fecha de emisión: 12/10/2017
Pág.: 1/1

Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Recepción: 10/10/2017
Realización: 10/10/2017
Observaciones: *Equipo de Lectura: Espectrómetro de Absorción Atómica, Marca: Perkin Elmer, Modelo: Analyst 100*

Método de ensayo aplicado
902 Método de ensayo para Plata por Absorción Atómica en solución Cianuro

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	902 Ag mg/L
SS17001682	MUESTRA EN ESTUDIO	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	6,20
SS17001683	EXPERIMENTO 17	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	1,32
SS17001684	EXPERIMENTO 22	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	1,23



Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Omar A. Juárez Soto
Gerente de Operaciones
M. Sc. Ingeniero Químico CIP 114428

^m<Valor numérico> = Límite de detección del método, ⁿ<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 7. Contenido de iones Zn^{2+} de acuerdo a la matriz de diseño según tabla 13, primer grupo de pruebas



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582

www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-06802

Fecha de emisión: 21/12/2017

Pág.: 1/1

Señores: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Dirección: UB. LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA
Atención: HIPOLITO CORDOVA GUTIERREZ
Recepción: 21/12/2017
Realización: 21/12/2017

Observaciones: *Equipo de Lectura: Espectrómetro de Absorción Atómica,
Marca: Perkin Elmer , Modelo : Analyst 100*

Método de ensayo aplicado
902 Método de ensayo para Plata por Absorción Atómica en solución Cianuro

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	914 Zn mg/L
SS17001905	EXPERIMENTO I	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	400
SS17001906	EXPERIMENTO II	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	386
SS17001907	EXPERIMENTO III	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	226
SS17001908	EXPERIMENTO IV	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	100
SS17001909	EXPERIMENTO V	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	230
SS17001910	EXPERIMENTO VI	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	42,0
SS17001911	EXPERIMENTO VII	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	27,0
SS17001912	EXPERIMENTO VIII	Solución de cianuro	No proporcionado por el cliente	1,35

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Omar A. Juárez Soto
Gerente de Operaciones
A. Sc. Ingeniero Químico CIP 114426

"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 8. Contenido de iones Zn^{2+} de acuerdo a la matriz de diseño según tabla 13, segundo grupo de pruebas



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582

www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-18-00544

Fecha de emisión: 27/01/2018

Página: 1 de 1

Señores: HIPOLITO CORDOBA GUTIERREZ
 Dirección: LOS ZAFIROS E-18 PAUCARPATA AREQUIPA AREQUIPA
 Atención: HIPOLITO CORDOBA GUTIERREZ
 Recepción: 26/01/2018
 Realización: 26/01/2018
 Observación: El Laboratorio no realiza la toma de muestra

Métodos ensayados

*4017 Método de ensayo para Zinc por Absorción Atómica en soluciones alcalinas lectura Directa

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*4017 Zn
				mg/L
SS18000089	EXPERIMENTO IX	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	428,00
SS18000090	EXPERIMENTO X	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	424,00
SS18000091	EXPERIMENTO XI	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	17,00
SS18000092	EXPERIMENTO XII	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	16,00
SS18000093	EXPERIMENTO XIII	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	32,00
SS18000094	EXPERIMENTO XIV	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	46,00
SS18000095	EXPERIMENTO XV	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	1,65
SS18000096	EXPERIMENTO XVI	No proporcionado por el cliente.	Solución de cianuro	0,68

[Firma]
 Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
 Sixto Vicenza Juárez Neira
 Gerente General
 Ing. Químico CIP 19474

"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 9. Simbología

Kg	=	Kilogramo
tn	=	Tonelada
E°	=	Potencial estándar
v	=	Voltaje
M	=	Concentración molar
A	=	Amperios
dm ²	=	Decímetro cuadrado
g	=	Gramos
l, L	=	Litros
min	=	Minutos
Zn ²⁺	=	Iones zinc
mg	=	Miligramos
j	=	Densidad de corriente
I	=	Intensidad de corriente
AAs	=	Análisis de adsorción
V _t	=	Volumen total
W _{prom}	=	Peso promedio
S	=	Desviación estándar
”	=	pulgadas
cm	=	centímetros
h	=	horas