

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES

FACULTAD DE TECNOLOGIA
CARRERA QUIMICA INDUSTRIAL



TRABAJO DIRIGIDO

“RECUPERACION DE ORO DE FILTROS DE CARBON
ACTIVADO EN LA EMPRESA EXPORTADORES
BOLIVIANOS S.R.L.”

PARA OPTAR AL TITULO DE LICENCIATURA EN
QUIMICA INDUSTRIAL

POSTULANTE: Mayra Cyntia Saravia Choque

TUTOR: Lic. Edmundo Ramiro Ovando Velasquez

LA PAZ – BOLIVIA

2013

RESUMEN EJECUTIVO

El método Zadra, es un método muy eficaz para la desorción de oro del carbón activado, además no requiere de muchos insumos y su implementación requiere bajos financiamientos.

Por lo tanto, con este método de recuperación se solucionara la problemática actual que tiene la empresa Exportadores Bolivianos S.R.L.

La eficiencia de la desorción de oro, está en función de la combinación de las variables de operación como ser temperatura, pH, cantidad de cianuro de sodio, cantidad de hidróxido de sodio, las cuales deben ser exactos para la desorción de oro del carbón activado.

La solución rica en oro es posteriormente recuperada por electrolisis en celdas electrolíticas conformadas por ánodos de grafito y cátodos de acero inoxidable.

La eficiencia de la electrodeposición depende de las variables de operación como ser voltaje, amperaje, tiempo y conductividad electrolítica.

Es muy importante mantener una agitación constante en ambos procesos.

Después de agotar el oro presente en la solución rica, para asegurar la recuperación total se adiciona zinc en polvo reduciendo de esta manera el resto del oro en la solución, cuyo método se llama Merrill Crow.

Se estableció condiciones óptimas de operación, reduciendo tiempos de desorción mediante las pruebas realizadas de las cuales se logró determinar las mejores condiciones de operación tanto la desorción y electrodeposición.

Con la implementación de este método de recuperación, la empresa podrá realizar el mantenimiento de sus baños electrolíticos sin el riesgo de perder oro, ya que este será recuperado posteriormente mediante la desorción. Además se podrá alargar la vida útil de los baños electrolíticos.

INDICE

CAPITULO I

ANTECEDENTES, PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

1.1. Antecedentes	2
1.1.1. Antecedente de la empresa.	2
1.1.1.1. Reseña histórica	2
1.1.1.2. Misión	3
1.1.1.3. Visión	3
1.1.1.4. Valores dentro la empresa	4
1.1.1.5. Ubicación de la empresa	5
1.1.1.6. Productos	5
1.1.1.7. Exportaciones	6
1.1.1.8. Capacidad	6
1.1.2. Antecedentes del proyecto	6
1.2. Planteamiento del problema.	8
1.3. Objetivos.	8
1.3.1. Objetivo general.	8
1.3.2. Objetivos específicos.....	8
1.4. Justificación del proyecto.....	9
1.4.1. Justificación técnica	9
1.4.2. Justificación económica	9
1.4.3. Justificación social	10

CAPITULO II

CARACTERISTICAS DEL ORO Y CARBON ACTIVADO

2.1. Generalidades.	12
2.2. Propiedades del oro.	13
2.2.1. Propiedades físicas	13
2.2.2. Aplicaciones del oro	13
2.3. Propiedades del carbón activado.	15
2.3.1. Propiedades físicas del carbón activado.	15
2.3.2. Propiedades químicas del carbón activado.	18
2.4. Procesos de obtención del carbón activado	19
2.5. Aplicaciones del carbón activado.	20

CAPITULO III

MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES GALVÁNICAS CON CARBÓN ACTIVADO Y PROCESOS DE DESORCIÓN DE ORO DEL CARBÓN ACTIVADO

3.1. Generalidades	22
3.2. Mantenimiento de Soluciones Galvánicas	23
3.3. Adsorción	25
3.3.1. Mecanismo de Adsorción	26
3.4. Método de desorción de oro de carbón activado.	27
3.4.1. Método atmosférico Zadra.	27
3.4.2. Proceso de reextracción con alcohol.	29
3.4.3. Proceso de reextracción a alta presión.	30
3.4.4. Proceso Anglo Americano.	30

3.5. Condiciones de Equilibrio.....	32
3.5.1. Efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de elución.	32
3.5.2. Iones que compiten.	32
3.5.3. Efecto de la temperatura.	33
3.5.4. Efecto de la alcalinidad sobre la solución eluyente.	33
3.6. Diseño de un equipo de desorción	33
3.6.1. Especificaciones	33
3.6.2. Unidad extractora	34
3.6.3. Unidad de calentamiento de solución	34

CAPITULO IV

RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE SOLUCIONES CIANURADAS

4.1. Introducción.	37
4.2.Reducción de oro con Zinc metálico.....	37
4.2.1. Fundamentos de la reducción de oro con zinc metálico	38
4.3. Principios electroquímicos.	43
4.3.1. Ionización.....	43
4.3.2. Potencial eléctrico estándar.	43
4.3.3. Electrolisis.	45
4.3.4. Conducción electrolítica.	46
4.4. Variables del proceso de electrodeposición.....	47
4.4.1. Densidad de corriente	47
4.4.2. Concentración de cianuro.	47
4.4.3. Área superficial del cátodo.	47
4.4.4. Voltaje y corriente de celda.	47
4.4.5. Conductividad de las soluciones	48

4.4.6. Temperatura.....	48
4.4.7. Caudal	49
4.4.8. pH	49
4.4.9. Tiempo de electrodeposición	50
4.5. Celda electrolítica	50
4.5.1. Característica de la celda electrolítica	51
4.5.2. Calculo del área de deposición catódica	53
4.5.3. Datos de operación	55
4.5.4. Procedimiento del sistema de electrodeposición	56
4.6. Electrodeposición.....	57
4.6.1. Reacciones químicas	57
4.6.1.1. Reacciones en el cátodo	57
4.6.1.2. Descomposición del agua	58
4.6.1.3. Reacciones en el ánodo	59

CAPITULO V

ANALISIS TEORICO-EXPERIMENTAL DE LA DESORCION Y REDUCCION

5.1. Pruebas de desorción	61
5.1.1. Resultados	63
5.2. Pruebas de electrodeposición	63
5.2.1. Determinación de la densidad de corriente	64
5.2.2. Determinación del voltaje de celda	65
5.2.2.1. Determinación del potencial estándar de celda.....	66
5.2.2.2. Determinación del voltaje reversible	67
5.2.2.3. Determinación de los sobre potenciales de celda.	69
5.2.2.4. Perdidas de energía	71

5.2.3. Determinación de la potencia.....	72
5.3. Pruebas de precipitación con zinc	72
5.4. Determinación del rendimiento de recuperación por electrodeposición	74

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones	78
6.2. Recomendaciones	79

BIBLIOGRAFÍA.....	81
--------------------------	-----------

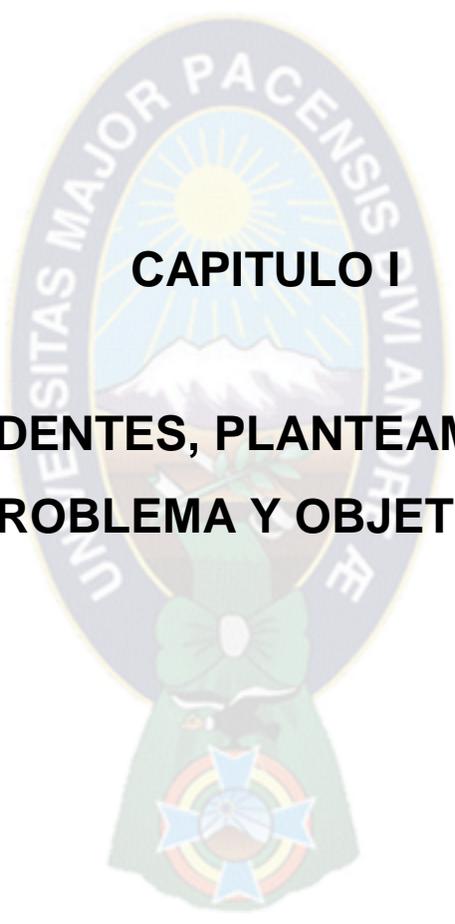
ANEXOS	83
---------------------	-----------

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura del carbón activado	16
Figura 2.2. Tipo de poros formados en el carbón activado	17
Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de desorción Zadra	27
Figura 3.2. Diagrama del flujo del proceso Anglo – Americano.....	31
Figura 3.3. Diseño del equipo de desorción	34
Figura 3.4. Características de la unidad extractora.....	35
Figura4.1. Diagrama de equilibrio Eh- pH para el Oro y Zinc en solución de cianuro.	39
Figura 4.2. Mecanismo de la reducción de Oro con Zinc metálico	41
Figura 4.3 Equilibrio CN⁻/HCN en función del pH	49
Figura 4.4. Celda y baño de recuperación de oro	52
Figura 4.5. Esquema de los cátodos	54
Figura 4.6. Esquema de los ánodos	55
Figura 5.1. Sistema de desorción	62
Gráfico 5.1. Porcentaje de Rendimiento de recuperación electrolítica vs. tiempo.....	76

INDICE DE TABLAS

Tabla N. 2.1. Propiedades físicas del oro.....	13
Tabla N. 4.1. Potencial del electrodo estándar de algunos elementos metálicos	44
Tabla N. 4.2. Concentración de Oro y cianuro	51
Tabla N. 4.3. Características de la celda	52
Tabla N. 4.4. Datos de operación	55
Tabla N. 4.5. Datos de características de la celda	56
Tabla N. 5.1. Desorción de 0.5 gramos de carbón en 0.5 L de solución, con 0.1% de NaCN a 80°C	61
Tabla N. 5.2. Desorción de 0.5 gramos de carbón en 0.5 L de solución, con 0.2% de NaCN a 80°C	61
Tabla N. 5.3. Desorción de 2 gramos de carbón en 0.5 L de solución, con 0.1% de NaCN a 70°C	62
Tabla N. 5.4. Desorción de 120 gramos de carbón en 30 L de solución, con 0.2% de NaCN y 0.5% de NaOH a 70°C.....	62
Tabla N. 5.5. Porcentaje (%) de Rendimiento de la electrodeposición ..	64
Tabla N. 5.6. Oro recuperado	74
Tabla N. 5.7. Oro recuperado vs. % Rendimiento	75



CAPITULO I

**ANTECEDENTES, PLANTEAMIENTO DEL
PROBLEMA Y OBJETIVOS**

CAPITULO I

ANTECEDENTES, PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

1.1. ANTECEDENTES.

1.1.1. ANTECEDENTE DE LA EMPRESA.

1.1.1.1. Reseña Histórica

Muchas Empresas se dedican a la elaboración de productos en joyería fina de plata y oro y a la exportación de éstos productos con valor agregado.

En mayo de 1994 nace Exportadores Bolivianos S.R.L. con el objetivo de desarrollar excelencia en la manufacturación y exportación de Joyas. EB es la mayor exportadora del departamento de La Paz y es la primera S.R.L. en emitir bonos en el mercado de valores por 3 millones de USD.

2005

Se puso en marcha la línea de producción con gemas y piedras preciosas. Inversión en equipos especializados y capacitación a más de 200 trabajadores.

2006

Exportación de productos con gemas y piedras preciosas generando nuevos empleos.

2007

EB realiza inversiones adicionales en equipos que minimizan el riesgo ambiental y se presenta el primer reporte de los procesos de EB en temas sociales a impacto Global.

2009

EB finaliza la construcción de la nueva Planta Industrial.

Actualmente la empresa procesa principalmente joyas de oro y plata con gemas y piedras preciosas, el 90% de producción lleva recubrimientos galvánicos de Oro, Rodio y Plata.

1.1.1.2. MISION

La Misión de la empresa Exportadores Bolivianos S.R.L. es:

- ✓ Elaborar joyas con altos estándares de calidad satisfaciendo las necesidades de nuestros clientes.
- ✓ Crecer en forma sostenida y racional, aportando al desarrollo de la industria nacional.
- ✓ Generar beneficios para los accionistas, empleados y la comunidad a través de la eficiencia de los procesos productivos y de exportación.

1.1.1.3. VISIÓN

La Visión de la empresa Exportadores Bolivianos S.R.L. pretende:

- Contribuir al desarrollo de la industria nacional, buscando que sus productos sean reconocidos por su calidad, innovación y precio justo a nivel mundial.
- Ser reconocida por sus prácticas y actitudes alineadas con la ética y valores humanos.

- Buscar mantener la confianza de los inversionistas, de la comunidad empresarial y sus clientes, proveedores, manejando sus operaciones con prudencia financiera.

1.1.1.4. VALORES DENTRO LA EMPRESA

Los siguientes valores son cómo EB ha sido capaz de mantener su posición en la industria en los últimos años:

Responsabilidades

Cumplir con lo encomendado y comprometido respondiendo por los actos propios

Honradez y Honestidad

No robar y no mentir. Admitir los errores asumiéndolos con honestidad. Reconocer los méritos de los demás. Actuar con transparencia conforme a las normas sociales establecidas

Respeto

Relacionarse y dar trato a todas las personas como si se tratará de uno mismo. Del mismo modo, cuidar el espacio de trabajo y las herramientas como propios.

Excelencia

Mejorar lo hecho anteriormente, en nuestro trabajo y nuestra vida diaria.

Gratitud

Reconocer lo recibido, por tanto valorarlo y cuidarlo, sea en terminas materiales o no.

Compromiso con el trabajo

Realizar las tareas con agrado, excelencia, esfuerzo y dedicación.

1.1.1.5. UBICACIÓN DE LA EMPRESA

La empresa Exportadores Bolivianos S.R.L. se encuentra ubicado en la ciudad de La Paz, Calle Salinas Vega N° 28 zona de Pura Pura.

1.1.1.6. PRODUCTOS

Exportadores Bolivianos ofrece una gama de productos en diferentes kilates con una variedad de opciones de acabado como revestimiento de color, cubierta protectora y acabados decorativos opacos y brillosos tales como corte de diamante y acabado de brillo en rueda manual. Ofrecemos la última tecnología en Casting con y sin gemas y en Baños Galvánicos.

Procesos de Manufactura

- Componentes
- Casting/Fundición de Inducción
- Wax Setting
- Cadena Cordon
- Ensamble
- Setting
- Aretes de Tubo
- Soldadura Laser
- Grabado Laser
- E-Coating

Baños Galvánicos

- Oro (Amarillo, Rosado)
- Plata
- Paladio
- Rodio

Metales Trabajados

- Oro (9K, 10K, 14K, 18K)
- Plata (925)
- Bronce

1.1.1.7. EXPORTACIONES

La producción es destinada íntegramente a exportaciones de joyería fina que abastece la demanda de grandes cadenas internacionales Estados Unidos, Canadá, Reino Unido, Francia, Alemania, Colombia, Panamá y sus principales clientes son: Prime Time, Gaventa, Walmart.

1.1.1.8. CAPACIDAD

EB exporta entre 35,000 y 50,000 piezas de joyería a la semana como ser: anillos, manillas, collares, pendientes, aretes de tubo, cadena cordón y más.

Capacidad Semanal

- Findings/Componentes 20, 000 piezas
- Anillos 3, 500 piezas
- Aretes 5, 000 pares
- Bangles 1000 piezas
- Brazaletes/Collares 15, 000 piezas
- Dijes 6000 piezas

1.1.2. ANTECEDENTES DEL PROYECTO.

Debido a que el carbón activado es un material orgánico altamente poroso con una superficie interna muy grande por unidad de masa, adsorbe oro de las soluciones galvánicas utilizadas para la electrodeposición. Cuya acción

es negativa durante la descontaminación de los baños galvánicos ya que al adsorber compuestos orgánicos, también adsorbe el oro disminuyendo la concentración de oro de los baños galvánicos.

En 1950 cuando se descubre la reutilización de carbón activado, surge la idea de estudiar un método que pueda desorber el oro adsorbido el cual es el *método zadra*.

El método Zadra es un proceso eficiente para la elución de oro y plata a partir del carbón activado.

El descubrimiento de J. B. Zadra de un método de desorción fue a inicios de 1950 que hizo posible la aplicación de la escala comercial del proceso CIP (Carbón en Pulpa). La técnica desarrollada por Zadra en la US. Bureau of Mines fue comercializada por primera vez por la Homestake Gold Mining en South Dakota en 1973. La tecnología CIP fue previamente probada en la Getchell Mine en Nevada 1950 y la Carlton Mill en Cripple Creek, Colorado (1954-1960).

Durante los 10 últimos años, se ha visto la aparición de cuatro técnicas de elución.

- El proceso Atmosférico Zadra
- El proceso de Re extracción con alcohol
- Proceso de re extracción a alta presión
- Proceso Anglo Americano

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Actualmente la empresa no cuenta con un método para la recuperación de oro de filtros de carbón activado, usados para la descontaminación de baños de oro galvánicos.

El carbón activado de acuerdo a sus propiedades tiene diversas aplicaciones, un efecto negativo para la empresa es la adsorción de oro durante el mantenimiento del baño, lo cual disminuye la concentración de oro en los baños galvánicos.

1.3. OBJETIVOS.

1.3.1. OBJETIVO GENERAL.

Recuperar el oro adsorbido de los filtros de carbón activado por el Método Zadra y posterior Electrodeposición.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- ✓ Implementar el método Zadra para la recuperación de oro del carbón activado, de acuerdo a las condiciones de la Empresa Exportadores Bolivianos.
- ✓ Determinar los parámetros adecuados (Temperatura y tiempo) para la desorción de oro.
- ✓ Determinar la capacidad de desorción del oro a partir del carbón activado con la solución eluyente (NaCN).
- ✓ Reducción de Oro con Zinc metálico.

- ✓ Estudio de las reacciones durante la electrodeposición.
- ✓ Control de las variables (voltaje, Amperaje y tiempo) de electrodeposición.

1.4. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

1.4.1. JUSTIFICACIÓN TECNICA

En la actualidad la empresa Exportadores Bolivianos no cuenta con un método para la recuperación de oro de los filtros de carbón activado, que son utilizados para el mantenimiento y descontaminación de los baños de oro con las que cuenta la empresa.

El proyecto de Trabajo dirigido está enfocado en solucionar este problema implementando el método Zadra para su recuperación y posteriormente ser reutilizado en el proceso para nuevas piezas de joyería.

A diferencia de otros métodos de elución, este método tiene la ventaja de tener bajos costos de operación y se adecúa a las posibilidades de la empresa.

1.4.2. JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA

El carbón activado utilizado en la limpieza de las soluciones galvánicas contiene importantes cantidades de oro que no están siendo aprovechadas o reutilizadas.

Con el desarrollo del presente proyecto se busca recuperar el oro y reutilizarlo como materia prima inicial y disminuir las cantidades de compra o importación de oro.

1.4.3. JUSTIFICACIÓN SOCIAL

En cumplimiento a los objetivos del proyecto es solucionar el problema planteado de la empresa Exportadores Bolivianos S.R.L.

Al implementar un método de recuperación se ve la necesidad de capacitar al personal responsable del área de recuperaciones.





CAPITULO II
CARACTERISTICAS DEL ORO Y CARBÓN
ACTIVADO

CAPITULO II

CARACTERISTICAS DEL ORO Y CARBÓN ACTIVADO

2.1. GENERALIDADES.

Oro, conocido y muy valorado desde tiempos muy antiguos 2700 a. C. representa el $4 \cdot 10^{-7}$ % en peso de la corteza.

Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en estado nativo (Pequeñas pepitas o fragmentos mayores) y en forma de teluros; casi siempre asociado con pirita o cuarzo, que también contiene plata.

También se encuentra en las vetas de cuarzo y en los depósitos de aluviones secundarios como metal en estado libre o combinado.

Esta distribuido por casi todas partes aunque en pequeñas cantidades, ocupando el lugar 75 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre.

Casi siempre se encuentra en combinación con cantidades variables de plata. La aleación natural oro- plata recibe el nombre de oro argentífero.

En combinación química con el teluro, está presente junto con la plata en minerales como la calverita y la silvanita, y junto con el plomo, el antimonio y el azufre en la naguiagita. Con el mercurio aparece como amalgama de oro.

También se encuentra en pequeñas cantidades en piritas de hierro, y a veces existen cantidades apreciables de oro en la galena, un sulfuro de plomo que suele contener plata.

2.2. PROPIEDADES DEL ORO.

2.2.1. PROPIEDADES FÍSICAS

Las más importantes se dan en la tabla No. 2.1

Tabla N. 2.1 Propiedades Físicas del oro

Estado ordinario	Sólido
Peso molecular	196.97 g/mol
Densidad	19300 kg/m ³
Punto de fusión	1 337,33 K (1 064 °C)
Punto de ebullición	3 129 K (2 856 °C)
Entalpía de vaporización	334,4 kJ/mol
Entalpía de fusión	12,55 kJ/mol
Presión de vapor	0,000237 Pa a 1337 °K

2.2.2. APLICACIONES DEL ORO

El oro puro o de 24k es demasiado blando para ser usado normalmente y se endurece aleándolo con plata y/o cobre, con lo cual podrá tener distintos tonos de color o matices. El oro y sus muchas aleaciones se emplean bastante en joyería, fabricación de monedas y como patrón monetario en muchos países.

El oro se conoce y se aprecia desde tiempos remotos, no solamente por su belleza y resistencia a la corrosión, sino también por ser más fácil de trabajar que otros metales y menos costosa su extracción. Debido a su relativa rareza, comenzó a usarse como moneda de cambio y como referencia en las transacciones monetarias internacionales. Hoy por hoy, los países emplean reservas de oro puro en lingotes que dan cuenta de su riqueza.

En joyería fina se denomina oro alto o de 18k aquél que tiene 18 partes de oro y 6 de otro metal o metales (75 % en oro), oro medio o de 14k al que tiene 14 partes de oro y 10 de otros metales (58,33 % en oro) y oro bajo o de 10k al que tiene 10 partes de oro por 14 de otros metales (41,67 % en oro).

Debido a su buena conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, así como una buena combinación de propiedades químicas y físicas, se comenzó a emplear a finales del siglo XX como metal en la industria.

En joyería se utilizan diferentes aleaciones de oro alto para obtener diferentes colores, a saber:

- Oro amarillo = 1000 g de oro amarillo contienen 750 g de oro, 125 g de plata y 125 g de cobre.
- Oro rojo = 1000 g de oro rojo contienen 750 g de oro y 250 g de cobre.
- Oro rosa = 1000 g de oro rosa contienen 750 g de oro, 50 g de plata y 200 g de cobre.
- Oro blanco = 1000 g de oro blanco contienen 750 g de oro y 160 g de paladio y 90 g de plata.
- Oro gris = 1000 g de oro gris contienen 750 g de oro, alrededor de 150 g de níquel y 100 g de cobre.
- Oro verde = 1000 g de oro verde contienen 750 g de oro y 250 g de plata.
- Oro azul = 1000g de oro azul contienen 750 g de oro y 250 g de hierro.

Cabe mencionar que el color que se obtiene, excepto en oro blanco, es predominantemente amarillo, es decir, el "oro verde" no es verde, sino amarillo con una tonalidad verdosa.

En electrónica, circuitos y tarjetas integradas, en la fabricación de computadoras y celulares.

En Galvanostegia, recubrimiento de otros metales con oro.

2.3. PROPIEDADES DEL CARBÓN ACTIVADO.

Carbón activado es un término genérico que describe una familia de adsorbentes carbonáceos altamente cristalinos y una porosidad interna altamente desarrollada.

Existe una amplia variedad de productos de carbón activado que muestran diferentes características, dependiendo del material de partida y la técnica de activación usada en su producción. Es un material que se caracteriza por poseer una cantidad muy grande de microporos (poros menores a 1 nanómetro de radio). A causa de su alta microporosidad, un solo gramo de carbón activado puede poseer un área superficial de 500 m² o más.

2.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVADO.

El carbón activado puede tener un área superficial mayor de 500 m²/g, siendo fácilmente alcanzables valores de 1000 m²/g. Algunos carbones activados pueden alcanzar valores superiores a los 2500 m²/g. A modo de comparación, una cancha de tenis tiene cerca de 260 m².

Los carbones activados pueden adsorber aproximadamente 30000 g Au/Ton, dejando una solución agotada con solamente 0,005 mg/L.

Bajo un microscopio electrónico, la estructura del carbón activado (Fig.2.1) se muestra con una gran cantidad de grietas. A niveles más bajos se

encuentran zonas donde hay pequeñas superficies planas tipo grafito, separadas solamente por algunos nanómetros, formando micro poros. Estos micro poros proporcionan las condiciones para que tenga lugar el proceso de adsorción. La evaluación de la adsorción se hace generalmente mediante nitrógeno gaseoso a 77 °K bajo alto vacío.

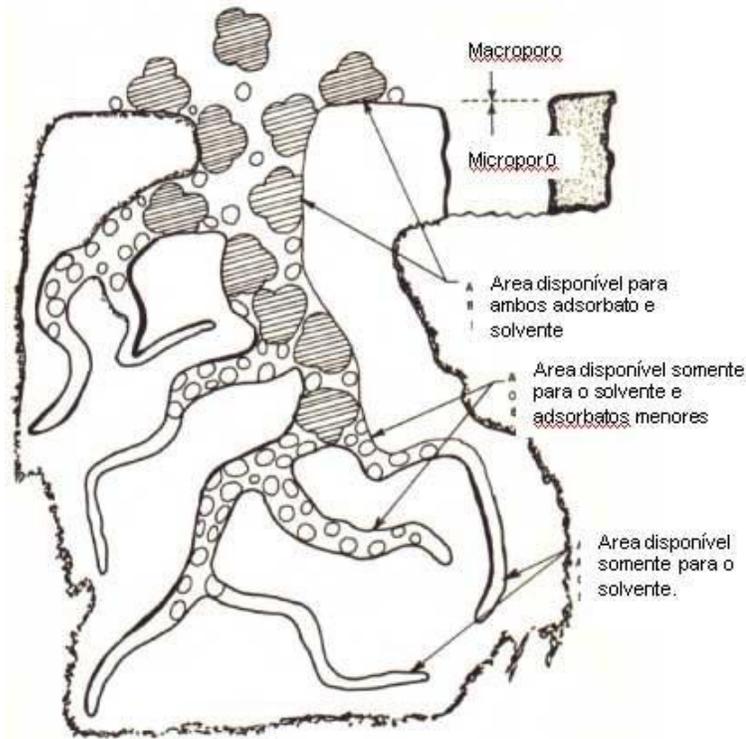


Fig. 2.1. Estructura del carbón activado

El carbón activo saturado se puede regenerar mediante la aplicación de calor.

Sus principales características son:

Área superficial.

Es la extensión de la superficie de los poros desarrollada dentro de la matrix del carbón activado. Se mide usando nitrógeno (N_2). Es el indicador primario del nivel de actividad, asumiendo que a mayor área superficial, mayor número de puntos de adsorción disponibles.

Radios porales.

La determinación de la distribución de los tamaños de los poros es una forma extremadamente útil de conocer el comportamiento del material. La IUPAC define la distribución de radios porales (fig.2.2) de la siguiente forma:

Microporos $r < 2$ nm, y contribuyen sólo a una pequeña proporción al área superficial total.

Mesoporos $r \approx 2-50$ nm, cuya área superficial representan alrededor del 5 % del área superficial total.

Macroporos $r > 50$ nm, y su superficie representan alrededor del 95 % del área superficial total.

Los macroporos son la vía de entrada al carbón activado, los mesoporos realizan el transporte, y los microporos la adsorción.

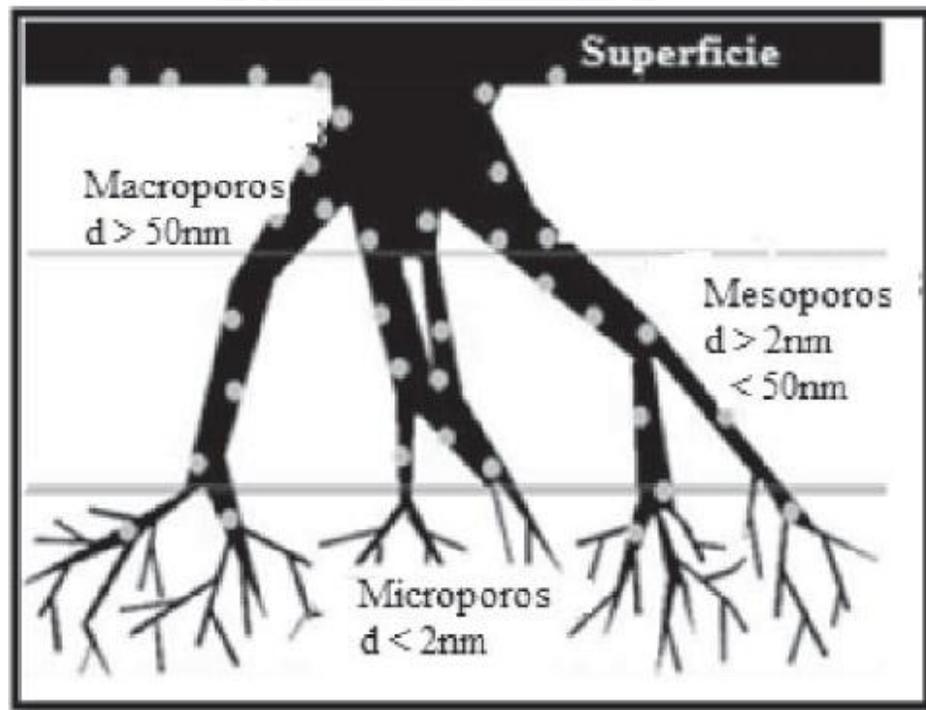


Fig. 2.2. Tipo de poros formados en el carbón activado

Dureza.

La dureza es una propiedad muy importante en los carbones activados que se van a utilizar en forma de gránulos, ya que la falta de esta provoca erosión y rompimiento durante el manejo y uso.

Tamaño de las partículas.

Cuanto más fino es el tamaño de las partículas de un determinado carbón activado, mejor es el acceso al área superficial y más rápida es la tasa de cinética de adsorción. Una elección cuidadosa del tamaño de las partículas puede proveer significativos beneficios operativos.

2.3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVADO.

Las propiedades adsorptivas del carbón activado no son solamente determinadas por el área, sino además por sus propiedades químicas. Aquellas características son menos entendidas, sin embargo, la actividad del carbón es atribuida a los efectos que se le listan a continuación:

(1) Distribuciones en la estructura microcristalina, tales como cuñas y efectos dislocantes, los cuales resultan en la presencia de valencias residuales en el carbón. Esto afecta la adsorción de ambas especies, polar y polarizable

(2) La presencia de los elementos depositados químicamente tales como oxígeno e hidrógeno en el material fuente, o depósitos químicos entre el carbón y especies en la activación con gas. La naturaleza de oxígeno e hidrógeno depositado químicamente del tipo de material fuente y de las condiciones de activación, tales como la composición de atmósfera y temperatura.

(3) La presencia de materia orgánica, por ejemplo, componentes de ceniza y agentes impregnantes, los cuales suelen ser perjudiciales para la adsorción o suelen estimular adsorción específica.

2.4. PROCESOS DE OBTENCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

El proceso del carbón activado se basa en producir un carbón a partir de materiales como: cortezas de almendros, cascara de coco, turba, petróleo, brea y polímeros, nogales, palmeras u otras maderas, y carbón mineral. Este proceso se puede dividir en dos tipos:

Activación física (térmica).

Se lleva a cabo en dos etapas, la carbonización que elimina elementos como hidrógeno y oxígeno para dar lugar a una estructura porosa rudimentaria y la etapa de gasificación del carbonizado que se expone a una atmósfera oxidante que elimina los productos volátiles y átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y la superficie específica. Esto se hace en distintos hornos a temperaturas cercanas a 1000°C

Activación química.

El material se impregna con un agente químico que puede ser ácido fosfórico o hidróxido de potasio y se calienta en un horno a 500 - 700°C. Los agentes químicos reducen la formación de material volátil y alquitranes, aumentando el rendimiento del carbón. El resultante se lava para la eliminación de ácido.

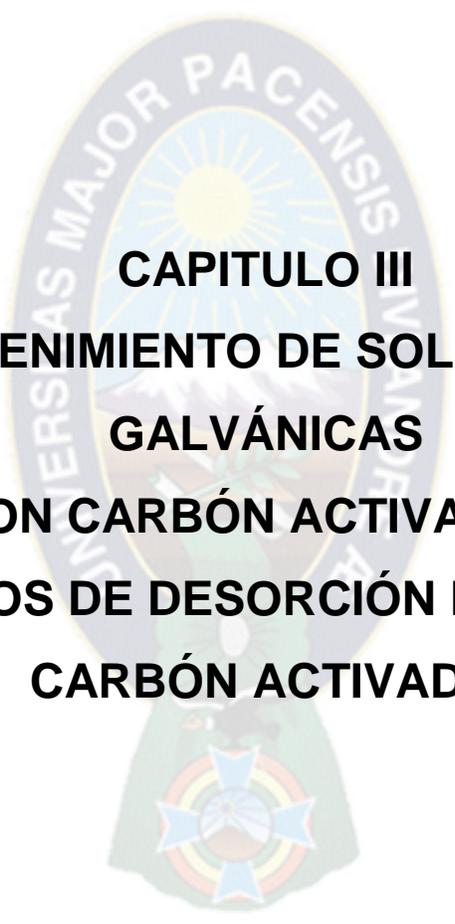
El tipo de material con el que se produce el carbón activado afecta el tamaño de los poros y las características de regeneración del carbón activado. Los dos tipos de clasificación son: carbón activado en polvo, con diámetro menor o igual a 0.25mm y el carbón granular, con diámetro superior a los 0.25mm.

Los tamaños de los poros van desde los más pequeños, llamados microporos (hasta 2.0 nm), hasta los mesoporos (de 2.0 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm).

2.5. APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO.

El carbón activado se utiliza en:

- Extracción de metales
- Purificación de agua potable (tanto para la potabilización a nivel público como doméstico)
- En medicina para casos de intoxicación
- En el tratamiento de aguas residuales
- Clarificación de jarabe de azúcar
- Purificación de glicerina
- Máscaras antigás
- En filtros de purificación y en controladores de emisiones de automóviles, entre otros muchos usos.
- Eliminación de contaminantes del aire.



CAPITULO III
MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES
GALVÁNICAS
CON CARBÓN ACTIVADO Y
PROCESOS DE DESORCIÓN DE ORO DEL
CARBÓN ACTIVADO

CAPITULO III

MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES GALVÁNICAS CON CARBÓN ACTIVADO Y PROCESOS DE DESORCIÓN DE ORO DEL CARBÓN ACTIVADO

3.1. GENERALIDADES.

Fue el desarrollo de un proceso eficiente para la elución de oro y plata a partir del carbón activado que hizo a la adsorción con carbón una alternativa viable económicamente a la precipitación con polvo de zinc MERRIL - CROWE.

El descubrimiento de J.B. Zadra de un método de desorción a inicios de 1950 hizo posible la aplicación a escala comercial del proceso CIP. Antes de este desarrollo el carbón ha sido usado con éxito para adsorber oro, pero el único método para recuperar el oro a partir de éste fue por fundición del carbón. La técnica desarrollada por Zadra en la US. Bureau of Mines fue comercializada por primera vez por la Homestake Gold Mining en 1973.

Los fines y objetivos de la etapa de desorción (elución) son:

- ✓ Recuperar la mayor cantidad de oro cargado a partir de la solución desorbida en un volumen tan pequeño como sea posible.
- ✓ Generar una solución concentrada de oro.
- ✓ Dejar la menor cantidad de oro posible en el carbón después de la desorción.
- ✓ Operar con seguridad y en forma económica en un desarrollo industrial.

El tamaño y en algún grado el tipo de sistema de elución requerido para una planta depende de varios factores:

1. La cantidad total de oro a ser desorbido.
2. El oro cargado en el carbón.
3. La velocidad a la cual el carbón avanza a través del circuito.
4. El tiempo que tomará para desorber el carbón a niveles apropiadamente bajos.

Durante los últimos 10 años, se ha visto la aparición de cuatro técnicas de elución.

- ✓ EL PROCESO ATMOSFERICO ZADRA
- ✓ EL PROCESO DE REEXTRACCIÓN CON ALCOHOL
- ✓ PROCESO DE REEXTRACCIÓN A ALTA PRESIÓN
- ✓ PROCESO ANGLO AMERICANO (AARL)

3.2. MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES GALVÁNICAS.

El adecuado control de los parámetros de funcionamiento de los baños galvánicos es fundamental si se pretende un nivel de calidad de proceso y producto, así como el alargamiento de la vida de los mismos.

Para ello, se requiere primeramente determinar los parámetros de funcionamiento críticos como ser: concentraciones, temperatura, pH y densidad.

Los contaminantes que se van acumulando en los baños de proceso pueden eliminarse, bien sea por cargas, como de forma continuada, siendo este último sistema el que consigue mantener constantes las especificaciones del baño y, por tanto, su calidad.

De esta forma, tenemos que, para incrementar la vida del baño de proceso así como mantener la calidad del acabado, sobre todo cuando se trabaja en circuitos cerrados, con técnicas de recuperación de arrastres, cabe:

- Determinar los parámetros críticos de control para cada baño de proceso y tipo de aplicación.
- Mantener los baños dentro de los límites establecidos como aceptables mediante la eliminación de los contaminantes y la adición de los productos para compensarlos.
- Seleccionar, preferentemente, los sistemas de filtración en continuo, antes que los sistemas por cargas, ya que mantienen constante la calidad del proceso.

Las técnicas utilizadas en Exportadores Bolivianos S.R.L. para realizar dicho mantenimiento son:

Filtración de partículas de soluciones galvánicas.

Es importante filtrar las partículas que pueda haber en el baño, evitando que se adhieran sobre la superficie a tratar, provocando asperosidad de la pieza.

La filtración se realiza en continuo con filtros de polipropileno. Los filtros usados, son considerados un residuo peligroso en la mayoría de los casos, ya que se impregnan del propio baño filtrado y deben ser almacenados en lugares específicos.

Además se debe recuperar el baño impregnado en los filtros antes de ser desechados. Esta técnica es aplicable a todo tipo de baños.

Filtración de componentes orgánicos con carbón activado.

Es común la descomposición orgánica de ciertos compuestos presentes en los baños. Así mismo el arrastre de aceites, grasas y solventes orgánicos.

Para eliminar este tipo de contaminación existen dos técnicas que son:

- Filtrado con cartuchos de carbón.
- Filtración por carga con carbón activado en polvo.

Para eliminar este tipo de contaminación, se realiza la filtración con cartuchos de carbón activado, estos cartuchos están rellenos de carbón activado en forma de pequeños bastoncitos. La filtración se la realiza a 40°C durante un tiempo de 2 horas.

En caso de que el baño presentara una fuerte contaminación, se añade 1g/L de carbón activado en polvo directamente al baño a una temperatura de 50°C y al cabo de una hora de contacto, se filtra toda la solución, reteniendo el carbón activado cargado de materia orgánica y una pequeña cantidad de oro. Este tipo de filtración por carga, suele aplicarse en casos de problemas puntuales del baño por presencia de compuestos orgánicos.

El carbón activado residual es también un residuo peligroso que debe gestionarse adecuadamente. Además debe recuperarse el oro adsorbido.

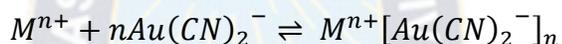
3.3. ADSORCIÓN

La adsorción constituye un fenómeno de transferencia de masa entre una fase fluida y un sólido denominado adsorbente. La adsorción es aplicable en operaciones de separación en los que uno o más componentes del fluido son separados por la acción del sólido.

De acuerdo a la magnitud de las fuerzas puestas en juego, la adsorción resulta ser una retención física de sustancias en la superficie del adsorbente o en sus defecto, una retención debida a la formación de un enlace como producto de una reacción química entre los átomos o moléculas que constituyen la superficie del sólido y la sustancia retenida denominada adsorbato, tal como se muestra en el Anexo N° 10.

3.3.1. MECANISMO DE ADSORCIÓN

La adsorción del cianuro de oro es adsorbido como un par iónico, donde el estado de oxidación del oro en el carbón es +1.



Donde el par ion $M^{n+}[Au(CN)_2^-]_n$ es la especie adsorbida y M un catión metálico como el Ca^{2+} y K^{1+} .

Las principales teorías modernas manifiestan que las especies adsorbidas son:

- ✓ $Au(CN)_2^-$ se absorbe como tal y es mantenido por fuerzas electrostáticas.
- ✓ Precipitación del AuCN insoluble, es decir el ion complejo cambia en el momento de la adsorción.
- ✓ Reducción en los poros a Au^0 , es decir se precipita el oro metálico durante la adsorción.

3.4. METODOS DE DESORCIÓN DE ORO DE CARBÓN ACTIVADO.

3.4.1. MÉTODO ATMOSFERICO ZADRA.

El proceso atmosférico Zadra fue desarrollado por Zadra a comienzos de 1950, proceso que fue el mayor avance tecnológico para la utilización del carbón activado en el procesamiento de las menas auríferas. En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo simplificado para el sistema Zadra.

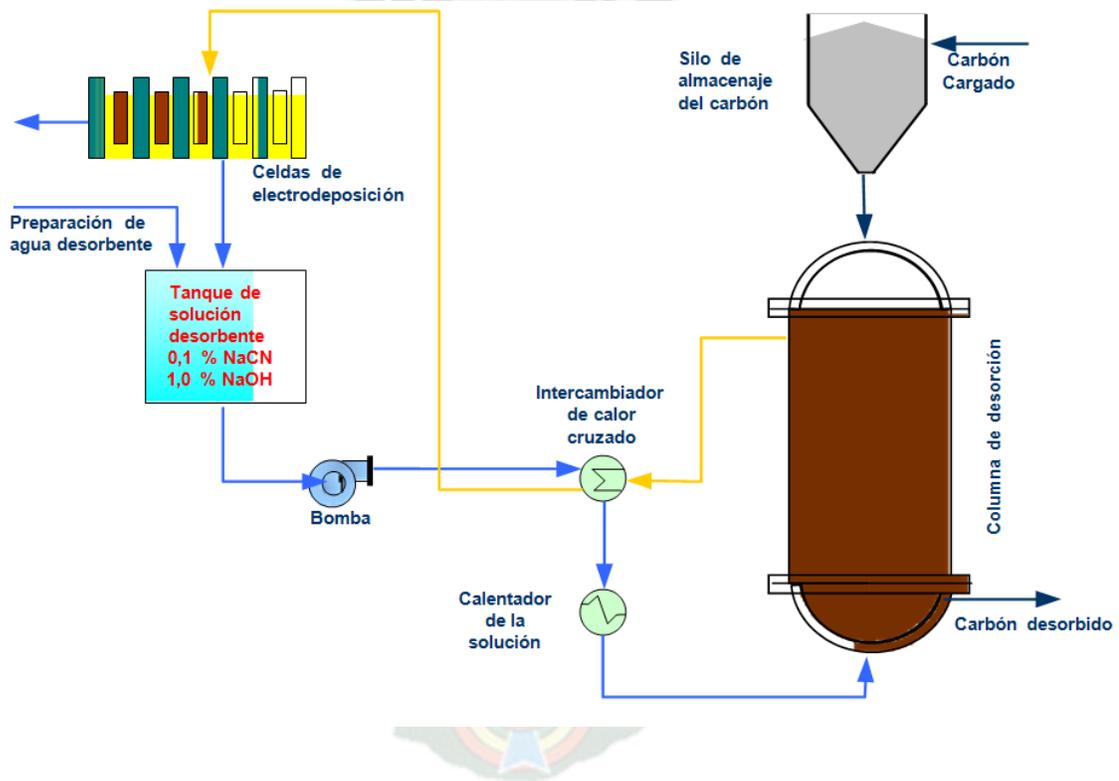


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de desorción Zadra

Fuente: Procesamiento de minerales con oro y plata, Ing. Nataniel Linares

Las etapas operativas involucradas en este proceso pueden resumirse de la siguiente manera:

- a. *Preparación de la solución.* La solución extractante es preparada en un tanque el cual contiene 0,1% NaCN y 1% NaOH.
- b. *Circulación.* La solución es bombeada al interior de la columna a (85° a 95°C). El efluente o solución concentrada de la columna pasa a través de una celda de electrodeposición y luego retornada al tanque de solución extractante. Este proceso circulatorio continúa hasta que el oro remanente en el carbón se reduzca al nivel deseado.
- c. *Remojo con cianuro cáustico.* Se deja remojar el carbón en la columna con una solución de 3%NaCN y 3% NaOH a 110°C por un tiempo de 30 minutos. El oro adsorbido es convertido a una especie fácilmente soluble durante esta etapa.
- d. *Desorción.* La desorción es lograda mediante el bombeo de 7 volúmenes de lecho de agua a través de la columna a 95°C. Durante esta etapa la solución concentrada pasa a un tanque de almacenamiento.
- e. *Enfriamiento.* El último volumen de lecho de agua ingresa a la columna a temperatura ambiente reduciendo así la temperatura interna a bajo del punto de ebullición y prepara el carbón para ser transferido.
- f. *Electrodeposición.* La solución concentrada de la desorción completa es colectada y almacenada en un tanque de donde es bombeada a la planta de electrodeposición. Después de la electrodeposición la solución pobre es descargada y recirculada nuevamente a la sección de desorción con el fin de aprovechar el cianuro residual y el oro.

- g. *Duración.* El proceso completo incluyendo el lavado ácido, desorción del 99% del oro y la electrodeposición es normalmente llevado a cabo en periodos de 8 horas.

3.4.2. PROCESO DE REEXTRACCIÓN CON ALCOHOL.

Este proceso fue desarrollado por Heinen en la U.S. Bureau of Mines y es básicamente una extensión del proceso atmosférico Zadra.

- El carbón cargado es desorbido usando una solución conteniendo 0.1 % de NaCN, 1 % de NaOH y 20% de alcohol en volumen a una temperatura de 80°C.
- El proceso es operado a presión atmosférica y la adición de alcohol a la solución de desorción reduce significativamente el ciclo de elución a 5 -6 horas.

La ventaja de alcohol en la reextracción es reducir el tamaño de la sección de reextracción.

Las principales desventajas de este proceso incluyen el alto riesgo de incendio asociado con el alcohol y mayores costos de operación debido a las pérdidas de alcohol por volatilización.

Un número de dispositivos de seguridad para minimizar los riesgos de incendio ha sido incorporado en el diseño de un circuito y la instalación de un sistema de recuperación efectiva de vapor es esencial para mantener un balance económico.

3.4.3. PROCESO DE REEXTRACCIÓN A ALTA PRESIÓN.

Este proceso fue desarrollado por Potter en la U.S. Bureau of Mines, básicamente incluye:

- La reextracción del carbón cargado con una solución conteniendo 0.1 % de NaCN y 1% de NaOH.
- La temperatura y presión de trabajo es 160°C y 50 psi de presión durante 2- 6 horas.

El efecto de usar alta presión para la reextracción es reducir el consumo de reactivo, inventario de carbón y el tamaño de la sección de reextracción. Sin embargo, las presiones y las temperaturas elevadas asociadas con este proceso requiere el uso de equipo más costoso y las soluciones efluentes tienen que ser enfriadas antes de la reducción de presión para evitar relampagueos.

3.4.4. PROCESO ANGLO AMERICANO.

Este proceso fue desarrollado por R.J. Davidson en la Anglo American Research Laboratories (AARL), el cual se ha hecho popular en Sud África y Australia.

El uso de temperaturas y presiones elevadas implican un alto costo de capital en la instalación y el requerimiento de flujos múltiples aumenta la complejidad del circuito. Un diagrama de flujo simplificado se muestra en la figura 3.2.

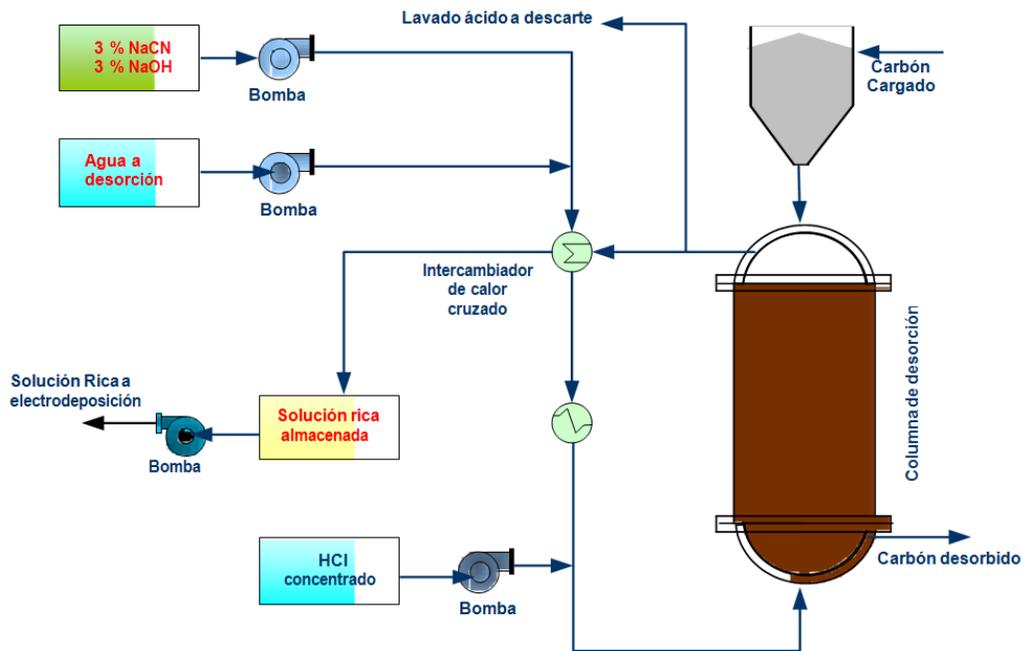


Figura 3.2. Diagrama del flujo del proceso Anglo – Americano.

Fuente: Procesamiento de minerales con oro y plata, Ing. Nataniel Linares

Una vez que el carbón ha sido cargado en la columna, las etapas involucradas en el proceso de desorción pueden resumirse como sigue:

- Lavado ácido. Se bombea 4 BV de agua a través de la columna. La temperatura durante esta etapa es levantada a 110°C. El efluente de la columna es descartada.
- Tratamiento con cianuro cáustico. 0,7 BV de una solución conteniendo 3% NaCN y 3% NaOH es bombeada al interior de la columna a 110°C y la presión aumenta a 50 - 100 kPa. La solución concentrada o efluente de la columna es desviada al tanque de almacenamiento en esta etapa.

El tiempo total del ciclo, incluyendo un prelavado ácido, es de seis horas, siendo mucho más corto que el proceso Zadra a presión atmosférica.

3.5. CONDICIONES DE EQUILIBRIO.

3.5.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO SOBRE LA VELOCIDAD DE ELUCIÓN.

Según J.S. Maclaurin, la velocidad de elución de oro en soluciones de cianuro logra un máximo, pasando desde una solución concentrada a soluciones diluidas. Su trabajo muestra que este valor máximo es alcanzado utilizando una solución con concentración de 0.25% de NaCN.

Según Christy, para todos los propósitos prácticos, las soluciones más débiles que 0.001 % de NaCN no disuelven oro.

Julián y Smart encontraron que la velocidad de elución de oro aumentó rápidamente con el aumento en la fuerza de la solución hasta 0.1% de KCN.

3.5.2. IONES QUE COMPITEN.

La efectividad del proceso Zadra es también afectada significativamente por el nivel de especies iónicas que compiten. Adams y Nicol demostraron que la performance total del circuito de elución Zadra puede ser influenciada sustancialmente por la eficiencia de electrodeposición. También ha sido mostrado que la elución Zadra es afectada por la presencia de otras especies incluyendo los iones de metales base (Cu, Fe, etc.) y por el calcio.

La presencia de una amplia variedad de especies iónicas competidoras probablemente explican el alto rango de tiempos de elución requeridos en varias operaciones (8-16 horas).

3.5.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

En los cuatro sistemas, incrementando la temperatura, mejora la eficiencia total. Ross demostró que el equilibrio mejoró según fue incrementando la temperatura desde 50°C a 180°C en un sistema cerrado.

Julián y Smart determinaron la solubilidad del oro en una solución 0.25% de NaCN a temperaturas entre 40°C y 100°C.

3.5.4. EFECTO DE LA ALCALINIDAD SOBRE LA SOLUCIÓN ELUYENTE.

Los efectos del hidróxido de sodio en la desorción de oro del carbón activado son las siguientes:

- Evita la pérdida de cianuro por hidrólisis.
- Evita la pérdida de cianuro por acción del dióxido de carbono del aire.

3.6. DISEÑO DE UN EQUIPO DE DESORCIÓN.

3.6.1. ESPECIFICACIONES.

Las dimensiones de las unidades que comprende el equipo de desorción son mostrados en las fig. 3.3. El equipo de desorción de carbón, según lo mostrado, está diseñado para tratar 400 g de carbón con una humedad del 18 – 20% con 100 litros de solución desorbedora, es decir 1 litro de solución por cada 4 gramos de carbón activado.

La columna de relleno de carbón será diseñado para retener la cantidad requerida de carbón.

3.6.2. UNIDAD EXTRACTORA

Está construido de acero inoxidable de aproximadamente 2½ pulgadas (6 cm). En el interior se depositarán los 400 g de carbón activado, donde se recirculará la solución durante 2 horas con un caudal volumétrico de 10 L/min.

La tapa está construida, según lo mostrado, de acero inoxidable. Un orificio de 1 pulgada es provisto en un lado de la unidad extractora.

Dos mallas de acero inoxidable montados entre la entrada y salida, de malla N°80 de acero inoxidable serán usadas, para evitar la salida del carbón activado de esta unidad extractora.

3.6.3. UNIDAD DE CALENTAMIENTO DE SOLUCIÓN.

El tanque de calentamiento de solución está construido de acero inoxidable. En este caso se utilizará un equipo con el que cuenta la empresa Exportadores Bolivianos que mantendrá la solución desorbedora a una temperatura constante de 70 °C, cuya capacidad es de 120 L, tal como se muestra en la figura 3.3 con las especificaciones correspondientes.

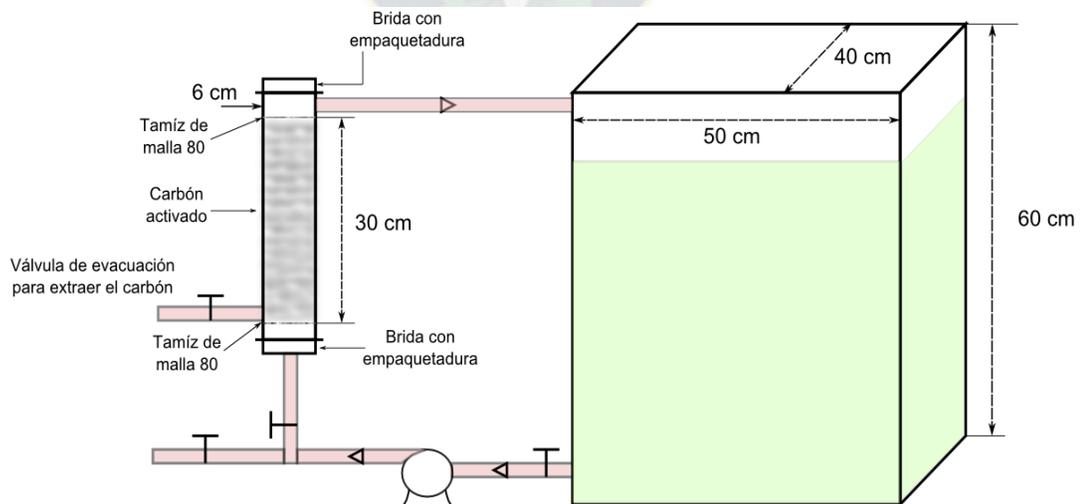


Figura 3.3. Diseño del equipo de desorción

Fuente: Elaboración propia

Características de la unidad extractora

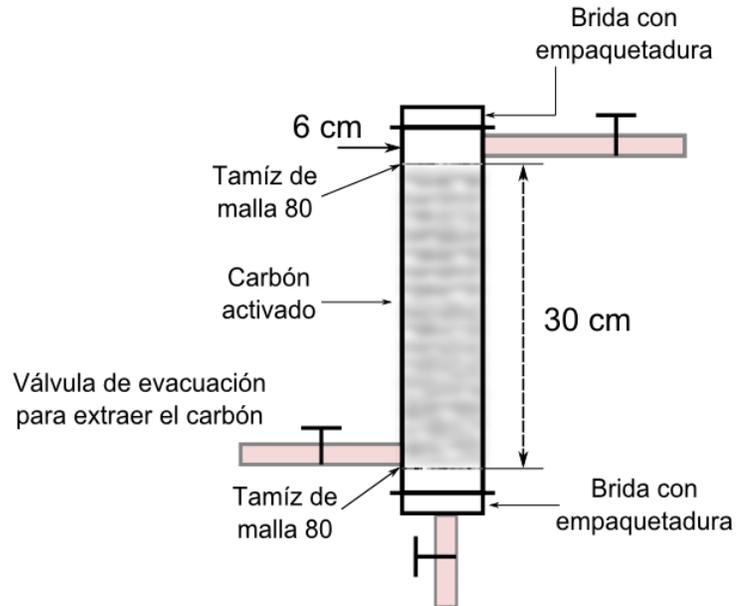
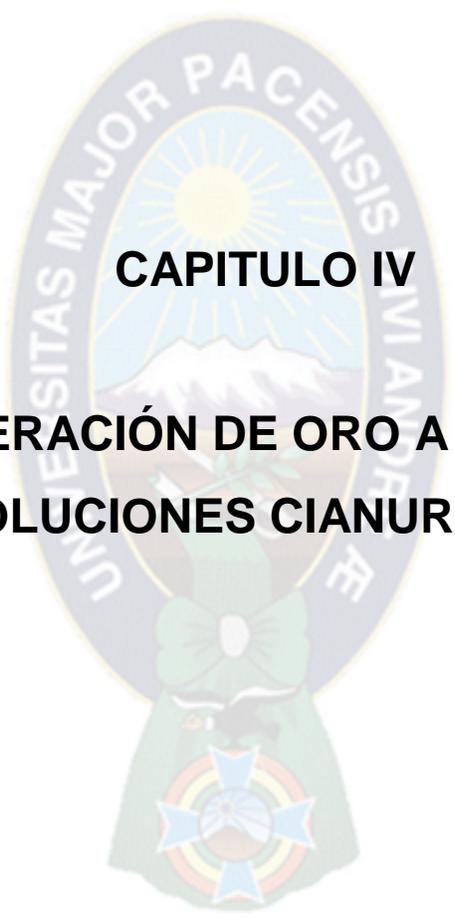


Figura 3.4. Características de la unidad extractora

Fuente: Elaboración propia





CAPITULO IV

**RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE
SOLUCIONES CIANURADAS**

CAPITULO IV

RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE SOLUCIONES CIANURADAS

4.1. INTRODUCCIÓN.

La concentración de oro depende del contenido de oro en el filtro de carbón. En la mayoría de los casos, las soluciones obtenidas de (Diciano Aurato I) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ mediante la desorción de carbón activado, contienen aproximadamente entre 40 a 300 ppm de oro.

La solución de cianuro de sodio (NaCN) es usado como eluyente.

La concentración del ion CN^- libre está generalmente en el rango de 1000 a 2000 ppm.

4.2. REDUCCIÓN DE ORO CON ZINC METÁLICO.

El proceso de cementación con zinc para la precipitación de oro de las soluciones de cianuro fue comercializado hace muchos años (1890). Durante las siguientes tres décadas, tres mejoras importantes fueron efectuadas para aumentar la eficiencia del proceso.

La primera mejora fue la adición de sales de plomo soluble en cantidades controladas para producir una aleación de plomo zinc sobre la superficie de las partículas de zinc que inhibió la pasivación de las superficies de zinc y de ese modo permitió la deposición continua del oro.

La segunda mejora fue el uso de polvo de zinc en lugar de virutas de zinc el cual genero un área de superficie mucho más grande, y de ese modo una cinética de precipitación muy rápida.

La tercera mejora consistió en la disminución de oxígeno de las soluciones menor a 1 ppm, el cual redujo significativamente el consumo de zinc. El proceso mejorado aplicado a soluciones cianuradas es llamado el proceso Merrill-Crowe.

A causa de su simplicidad y eficiente operación, el proceso Merrill-Crowe, ha sido usado en todo el mundo para la recuperación de oro y plata a partir de todo tipo de mineral.

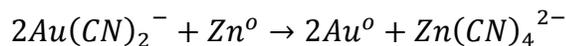
4.2.1. FUNDAMENTOS DE LA REDUCCIÓN DE ORO CON ZINC METÁLICO.

Cualquier metal de mayor afinidad por cianuro que el oro o la plata, desplaza a estos metales quedando el precipitante solubilizado como complejo de cianuro, precipitando el o los metales preciosos. Así por ejemplo las determinaciones publicadas del orden electroquímico en soluciones de cianuro, indican la secuencia, de positivo a negativo: Mg, Al, Zn, Cu, Au, Ag, Hg, Pb, Fe, Pt, cualquier metal de esta secuencia tenderá a disolverse en solución de cianuro más rápido que el metal de su derecha, desplazándolos a esos metales y precipitándolos. Por ejemplo, el cobre precipitará al Au, Ag, Hg, etc.

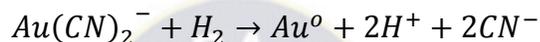
El magnesio o el aluminio precipitarán al oro y a la plata más rápido que el zinc, sin embargo, el zinc es el que presenta mayores ventajas económicas y técnicas, constituyéndose de esta manera el método más ampliamente utilizado en todo el mundo para la cementación del oro y la plata.

En consecuencia debemos tener presente, que al interpretar una escala de potenciales de electrodo, Especie oxidante de E^0 más grande (más positivo) es un metal más noble, o sea, es más difícil de pasar los iones a la solución

Las reacciones espontáneas que se dan para la precipitación del oro son:

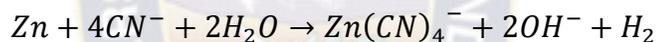


Dado que la reducción del $Au(CN)_2^-$ a Au , debido a la reacción con H_2 es espontánea en un amplio rango de condiciones es posible que se precipite el oro o la plata por:

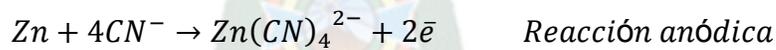
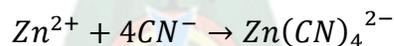
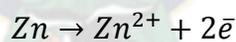


Pero la reacción es lenta, comparada con el Zinc.

Ocurren también reacciones laterales debido al ataque del Zn con otras sustancias del sistema, provocando mayor consumo de Zn:



La cementación es un proceso electroquímico, con reacción heterogénea. El Zn se disuelve en los sitios anódicos y los electrones cedidos sirven para reducir los aniones complejos en los sitios catódicos:



La adición de sales de plomo ayuda a la espontaneidad de la cementación formando áreas catódicas en las partículas de zinc (Fig.4.2), pero su adición debe ser muy controlada, ya que en exceso reduce la eficiencia.

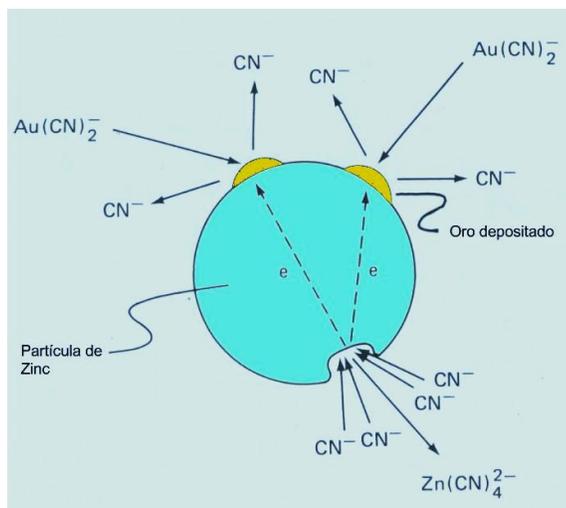
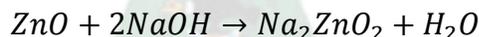
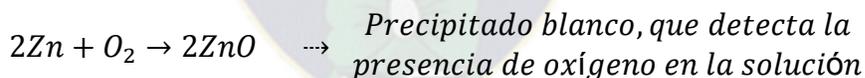
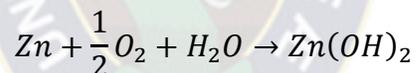


Figura 4.2. Mecanismo de la reducción de Oro con Zinc metálico.

FUENTE: Metalurgia del oro, Mario Samame Boggio

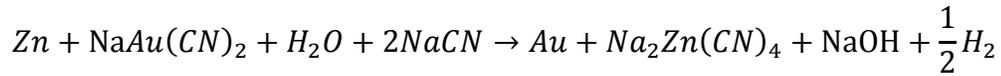
Sin embargo, a parte de las reacciones antes mencionadas, hay otros compuestos de Zinc que pueden estar presentes bajo ciertas condiciones, tales como hidróxido de zinc e iones zincato. Estas reacciones son:



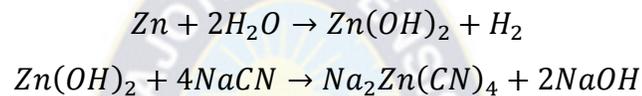
Como podemos ver, el proceso se lleva a cabo generalmente bajo condiciones fuertemente reductoras y a un pH alrededor de 11-13, de modo que los iones cianuro de zinc sean las especies más estables en la solución.

En consecuencia, el proceso es altamente eficiente para la precipitación del oro, a partir de soluciones de concentración tan bajas como de alrededor de 0,01 ppm, con recuperaciones de más del 99%. Ocurre un similar fenómeno y eficiencia de recuperación cuando se trata de la plata.

De acuerdo a Barin la reacción química global para la cementación es:

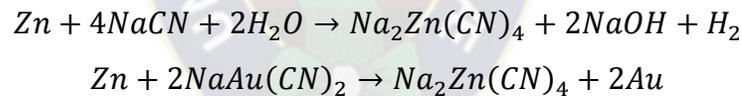


Finkelstein y Barin también sugieren que para concentraciones de ion cianuro libre por debajo de $3,5 \cdot 10^{-3}$ M, la cementación del oro tiene lugar con formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como producto intermedio.



Estas reacciones significan pérdida de cianuro e incremento de álcali.

En ausencia de oxígeno, el zinc puede disolverse de acuerdo a las siguientes reacciones:



La presencia de oxígeno en el sistema, afecta adversamente al proceso de cementación de varias formas:

- La velocidad de reacción varía inversamente con la presión parcial del oxígeno.
- Hay tendencia de que el metal precipitado se disuelva debido a la presencia de O_2 .

4.3. PRINCIPIOS ELECTROQUIMICOS.

4.3.1. IONIZACIÓN.

La ionización es la formación de iones. La ionización es siempre reversible. Se puede remover iones como un sólido o como un gas. Se puede reemplazar iones, poniendo un tipo en solución para abandonar el tipo deseado (como un sólido). Se suele recordar que si se coge un pedazo de cobre limpio en una solución de ácido nítrico conteniendo iones de plata, el cobre comenzará a disolverse, desprendiendo iones de cobre en la solución, mientras los iones de plata salen de la solución y atacan al cobre remanente como cristales de plata metálicos.

4.3.2. POTENCIAL ELECTRICO ESTÁNDAR.

La tabla N. 4.1 muestra aproximadamente el potencial eléctrico de elementos metálicos hacia soluciones con normal concentración o actividad de iones metálicos, basado sobre hidrógeno de voltaje cero.

Cada metal reemplazará los iones de cualquier metal en solución que sea más noble (o más eléctricamente positivo) que sí mismo.

Cuando un ión entra en contacto con un ión que es más negativo que sí mismo (asumiendo que la solución está en equilibrio), es neutralizado y se convierte a su forma metálica.

Este es el principio de precipitar iones de oro presentes en una solución de agua regia con sulfato ferroso. El hierro tiene un potencial eléctrico único de - 0.44 volts, y el oro un potencial eléctrico único de + 1.68 volts.

Tabla N. 4.1 Potencial del electrodo estándar de algunos elementos metálicos:

Semi-reacción de reducción	Eº/ V	Poder
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li (s)}$	-3,05	
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K (s)}$	-2,92	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca (s)}$	-2,76	
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na (s)}$	-2,71	R
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg (s)}$	-2,36	E
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al (s)}$	-1,68	D
$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	-0,83	U
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn (s)}$	-0.73	C
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr (s)}$	-0.74	T
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe (s)}$	-0.44	O
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co (s)}$	-0.28	R
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni (s)}$	-0.25	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn (s)}$	-0.14	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb (s)}$	-0.13	
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.00	

Semi-reacción de reducción	Eº/ V	Poder
$S (s) + 2H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2S (s)$	0,14	
$Cu^{2+} (aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	0,15	
$Sn^{4+} (aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0,15	
$AgCl (s) + e^- \rightarrow Ag (s) + Cl^-(aq)$	0,22	O
$Cu^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow Cu (s)$	0,34	X
$O_2 (g) + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^- (aq)$	0,4	I
$Cu^+ (aq) + e^- \rightarrow Cu (s)$	0,52	D
$I_2 (s) + 2e^- \rightarrow 2 I^- (aq)$	0,54	A
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77	N
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,8	T
$Br_2 (l) + 2e^- \rightarrow 2 Br^- (aq)$	1,08	E
$O_2 (g) + 4 H^+ (aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,23	
$Au^+ + 2e^- \rightarrow Au$	1,68	

Fuente: Wikipedia – Enciclopedia virtual

4.3.3. ELECTROLISIS.

La electrolisis es el proceso por el cual se producen reacciones químicas no espontaneas al proporcionarles energía eléctrica.

Este proceso es llevado en celdas electroquímicas, conocidas como celdas electrolíticas.

Sobre una base de tonelaje de producción, la técnica para recuperación de metales más ampliamente usada (de soluciones acuosas) es la electrólisis.

Una celda electrolítica debe tener cuatro componentes esenciales, tales como:

- a) Una superficie anódica donde ocurre la oxidación
- b) Una superficie catódica donde ocurre la reducción
- c) Un conductor eléctrico para llevar corriente
- d) Un electrólito (un conductor iónico).

Una fuente de potencia eléctrica debe estar disponible con la finalidad de forzar a las reacciones a que ocurran ya que ellas no son espontáneas de por sí.

4.3.4. CONDUCCIÓN ELECTROLÍTICA.

La conducción electrolítica, en la cual la carga es transportada por los iones, no ocurrirá a menos que los iones del electrólito se puedan mover libremente.

Por consiguiente, la conducción electrolítica es exhibida principalmente por sales fundidas y por soluciones acuosas de electrólitos.

Entonces, una corriente que pasa a través de un conductor electrolítico requiere que el cambio químico acompañe el movimiento de los iones.

Cuando se aplica una corriente eléctrica externa a una solución conteniendo iones positivos y negativos, se inicia la electrólisis.

4.4. VARIABLES DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.

4.4.1. DENSIDAD DE CORRIENTE

La densidad de corriente es la variable más importante de estudiar, ya que relaciona la intensidad de corriente con el área de los cátodos, influye en la cantidad de masa que pueda depositarse, la velocidad, calidad y tiempo de electrodeposición de los metales.

Además, está íntimamente relacionada con el voltaje (Variable dependiente), lo que puede significar un control para la electrodeposición selectiva de los complejos cianurados de oro, plata y cobre.

4.4.2. CONCENTRACIÓN DE CIANURO.

La concentración de cianuro ayudara a la electrodeposición de oro, generando una buena conductividad electrolítica lo cual será considerado como una sal conductora.

4.4.3. ÁREA SUPERFICIAL DEL CÁTODO.

La eficiencia de la electrodeposición es incrementada al maximizar el área superficial del cátodo, por ejemplo por el uso de electrodos tridimensionales tales como la lana de acero usado en las celdas, reducirá el tiempo de electrodeposición debido a que habrá mayor área catódica.

4.4.4. VOLTAJE Y CORRIENTE DE CELDA.

El voltaje y la corriente que deben ser aplicados a la celda para que la recuperación de oro sea la más eficiente dependen de las condiciones de la solución, conductividad, pH, temperatura y concentraciones de todas las

especies iónicas presentes. En celdas industriales los voltajes del orden de 4-6 V son aplicados.

4.4.5. CONDUCTIVIDAD DE LAS SOLUCIONES.

La conductividad de la solución se determina por la caída de potencial que atraviesa la celda: la más alta la conductividad, la más baja las pérdidas eléctricas en la solución.

Típicamente celdas operadas con conductividades de electrólito en el orden de 2S/m. Electrólitos producidos por la elución de carbón usualmente contienen concentraciones bajas de cianuro de sodio e hidróxido de sodio, para una adecuada conductividad de la solución se debe adicionar electrólitos útiles, tales como el hidróxido de sodio o cianuro de sodio.

Las soluciones de desorción generalmente tienen una conductividad relativamente baja, la cual debe ser incrementada significativamente si el oro va a ser electro depositado eficientemente.

4.4.6. TEMPERATURA.

Elevadas temperaturas del electrólito tienen las siguientes ventajas para la electrodeposición de oro y estas son:

- 1) El coeficiente de difusión del cianuro de oro (I) es incrementado.
- 2) La conductividad de la solución es incrementada.

El ítem (1) incrementa la velocidad de deposición, mientras (2) mejora la eficiencia de la corriente de celda.

4.4.7. CAUDAL

El caudal está muy relacionado con el tiempo de residencia y el volumen de la celda de electrodeposición. Es una manera de que exista agitación en la celda, por lo que la polarización en los electrodos es baja y no influye en la recuperación de los metales.

4.4.8. pH

Según pruebas realizadas en la desorción concluyen que el pH tiene que estar entre un rango de 11 – 13. Debido que a este pH es prácticamente nula la posibilidad de formación de HCN, la figura 4.3 muestra la relación que existe entre el ácido cianhídrico y el ión cianuro

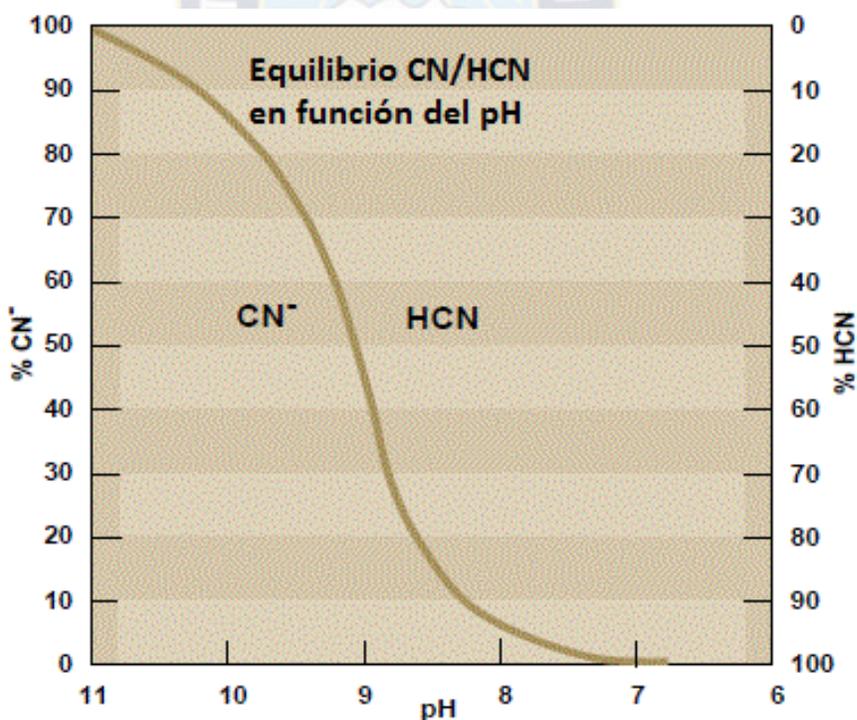


Figura 4.3. Equilibrio CN⁻/HCN en función del pH

Fuente: Scott J. S. y J. C. Ingles, 1981.

4.4.9. TIEMPO DE ELECTRODEPOSICIÓN

El tiempo de electrodeposición se determinara de acuerdo a la disminución de las concentraciones de oro. Esta variable se mantendrá constante en todas las pruebas a realizarse. Se busca minimizar esta variable para bajar los costos de operación.

4.5. CELDA ELECTROLÍTICA.

Los datos que se utilizaran para la construcción de la celda electrolítica, estarán en función del proceso de recuperación de oro en filtros de carbón activado, que son usados en el mantenimiento de los baños de la sección de Plating.

Por análisis de las soluciones del proceso de desorción se determinó el contenido de oro que es 310 mg/L.

Los volúmenes que generalmente son generados en la desorción de un filtro de carbón varía entre 40-50 litros, estos son medibles por el cargado de carbón en la solución eluyente que es 4 g/l.

El proceso de recuperación se realizara una vez por semana.

Los datos que se presentan en la siguiente tabla 4.2 corresponden a la desorción de oro en filtros de carbón.

Las muestras fueron tomadas luego de la desorción de oro de filtros de carbón, las cuales fueron analizadas en el Lab. de la Carrera Química Industrial de la Universidad de Mayor de San Andrés.

Tabla N. 4.2. Concentración de Oro y cianuro

	Concentración ppm
Oro	310
Cianuro libre CN ⁻	2000

Fuente: Elaboración propia

4.5.1. CARACTERISTICA DE LA CELDA ELECTROLÍTICA

Se realizará la construcción de una celda de acuerdo a los materiales con los que cuenta la empresa.

- Se trabajará con un rectificador de corriente continua de 50 amperios y 15 voltios máximos (Tabla 4.4).
- La celda contara con cinco placas, tres de ellas serán de acero inoxidable con perforaciones de secciones transversales circular con un diámetro de perforaciones de 0.5 cm que funcionaran como cátodos, los otros dos restantes son de grafito y funcionan como ánodos (Tabla 4.3).
- Se utilizara una bomba sumergible para hacer circular el fluido con una velocidad de 438 L/hr por las placas de recuperación.
- La tina de recuperación es de material de PVC con capacidad de 27 litros, las dimensiones son de 30cmx30cmx30cm. Las caras laterales cuentan con perforaciones que sirven para la entrada y salida del electrolito.
- El equipo estará ubicado encima del tanque a ser recuperado, la capacidad es de 200-230 litros (Fig. 4.4)

Las dimensiones de los cátodos son de 25cm x 27cm con un espesor de 0.1cm. El área de deposición es de 25cm x 27cm el diámetro de perforaciones en el cátodo son de 0.5cm, tal como se muestra en la figura 4.5 y 4.6.

Tabla N. 4.3. Características de la celda

Electrodos	Material	N.- de Electrodo
Ánodos	Grafito	2
Cátodos	Acero Inoxidable	3

Fuente: Elaboración propia

Equipo de Recuperación Electrolítica.

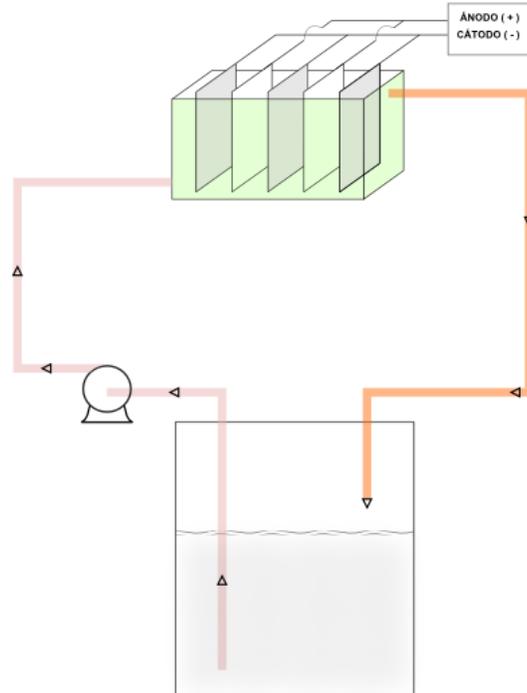


Figura 4.4 Celda y baño de recuperación de oro

Fuente: Elaboración propia

4.5.2. CALCULO DEL ÀREA DE DEPOSICIÓN CATÓDICA

El área de deposición de los cátodos está dada por:

$$A = [A_T - A_N + A_C] * \#Catodos$$

Dónde:

A= Área de deposición

A_T= Área total utilizada

A_N= Área vacía o de perforaciones

A_C= Área de los cilindros

Área total Utilizada

$$A_T = 2 * b * h$$

Dónde:

b= Base del cátodo (cm)

h= Altura del cátodo mojado por el electrolito (cm)

Reemplazando

$$A_T = 2 * 30cm * 27cm = 1620cm^2$$

Área vacía número de perforaciones

$$A_N = \left[\frac{\pi}{4} * d_N^2 \right] * H$$

$\pi = 3.1416$

H = Numero de perforaciones

d_N= diámetro de las perforaciones

Reemplazando en:

$$A_N = \left[\frac{3.1416}{4} * 0.5^2 \right] * 784 = 154 \text{ cm}^2$$

Área de los cilindros:

$$A_C = [\pi * d_N * e] * H$$

Dónde:

e= Espesor del cátodo

$$A_C = [3.1416 * 0.5 * 0.1] * 784 = 123 \text{ cm}^2$$

El área de deposición

$$A = [1620 - 2 * 154 + 123] * 3 = 4305 \text{ cm}^2$$

30 cm

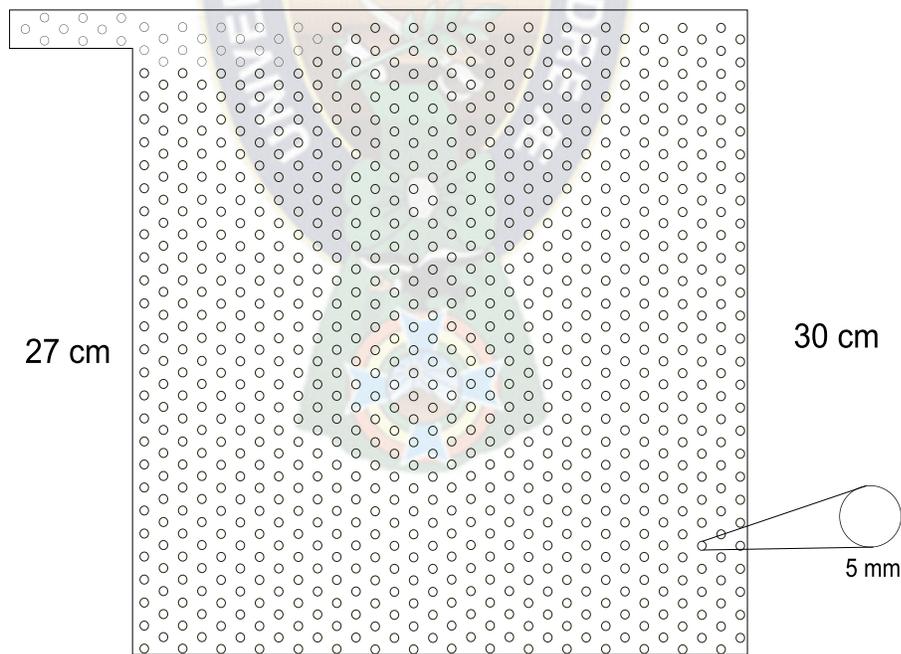


Figura 4.5. Esquema de los cátodos

Fuente: Elaboración propia

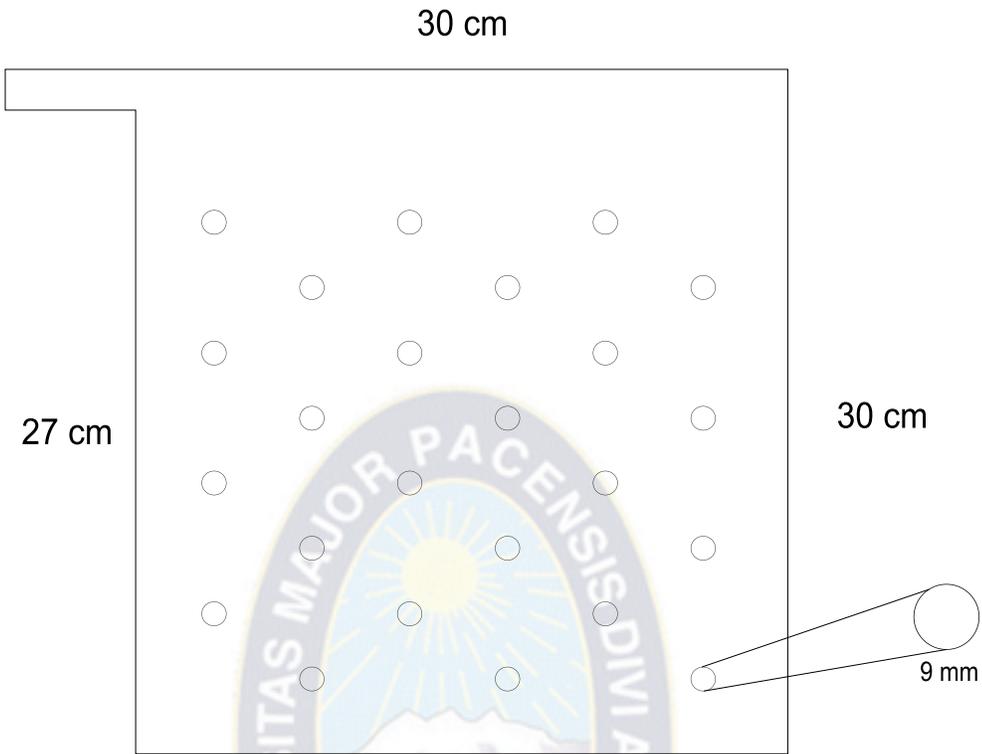


Figura 4.6. Esquema de los ánodos

Fuente: Elaboración propia

4.5.3. DATOS DE OPERACIÓN.

Tabla N. 4.4. Datos de operación

Rectificador	Mínimo	Máximo
Diferencia de potencial (V)	4	5
Intensidad de corriente (A)	25	30

Fuente: Elaboración propia

Tabla N. 4.5. Datos de características de la celda

Áreas	Unidades	Datos
Distancia entre electrodos	cm	4.5
Área total	cm ²	1620
Área utilizada	cm ²	1435
Área ocupada por perforaciones huecas	cm ²	154
Área ocupada por perforaciones cilíndricas	cm ²	123
Área de deposición cm ² total 3 placas	cm ²	4305

Fuente: Elaboración propia

4.5.4. PROCEDIMIENTO DEL SISTEMA DE ELECTRODEPOSICIÓN

- Toma de muestra proveniente de la desorción, para determinar la cantidad de oro a ser recuperada por electrodeposición.
- Análisis volumétrico de la concentración de cianuro (Anexo 9).
- Se bombea la solución a la celda hasta llenarlo, se enciende el rectificador regulando la intensidad de corriente deseada.
- El electrolito que sale de celda por rebalse, cae en el tanque de recuperación, el motivo de este sistema de rebalse es para mantener una agitación del electrolito, además se podrá recuperar grandes cantidades de volúmenes y se reducirá el área catódica de la celda de manera que la recuperación sea más concentrada.

- Se desconecta el rectificador, se procede al lavado de los cátodos cargados con agua a presión y luego se filtra. Los lodos catódicos obtenidos se acumulan en las tres etapas de recuperación para luego fundirlas.

4.6. ELECTRODEPOSICIÓN.

4.6.1. REACCIONES QUÍMICAS.

Las reacciones químicas que se dan durante el proceso de electrodeposición son las siguientes:

4.6.1.1. REACCIONES EN EL CÁTODO.

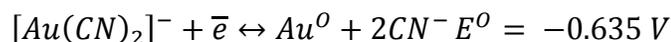
REACCIÓN CÁTODO – ORO

En las soluciones alcalinas cianuradas, el oro es oxidado y disuelto hasta formar cianuro complejo de Au (I).

El complejo de Au (I) es más estable que el complejo que podría formar el Au (III) por el elevado potencial que necesitaría.

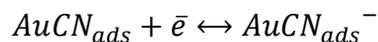
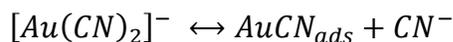
La reacción principal que se realiza en el cátodo tiene por objetivo la recuperación de oro de las aguas cianuradas.

La reacción es la siguiente:

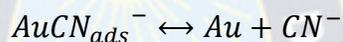


El potencial exacto en el cual la reducción comienza, depende de las condiciones de la solución, tales como conductividad, las concentraciones de especies iónicas presentes y la temperatura.

El mecanismo de la deposición electrolítica de oro probablemente se produce por la deposición de aurocianuro en el cátodo, seguida por la reducción de especies adsorbidas, como sigue:



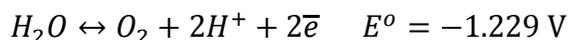
El paso de la reducción catódica es entonces seguido por disociación de las especies reducidas:



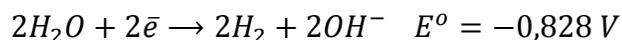
En sobrepotenciales catódicos altos el paso de transferencia de electrones es más rápido, y la especie intermedia adsorbida es probable que no se formen. Esta distinción entre mecanismos de deposición bajo diferentes condiciones es importante ya que las características físicas del oro depositado por los dos son muy diferentes: oro depositado en sobrepotenciales relativamente bajos se forman densos, mientras que el producto sólido sobre el cátodo en sobrepotenciales altamente catódicos una esponja, que se deposita en forma porosa, la cual suele formar un lodo en el fondo de la celda.

4.6.1.2. DESCOMPOSICIÓN DEL AGUA.

El oxígeno que se presenta por la oxidación de agua en el ánodo puede estar de una de las siguientes maneras.



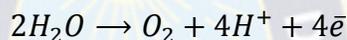
El agua puede ser reducida a hidrógeno, como está dado por la siguiente ecuación:



La reducción de agua y oxígeno en el cátodo tiende a incrementar el pH de la solución.

4.6.1.3. REACCIONES EN EL ÁNODO.

En la solución alcalina cianurada la mayor reacción en el ánodo es la oxidación de agua a oxígeno:



Esta reacción tiende a decrecer el pH de la solución junto al ánodo. El cianuro puede ser oxidado a cianato en el ánodo:



Y puede ser hidrolizado a amoníaco y dióxido de carbono, aunque esto ocurre muy lentamente a pH altos:

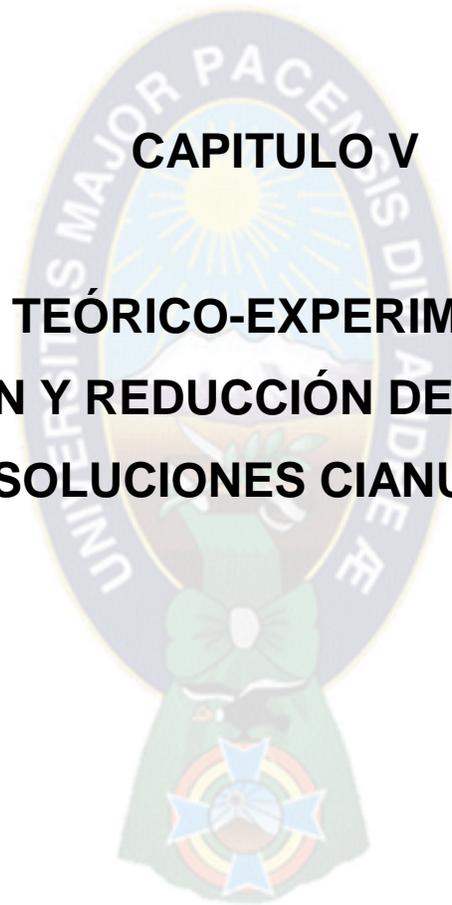


Esta reacción puede ser detectada por el olor a amoníaco.

Esta reacción suele contribuir al fuerte olor a amoníaco sobre muchas celdas electrolíticas, aunque una significativa, si no dominante, porción del amoníaco es probablemente llevado de los sistemas de elución de carbón.

CAPITULO V

ANÁLISIS TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA DESORCIÓN Y REDUCCIÓN DE ORO A PARTIR DE SOLUCIONES CIANURADAS



CAPITULO V

ANÁLISIS TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA DESORCIÓN Y REDUCCIÓN DE ORO A PARTIR DE SOLUCIONES CIANURADAS

5.1. PRUEBAS DE DESORCIÓN.

La desorción de oro a partir de carbón cargado de oro fue objeto de análisis con la finalidad de conocer las condiciones apropiadas al variar parámetros como: Cantidad de carbón cargado, concentración de cianuro de sodio, temperatura de operación y tiempo de desorción

Realizándose las siguientes pruebas en el Laboratorio de la carrera Química Industrial.

PRUEBA N.- 1 (Tabla 5.1)

Tabla N. 5.1. Desorción de 0.5 gramos de carbón en 0.5 L de solución, con 0.1% de NaCN a 80°C.

TIEMPO (hr)	TEMPERATURA °C	NaOH 1%(g)	pH	NaCN 0.1% (g)	Carbon (g)	Volumen de Solución (ml)	Concentración de Au (ppm)	%Rendimiento
0	80	5	13	0.5	0.5	500	0	0
2	80		13			495,5	78,511	97,013
4	80		13			491	77,692	95,129
6	80		13			487	77,287	93,862

Fuente: Elaboración propia

PRUEBA N.- 2 (Tabla 5.2)

Tabla N. 5.2. Desorción de 0.5 gramos de carbón en 0.5 L de solución, con 0.2% de NaCN a 80°C.

TIEMPO (hr)	TEMPERATURA °C	NaOH 1%(g)	pH	NaCN 0.2% (g)	Carbon (g)	Volumen de Solución (ml)	Concentración de Au (ppm)	%Rendimiento
0	80	5	13	1	0.5	500		0
2	80		13			496	79	97,879
4	80		13			492	76,451	93,800
6	80		13			489	75,688	92,298

Fuente: Elaboración propia

PRUEBA N.- 3 (Tabla 5.3)

Tabla N. 5.3. Desorción de 2 gramos de carbón en 0.5 L de solución, con 0.1% de NaCN a 70°C.

TIEMPO (min)	TEMPERATURA °C	NaOH 1%(g)	pH	NaCN 0.2% (g)	Carbon (g)	Volumen de Solución (ml)	Concentración de Au (ppm)	% Rendimiento
0	70	5	13	1	2	500	0	0
40	70		13			498	280,983	87,238
80	70		13			495,5	302,086	93,319
120	70		13			493	315,213	96,883

Fuente: Elaboración propia

PRUEBA N.- 4 (Tabla 5.4)

Tabla N. 5.4. Desorción de 120 gramos de carbón en 30 L de solución, con 0.2% de NaCN y 0.5% de NaOH a 70°C.

TIEMPO (hr)	TEMPERATURA °C	NaOH 0,5% (g)	pH	NaCN 0.2% (g)	Carbon (g)	Volumen de Solución (ml)	Concentración de Au (ppm)	% Rendimiento
0	70	150	13	60	120	30	0	0
2	70		13			30	310,391	96,755

Fuente: Elaboración propia

Los datos de la Tabla N. 5.4 fueron obtenidas de la desorción realizada en el esquema de la figura 5.1.

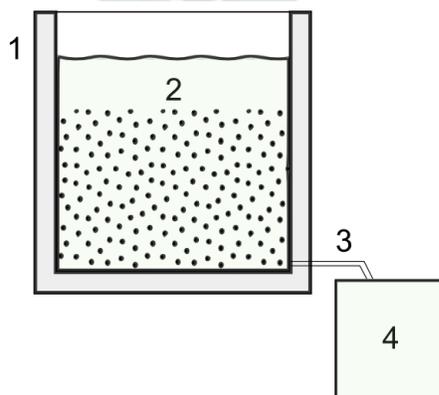


Figura 5.1. Sistema de desorción

Fuente: Elaboración propia

Dónde:

1. Recipiente para la solución concentrada con calentamiento y vibración (Ultrasonido)
2. Solución eluyente conteniendo el carbón activado a desorber
3. Línea de salida para la solución concentrada
4. Recipiente de almacenamiento de la solución concentrada

5.1.1. RESULTADOS

Se considera que la mejor relación para la adsorción de oro a partir de carbón activado es 4 gramos de carbono por litro de solución, el cual nos da un rendimiento de recuperación del 96 – 97%, por esta razón se realizara el diseño para esta capacidad de desorción.

5.2. PRUEBAS DE ELECTRODEPOSICIÓN

A partir de la última prueba de desorción (Tabla 5.4) cuya concentración es de 310.391 ppm, esta solución rica en oro fue recuperada en la línea de recuperación de oro de la sección de Bombing, por el método de electrodeposición, las soluciones de oro acumuladas en la sección de Bombing contiene 3.7gr/l de oro.

Mezclando los 30 L de solución desorbida con 170 L de solución del área de Bombing, se obtendrá una solución cuya concentración será de 3.2 g/L.

La muestra inicial a un tiempo cero nos da la concentración inicial, la cantidad de oro fino en la solución a recuperar, la segunda muestra se tomó después de la primera etapa de electrodeposición, la tercera muestra se tomó después de la segunda etapa de electrodeposición, la cuarta muestra se tomó luego de la tercera etapa de electrodeposición.

Tabla N. 5.5. Porcentaje (%) de Rendimiento de la electrodeposición

Muestra	Tiempo de electrodeposición (hr)	Diferencia Potencial (volt)	Intensidad de Corriente (Amp)	pH	Concentración de oro ppm	Volumen Total de Sol. (L)	Cantidad de oro fino (g)	%Rendimiento Recuperado
1	0	4	30	13	3232,2	200	646,44	0
2	12	4	30	12,7	642,96	200	517,85	80,11
3	24	4	30	12,3	42,24	200	637,99	98,69
4	36	4	30	11,1	9,17	200	644,61	99,72

Fuente: Elaboración propia

Como se puede observar en la (Tabla 5.5) la concentración de oro va disminuyendo en cada etapa de electrodeposición y la cantidad de oro recuperado va aumentando, recuperándose el 99.72% de oro en la solución.

También se puede observar que el pH va disminuyendo esto es debido a la destrucción del ion cianuro, con la consiguiente formación de ácido cianhídrico, producido por el desprendimiento excesivo de oxígeno, en la tercera etapa a las 25 horas solo se recupera una pequeña cantidad de oro por lo cual no es necesario realizar una tercera recuperación en la celda.

De acuerdo a los datos obtenidos, se recomienda recuperar el oro en dos etapas de electrodeposición.

5.2.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

La densidad de corriente (j) es la intensidad de corriente total (I) que fluye por un conductor, dividida por el área de su sección transversal (S). Las unidades más frecuentes empleadas en electroquímica son amperios por centímetros cuadrados o amperios por decímetro cuadrado.

La densidad de corriente además de regular el espesor del depósito y la calidad del mismo.

En la industria la densidad de corriente puede constituir el factor que rige los tipos de depósito deseado.

$$j = \frac{I}{S} = \left(\frac{A}{cm^2} \right) \dots \dots \dots (5.1)$$

Dónde:

I= intensidad de corriente I = 30 A

S= superficie de la sección recta S = 4305 cm²

Reemplazando:

$$j = \frac{30A}{4305 \text{ cm}^2} = 0.00697 \frac{A}{cm^2} = 0.697 \frac{A}{dm^2}$$

5.2.2. DETERMINACIÓN DEL VOLTAJE DE CELDA.

La FEM de una pila puede calcularse partiendo de los datos termodinámicos o del voltaje teórico de descomposición compuesto. Es función de la relación de las concentraciones iónicas en los dos electrodos.

El voltaje de la celda depende de la naturaleza de los electrodos, concentración de iones y la temperatura a la cual opera la celda.

El voltaje de celda o la diferencia de potencial es la suma de la FEM reversible (E⁰), sobre potenciales de hidrogeno y oxígeno, pérdidas de energía del equipo y las polarizaciones que se producen durante el proceso de electrodeposición.

$$\Delta V = E_{rev}^0 + \Sigma(O_2 + H_2) + \Sigma polarizaciones + \Sigma Perd. de energia \dots (5.2)$$

Si la solución se mantiene en movimientos constantes durante la operación, se evita que existan polarizaciones de esta manera:

$$\Delta V = E_{rev}^0 + \Sigma(O_2 + H_2) + \Sigma Perdid\text{as de energ\u00eda} \dots \dots (5.3)$$

5.2.2.1. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ESTÁNDAR DE CELDA.

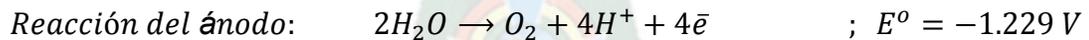
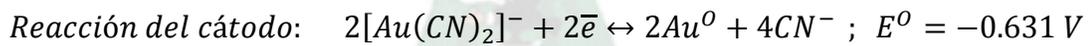
También llamado potencial de simple electrodo es la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución que le rodea.

La FEM estándar de la celda es la diferencia de potencial estándar de oxidación y el de reducción.

El voltaje en condiciones de estado estándar para la reacción de óxido-reducción.

$$E_{celda}^0 = E_{Catodo}^0 - E_{Anodo}^0 \dots \dots \dots 5.4$$

Reacciones principales de óxido-reducción que se producen en la electrolisis del oro.



Reemplazando en la ecuación 5.4:

$$E_{celda}^0 = -0.631 - (-1.229) = 0.598 \text{ voltios}$$

El signo de la Fem de una celda se utiliza para predecir la espontaneidad de una reacción redox.

En condiciones de estado estándar para reactivos y productos de la reacción redox es espontaneidad, si la Fem es negativa la reacción es espontanea en la dirección opuesta significa que cuando se alcanza el equilibrio de la reacción redox, estará desplazada a la izquierda y se necesita energía para inducir la reacción E° la Fem.

5.2.2.2. DETERMINACIÓN DEL VOLTAJE REVERSIBLE.

La determinación del voltaje reversible está dada por la ecuación de Nernts, se aplica a todas las reacciones electroquímicas.

Para una transformación reversible a temperatura y presión constante.

$$E_{rev}^{\circ} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(K) \dots \dots \dots (5.5)$$

Dónde:

E° = Potencial estándar de la celda (V)

T= Temperatura absoluta °K

N= Número de Faraday que intervienen

F= Constante de Faraday (c/mol)

R = Constante universal de los gases (J/mol*°K)

K= Constante de equilibrio de la reacción

Determinación de las concentraciones molares (M) en las soluciones

Las concentraciones molares se determinaron en base a los resultados de los análisis realizados en el Lab. de la Universidad Mayor de San Andrés.

Concentración de cianuro Libre en la solución CN⁻:

$$2000 \frac{mg}{L} * \frac{1g}{1000mg} * \frac{1mol CN^-}{26g} = 0.077 M$$

Concentración de oro

$$3232 \frac{mg}{L} * \frac{1g}{1000mg} * \frac{1mol Au}{196.6g Au} * \frac{1mol[Au(CN)_2]^-}{1mol Au} = 0.016 M$$

Concentración teórica de CN⁻ en equilibrio es:

$$0.016 mol Au * \frac{4mol CN^-}{2mol Au} = 0.032M$$

La FEM para una pila electroquímica con la actividad de los reactivos y productos de la pila, expresada en concentraciones.

Tenemos que la ecuación de Nernts expresada en concentraciones:

$$E_{rev}^0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[CN^-]^4 [P_{O_2}]^{1/2} [H^+]^2}{[Au(CN)_2^-]^2} \right) \dots \dots \dots (5.6)$$

Datos:

$$E^0 = 0.598 \text{ voltios}$$

$$T = 291^\circ\text{K}$$

$$n = 2$$

$$F = 96487 \text{ (c/mol)}$$

$$R = 8.314 \text{ (J/mol}^\circ\text{K)}$$

$$CN^- = 0.032 \text{ M}$$

$$Au(CN)_2^- = 0.016 \text{ M}$$

$$H^+ = 10^{-12.91} = 1.23 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$P_{O_2} = 0.651 \text{ atm}$$

Reemplazando en la ecuación (5.6):

$$E_{rev}^0 = 1.415 \text{ voltios}$$

5.2.2.3. DETERMINACIÓN DE LOS SOBRE POTENCIALES DE CELDA.

Los sobre potenciales de celda están dados por la polarización, la sobretensión del hidrogeno y oxígeno, y las pérdidas de energía debido a conexiones y resistencias eléctricas.

i) POLARIZACIÓN.

Cuando a través de la separación entre un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre una y otra difiere del valor de equilibrio y a la diferencia entre estos dos valores se le da el nombre de polarización.

Hay que evitarlas cuando sea posible, pues, si aquella llega a ser demasiado grande puede originar nuevos y nocivos procesos en los electrodos, los

efectos de polarización pueden influir notablemente en el carácter de los depósitos obtenidos.

Se pueden eliminar por agitación mecánica o movimiento del electrolito con lo que se reduce la polarización de la concentración.

En los equipos estudiados se reduce este fenómeno mediante el movimiento constante del fluido por medio de una bomba que hace circular el fluido en forma constante con un caudal de 126 ml/s a través de los electrodos. Por lo que se puede decir que la polarización es nula.

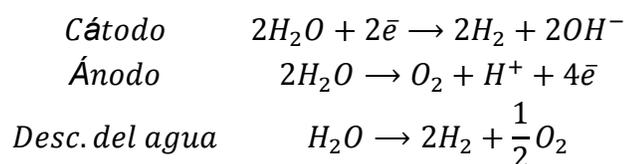
ii) SOBRETENSIÓN.

El incremento del valor del potencial de un electrodo, con respecto al potencial normal reversible, se llama sobretensión.

La sobretensión de la reacción es la tensión adicional por encima de la FEM reversible que hay que aplicar para hacer que la reacción se verifique a una velocidad apreciable. La sobretensión total es la suma de las sobretensiones individuales o sobretensiones en el cátodo y ánodo. La sobretensión en el cátodo puede ser relativamente pequeña y la mayor parte de la sobretensión observada se emplea en la deposición de oxígeno en el ánodo.

Las reacciones electrónicas contienen el desprendimiento del hidrogeno en el cátodo y del oxígeno en el ánodo.

La solución tiene un medio básico con pH entre 11-13 las reacciones que se producen son:



Los valores exactos de sobretensión del hidrogeno correspondiente a diversas condiciones de intensidad de corriente están representadas

gráficamente en el Anexo N.-2 son directamente proporcionales a la densidad de corriente.

Los valores de la sobretensión de O_2 en función de la densidad de corriente están presentados gráficamente en el Anexo N.-1

Para la intensidad de corriente de 30 A que se utiliza en la celda, la densidad de corriente es de $0.007A/cm^2$.

De la gráfica se obtienen los siguientes datos:

El potencial de hidrogeno sobre el oro = 0.37 voltios

El potencial de oxigeno sobre en el ánodo de grafito =0.83 voltios

Sobretensión = oxigeno + hidrogeno = $0.83+ 0.37 =1.2$ voltios

$$\%Sobretención = \frac{Sobretención}{Voltaje\ de\ celda} * 100\% = \frac{1,2}{4} * 100\% = 30\%$$

5.2.2.4. PERDIDAS DE ENERGÍA.

Las pérdidas de energía se deben a las resistencias que se producen por accesorios utilizados para la conducción de corriente. La calculamos por diferencia de ecuación (5.2)

$$\Sigma Peridas\ de\ energia = \Delta V - E_{rev}^o - \Sigma(O_2 + H_2)$$

Sabemos que el voltaje máximo utilizado en la recuperación de oro es de 4 voltios.

Reemplazando:

$$\Sigma Peridas\ de\ energia = 4 - 1.415 - 1.2 = 1.385\ voltios$$

5.2.3. DETERMINACIÓN DE LA POTENCIA

La potencia en un circuito de corriente continua es el producto de los voltios por los amperios.

$$P = \Delta V * I$$

Dónde:

P = Potencial (Watt)

ΔV = Diferencia de potencial (V) $\Delta V = 6 \text{ V}$

I = Intensidad de corriente (A) I = 30 A

Reemplazando:

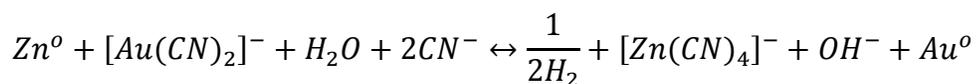
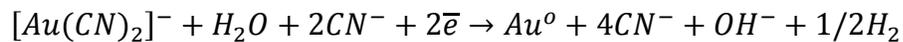
$$P = 180 \text{ Watt}$$

5.3. PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN CON ZINC

Para recuperar el otro porcentaje de oro restante en la solución, se recomienda utilizar el método Merrill-Crowe precipitando el oro con zinc en polvo por ser un metal electropositivo y un fuerte agente reductor.

El zinc es más electronegativo que el oro en soluciones cianuradas y produce la precipitación de todos los iones más nobles que él.

La reacción que se produce es:



Para obtener una buena reacción el oxígeno debe estar ausente para no disolver el oro precipitado ni reaccionar con el zinc adicionado y evitar de esta forma su oxidación a hidróxido de zinc.

También se puede ver que se necesita cianuro libre en la solución.

Como se puede observar en la Tabla 5.5, pasadas las 36 horas de electrodeposición se tiene una concentración de 9.17 ppm de oro en la solución.

Por estequiometria calcularemos la cantidad necesaria de zinc para reducir el oro en la solución.

$$200 L sol * \frac{0.00917 g Au^0}{L sol} * \frac{1 mol Au^0}{196.97 g Au^0} * \frac{1 mol Zn^0}{1 mol Au^0} * \frac{65.38 g Zn^0}{1 mol Zn^0} = 0,61 g Zn^0$$

Teóricamente se puede observar que la cantidad de zinc requerida es 0.61g de Zinc para recuperar 1,83 gr de oro.

Para asegurar una reacción completa el cálculo se la realiza para una mayor cantidad de oro por ejemplo:

$$200 L sol * \frac{0.5 g Au^0}{L sol} * \frac{1 mol Au^0}{196.97 g Au^0} * \frac{1 mol Zn^0}{1 mol Au^0} * \frac{65.38 g Zn^0}{1 mol Zn^0} = 33.19 g Zn^0$$

Se debe adicionar una mayor cantidad de zinc debido a que durante la reducción se producen reacciones secundarias que consumen el zinc para la formación de otros compuestos.

Antes de adicionar el zinc se debe adicionar 0.3% de cianuro de sodio ya que la reacción requiere cianuro libre, esto para una mejor reducción de oro.

Además se debe adicionar sal de Plomo (Acetato de Plomo) para activar la superficie del zinc.

Luego de realizar la cementación con Zinc, se recuperó el 98.15% de oro, es decir 1,8 gramos de oro fino.

5.4. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DE RECUPERACIÓN POR ELECTRODEPOSICIÓN.

El rendimiento del equipo de electrodeposición se tornó en función a la cantidad de oro que recupera.

El rendimiento del rectificador está dada por:

$$\% \text{Rendimiento de recuperación} = \frac{\text{Masa de oro recuperado}}{\text{Masa inicial de oro}} * 100\%$$

Tabla N. 5.6. Oro recuperado

RECUPERACION	Voltaje (voltios)	Tiempo (hr)	Amperaje (A)	Masa de Au fino raspado(g)
1ra. Etapa	6	12	30	513,81
2da. Etapa	6	12	30	116,08
3ra. Etapa	6	12	30	12,52
Total recuperado				642,41

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 5.6 se puede observar la masa recuperada en cada etapa, sumando todas las masas se podrá determinar la masa total recuperada en el proceso de electrodeposición.

La masa inicial está dada por la concentración de oro inicial por litro de solución.

Dato obtenido por análisis del contenido de oro en solución.

$$\text{Masa inicial} = \text{Volumen} * \text{concentración} \dots \dots \dots (5.8)$$

Reemplazando:

Masa recuperada= 642.41 g de oro fino (24Kts)

Volumen= 200 litros de solución

Masa inicial= 3.2322 g/L * 200 L = 646.44 gramos

$$\% \text{Rendimiento de recuperacion} = \frac{642.41}{646.44} * 100\%$$

$$\% \text{Rendimiento de Recuperacion} = 99.38\%$$

Para aumentar el rendimiento de la recuperación se realiza la cementación de la solución, utilizando un agente reductor (zinc) en polvo para reducir el oro.

De acuerdo a los análisis de laboratorio, la concentración de la solución en la última etapa de la recuperación por electrodeposición es 9.17ppm, lo que significa que en la solución se tiene 1.8 gramos de oro.

A continuación se puede observar (Tabla 5.7) el rendimiento de recuperación en cada etapa de electrodeposición.

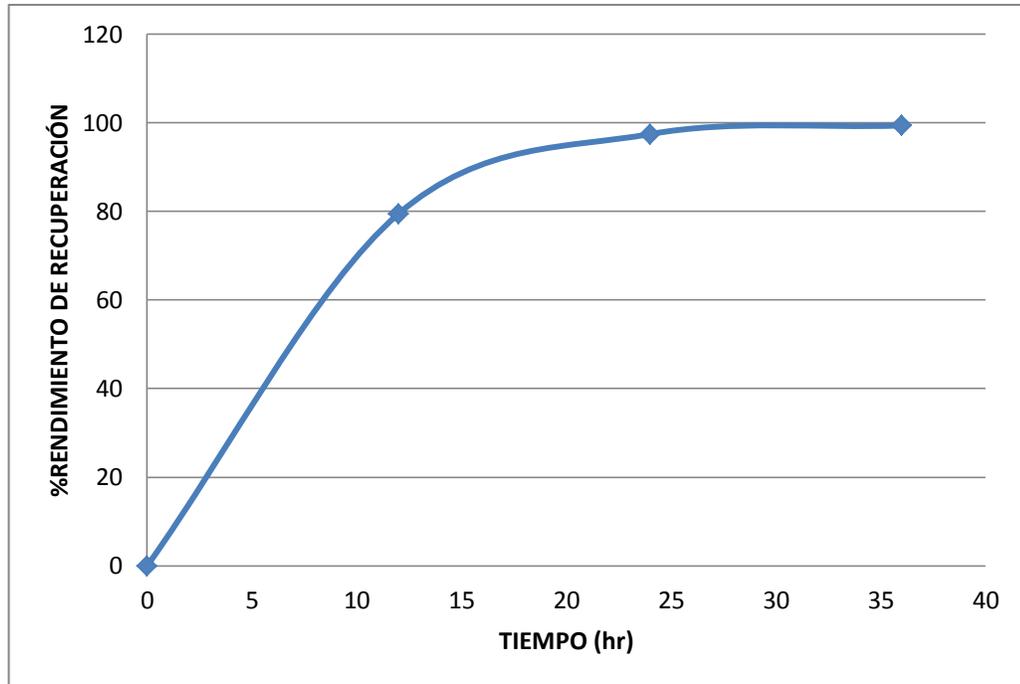
Tabla N. 5.7. Oro recuperado vs. % Rendimiento

Tiempo (hr)	Masa de Au fino recuperado(g)	% Rendimiento de recuperación
0	646.44	0
12	513,81	79,48
24	629,89	97,44
36	642,41	99,38

Fuente: Elaboración propia

De los datos tomados en el sistema de recuperación por electrodeposición se puede ver la variación del porcentaje (%) de rendimiento de recuperación en la celda respecto al tiempo en el siguiente gráfico.

Gráfico 5.1 % Rendimiento de recuperación electrolítica vs. Tiempo



Fuente: Elaboración propia



CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES.

Se implementó en método Zadra para la recuperación de oro de los filtros de carbón activado, utilizando el sistema de desorción mostrado en la Fig.5.1.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas de desorción, podemos concluir que las condiciones de operación óptimas son las siguientes.

- La concentración de cianuro necesaria para la desorción de oro es 0.2% NaCN debido a que se logra extraer mayor cantidad de Oro del carbón activado.
- Para desorber 4 g de carbón activado se requiere un litro de solución eluyente.
- El tiempo de desorción es 2 horas, de acuerdo a las pruebas realizadas para distintos tiempos.
- La temperatura optima de desorción es 70°C, también se pudo identificar que pasada las dos horas el carbón vuelve a adsorber el oro de la solución.

El estandarizar las condiciones de operación nos permite reducir costos de operación y optimización del método Zadra.

Debido a la baja concentración de oro, la recuperación se realizara con las aguas generadas en el proceso de Bombing debido a que estas soluciones tienen alta concentración de oro 3.7g Au/l.

Se realizó pruebas de electrodeposición mezclando la solución desorbida con la solución proveniente del proceso de Bombing, cuya concentración

final es de 3.2 g/l Au, tomando muestras en distintas etapas del proceso de electrodeposición se obtuvo una concentración final de 0.00917g/l Au, de la solución agotada, obteniendo un rendimiento de recuperación del 99.72%.

Posteriormente se realizó la cementación con zinc en polvo para recuperar el oro restante de la solución agotada cuya concentración es 0.00917g/l Au, recuperándose el 98.15 % es decir 1.8 gr de oro fino.

6.2. RECOMENDACIONES.

Mediante el siguiente proyecto se recomienda a la empresa Exportadores Bolivianos S.R.L. diseñar el equipo de desorción con las características propuestas, para recuperar el oro de los filtros de carbón provenientes de la sección de Plating.

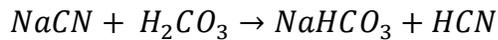
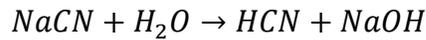
Con los parámetros obtenidos en las pruebas experimentales, realizar pruebas con el diseño propuesto y ajustar las nuevas variables o efectos que vayan apareciendo.

Disminuir el tiempo de electrodeposición, de acuerdo a los análisis de oro en cada etapa se podría ahorrar un día por cada lote (200 litros) de recuperación.

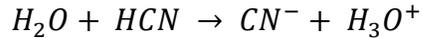
En la etapa 2 se recupera el 98.69%, en la etapa 3 aumenta 1.03% un rendimiento que podría ser recuperado por cementación con zinc en polvo.

Mantener limpio las conexiones del sistema de electrodeposición para evitar pérdidas de potenciales.

Se recomienda trabajar a pH elevado 11-13, el mantener el pH en estos rangos genera una alcalinidad elevada para evitar la formación de ácido cianhídrico, ya sea por hidrolisis o por acción del dióxido de carbono.



La estabilidad en soluciones acuosas está dado por:



La simple disolución del cianuro de sodio en agua destilada a concentraciones usuales de trabajo origina un pH igual a 10.8.

- Recomendaciones para la manipulación de cianuro de sodio

Todos los compuestos de cianuro son venenosos, si se encuentran en forma de polvo, son tóxicos por ingestión, puede irritar los ojo, la nariz, la garganta y la piel, el cianuro que generalmente se encuentra en polvo es el cianuro de sodio y potasio. El cianuro de hidrogeno HCN es el que presenta mayores riesgos ocupacionales.

No manipular sustancias acidas cerca del cianuro, trabajar con mascara facial, guantes de Neopreno, botas de goma y mandil impermeable a ácido y cianuros.

- Se recomienda degradar el cianuro generado en el proceso de recuperación de oro del presente proyecto, para evitar la contaminación ambiental.

Para este fin se podrían emplear distintos tratamientos de degradación de cianuro.

- Degradación natural
- Oxidación química
- Precipitación
- Biodegradación

BIBLIOGRAFÍA

- **Tantaleon Guillermo**
METALURGIA DEL ORO
Lima ,1993

- **Linares Nataniel**
PROCESAMIENTO DE MINERALES CON ORO Y PLATA

- **Posadas Dionisio**
INTRODUCCION A LA ELECTROQUIMICA
Washington, 1980

- **Garcia Olivares Juan Antonio**
REVISION DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE
ELECTRODEPOSICION DE ORO DESDE SOLUCIONES
DILUIDAS DE CIANURACION
Chile, 1993

- **Bockris O`M. John**
ELECTROQUIMICA MODERNA 1
España, 1978

- **Deiana J.N. Narun**
CARBONES ACTIVADOS NATIVOS EN LA METALURGIA
EXTRACTIVA DEL ORO

- **Alcalde San Miguel Pablo**
ELECTROTECNIA

- **Wolfgang Forker**
CINÉTICA ELECTROQUÍMICA - BUENOS AIRES

- **AMBIOMA Consult, SL**
TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METÁLICAS Y PLÁSTICAS
ESPAÑA

- **CURSO – GALVANOTÉCNIA**
Promotores Técnicos de Lima 1996

- **Salcedo Laurentino**
ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA
LA PAZ 1990 – BOLIVIA





ANEXOS

ANEXO Nº 1. SOBRETENSIÓN DE OXIGENO

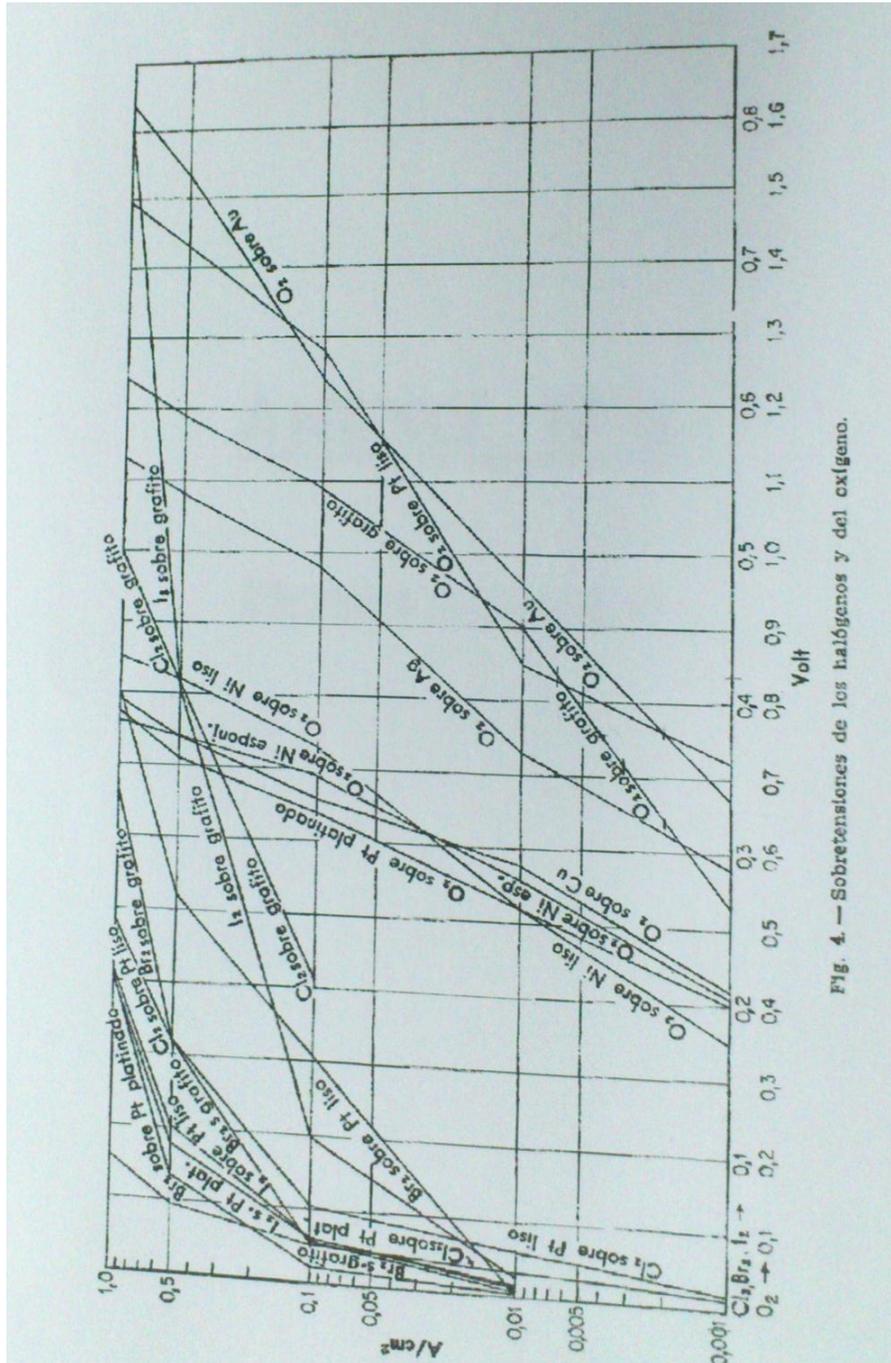
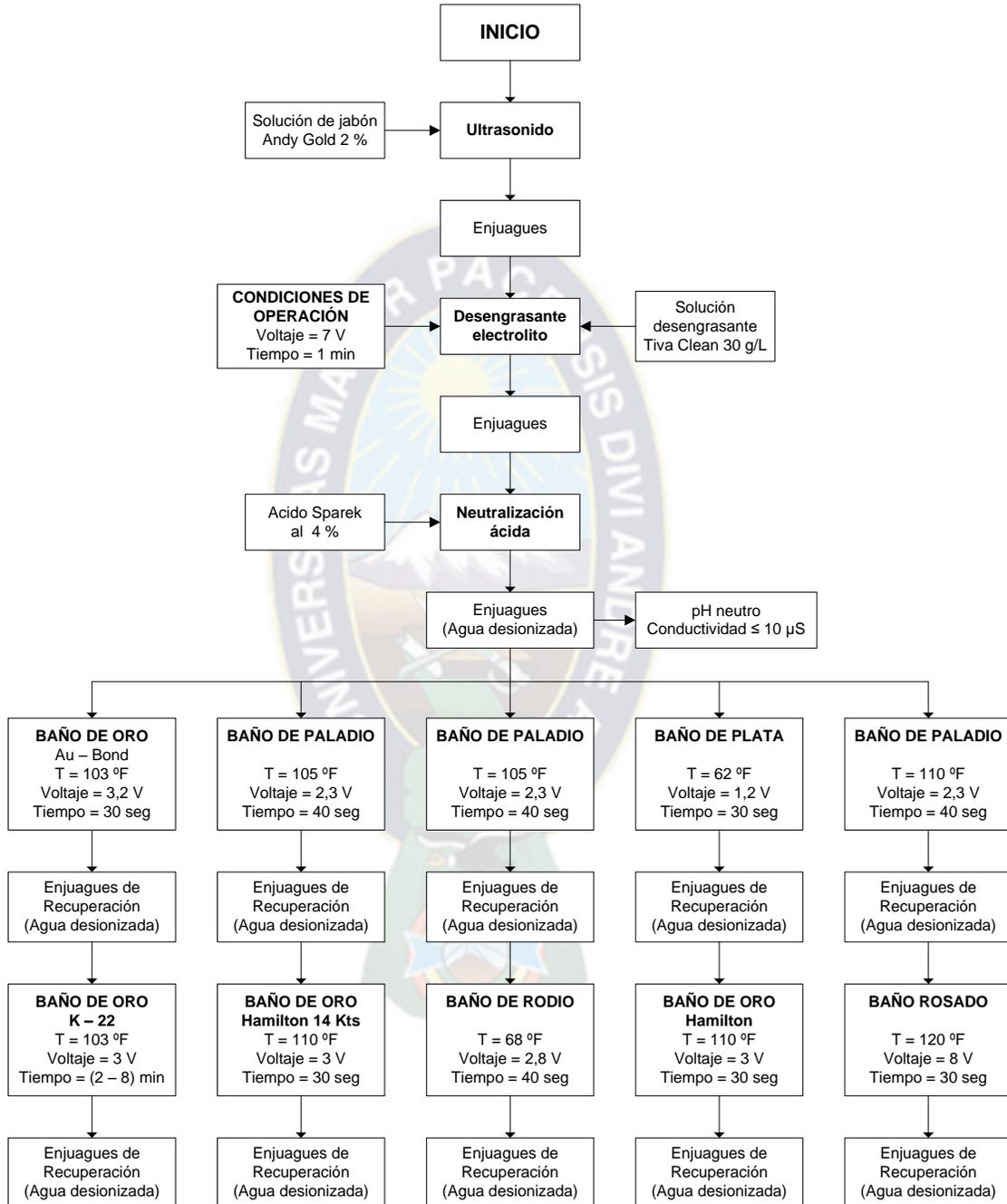


Fig. 4. — Sobretensiones de los halógenos y del oxígeno.

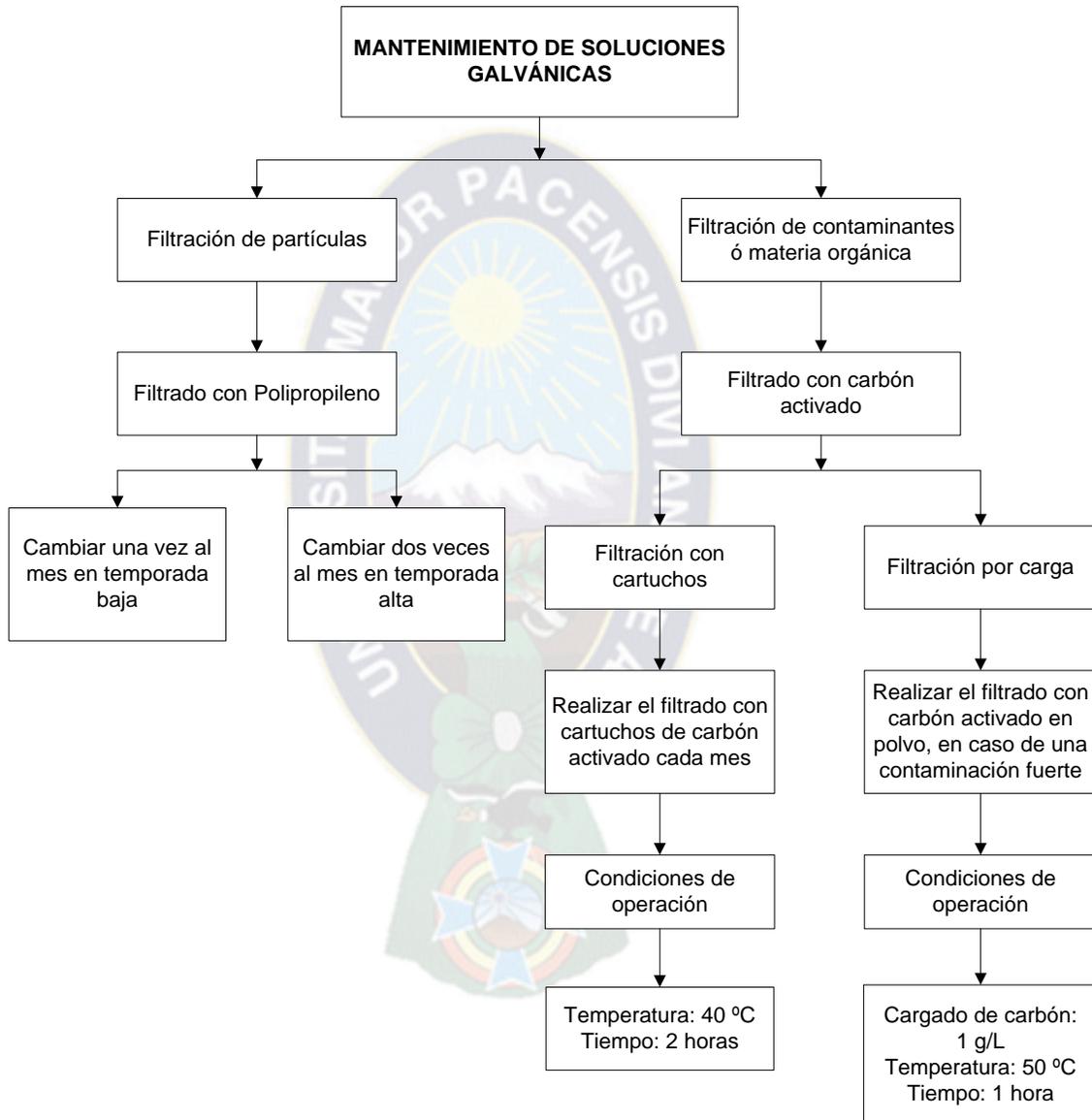
Para una densidad de corriente de 0.001 (A/cm²) la sobretensión de oxígeno sobre grafito es 0.53 voltios.

ANEXO Nº 3. DIAGRAMA DE PROCESO DE LA SECCIÓN PLATING EMPRESA EXPORTADORES BOLIVIANOS S. R. L.



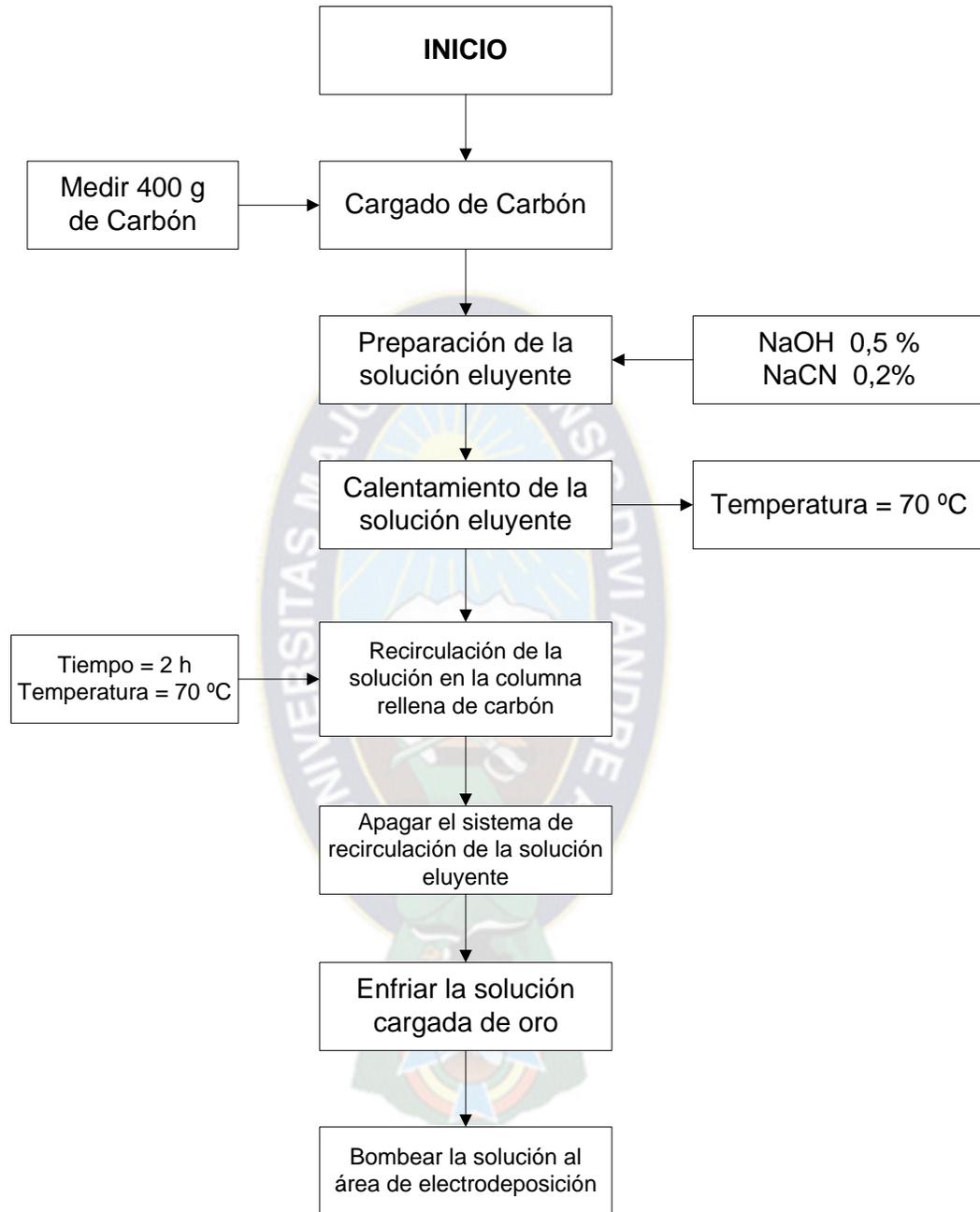
Fuente: Elaboración propia

ANEXO Nº 4. DIAGRAMA DE FLUJO DEL MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES GALVÁNICAS



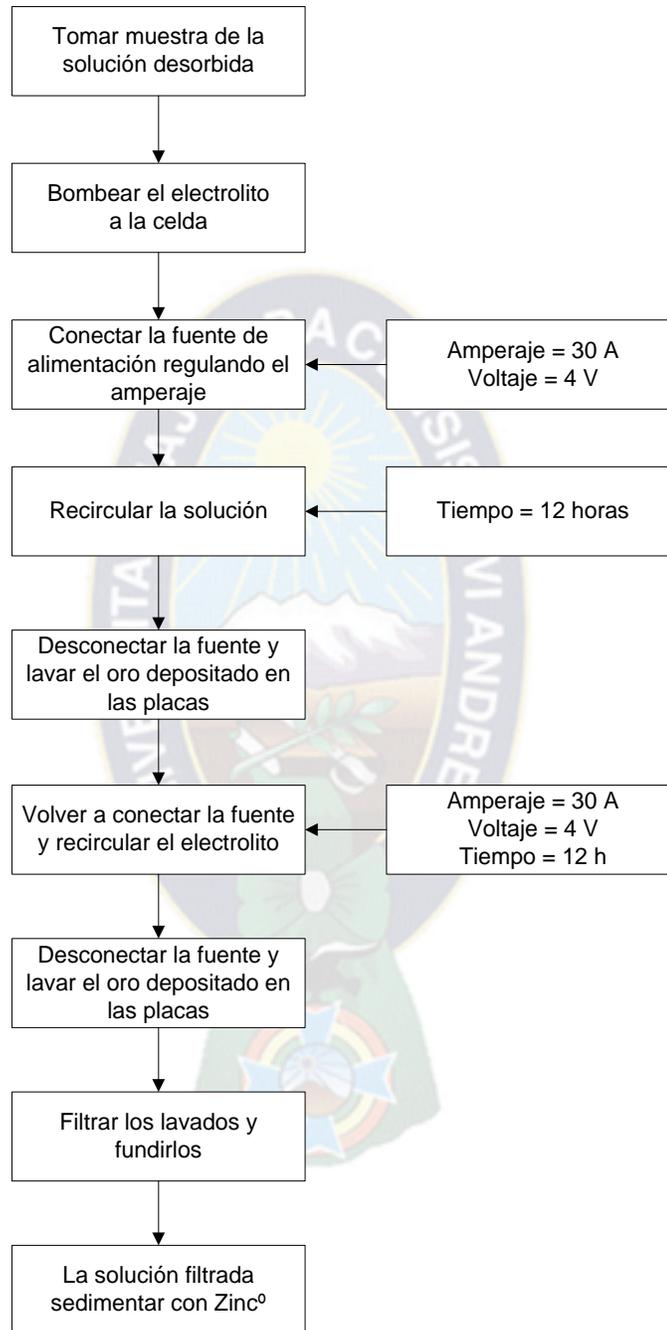
Fuente: Elaboración propia

ANEXO Nº 5. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE DESORCIÓN



Fuente: Elaboración propia

ANEXO Nº 6. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN

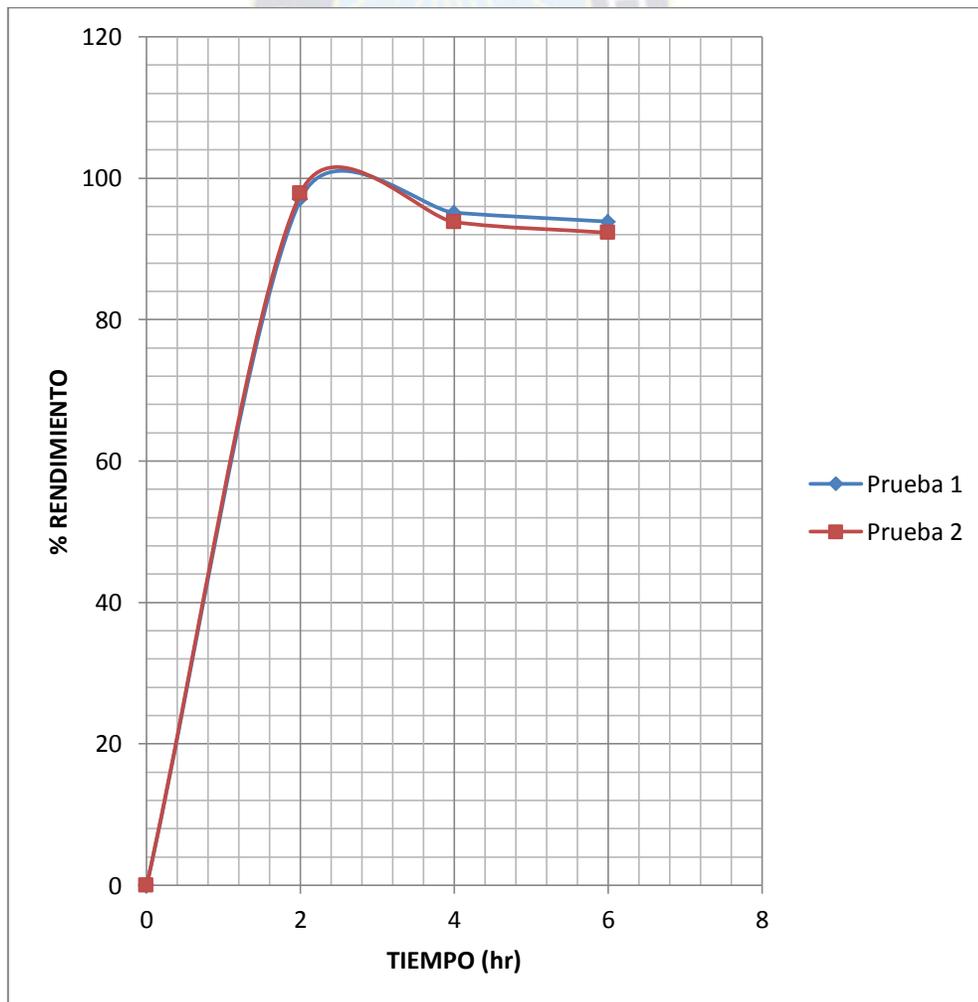


Fuente: Elaboración propia

**ANEXO Nº 7. TABLA DE DATOS DE LOS RESULTADOS
EXPERIMENTALES**

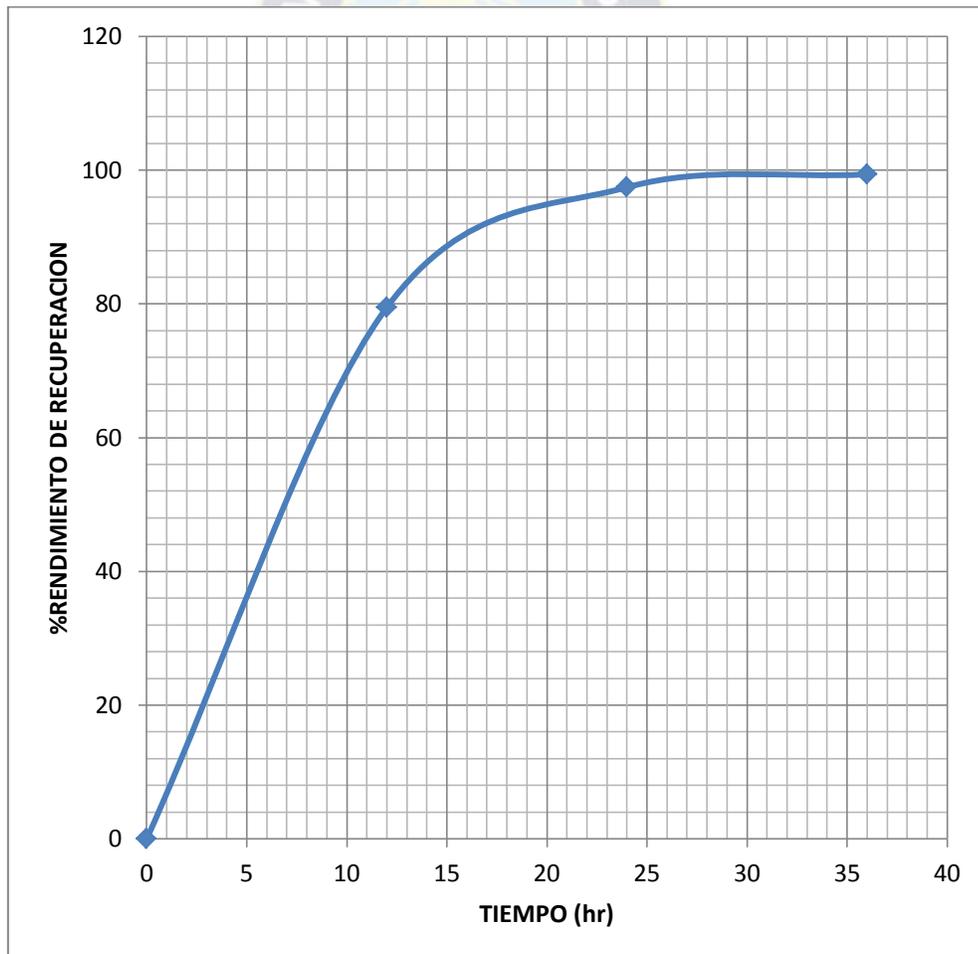
(DESORCIÓN DE ORO A PARTIR DEL CARBÓN ACTIVADO)

TIEMPO (hr)	% RENDIMIENTO	
	PRUEBA Nº 1 (TABLA N.- 5.1)	PRUEBA Nº 2 (TABLA N.- 5.2)
0	0	0
2	97,013	97,879
4	95,120	93,800
6	93,862	92,289



**ANEXO Nº 8. TABLA DE RESULTADOS DEL ORO RECUPERADO
(ORO RECUPERADO vs. %RENDIMIENTO)**

Tiempo (Hrs)	Masa de Au fino recuperado(gr)	% Rendimiento de recuperación
0	646.44	0
12	513,81	79,48
24	629,89	97,44
36	642,41	99,38



ANEXO Nº 9. ANÁLISIS DE CIANURO LIBRE

Método de determinación:

Pipetear una muestra de 2 ml

Adicionar 100 ml de agua destilada

Agregar 2 ml de yoduro de potasio y 6 gotas de amoniaco qp.

Titular con nitrato de plata 0.1N hasta que la solución presente ligera turbidez

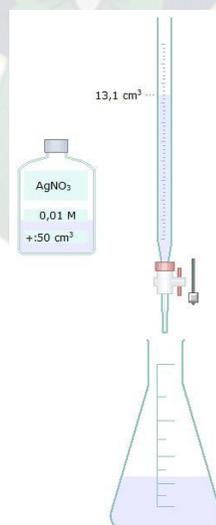
Cálculos:

$$[CNa] = V * 4.9$$

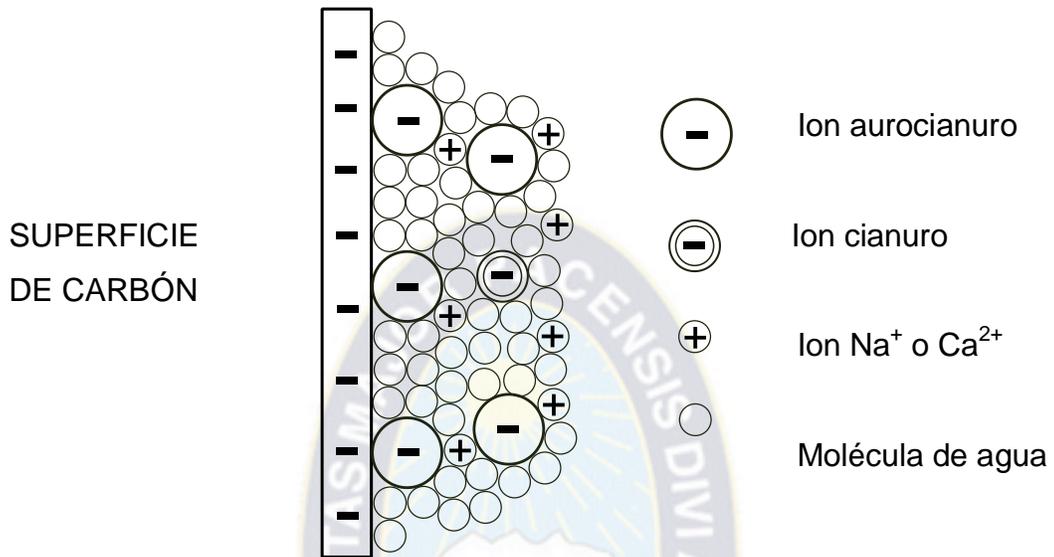
Dónde:

V = Volumen consumido de nitrato de plata

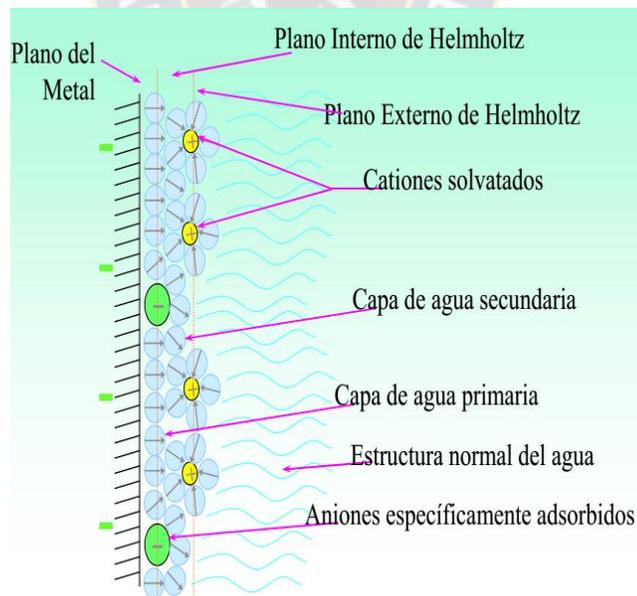
4.9 = factor de cianuro de sodio.



ANEXO Nº 10. MECANISMO DE ADSORCIÓN, LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA



Fuente: Elaboración propia



Fuente: Wolfgang Forker – Cinética Electroquímica

ANEXO Nº 11. POTENCIALES DE EQUILIBRIO DE IONES METALICOS CIANURADOS

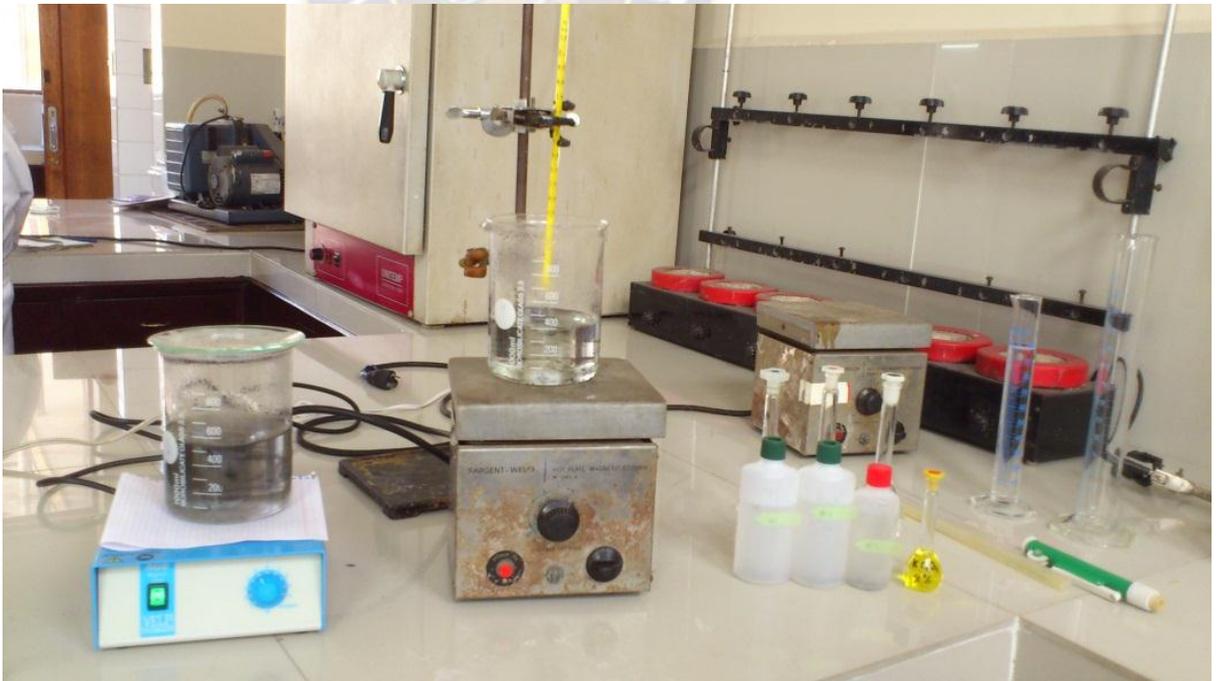
REACCIÓN	POTENCIAL (V)
$Hg(CN)_4^{-2} \rightarrow Hg$	-0.33
$Pb(CN)_4^{-2} \rightarrow Pb$	-0.38
$Ag(CN)_4^{-2} \rightarrow Ag$	-0.58
$Au(CN)_2^{-2} \rightarrow Au$	-0.63
$Cu(CN)_2^{-2} \rightarrow Cu$	-0.75
$Cu(CN)_3^{-2} \rightarrow Cu$	-0.98
$Fe(CN)_6^{-2} \rightarrow Fe$	-0.99
$Ni(CN)_4^{-2} \rightarrow Ni$	-1.07
$Zn(CN)_4^{-2} \rightarrow Zn$	-1.22

Fuente: Electro-Obtención de oro a partir de soluciones cianuradas

ANEXO Nº 12. PRUEBAS EXPERIMENTALES EN LABORATORIO



Pruebas de la desorción de oro



Toma de muestras para análisis de Oro por absorción atómica

ANEXO Nº 13. PREPARACIÓN DE DILUCIONES DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE ORO EN LA CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL DE LA FACULTAD DE TECNOLOGÍA



Preparación de diluciones de las muestras de desorción



Análisis y lectura de oro mediante Absorción Atómica

ANEXO Nº 14. BAÑO HEAVY GOLD K-22



Celda Galvánica de Oro



Celda Galvánica y accesorios

ANEXO Nº 15. ÁREA DE RECUPERACIÓN BOMBING



Área de recuperación por electrodeposición



Proceso Bombing

ANEXO Nº 16. PREMIOS DE EXPORTADORES BOLIVIANOS S.R.L.

Bolivia Exporta 2012



Mejor trayectoria Exportadora

Aduana Nacional 2011



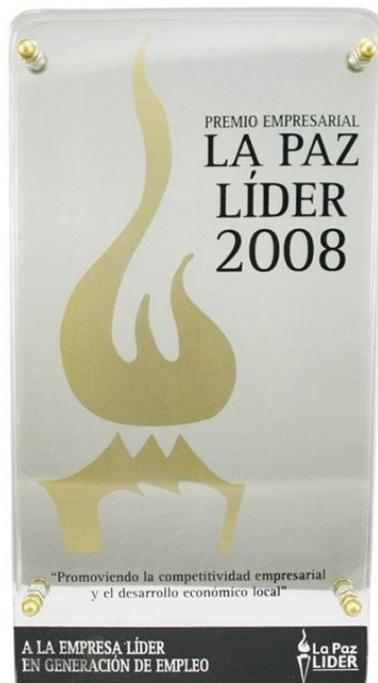
Ejemplar conducta Aduanero

Bolivia Exporta 2011



Emprendimiento con mayor exportación de bienes con Valor Agregado en la gestión 2010.

La Paz Líder 2008



Gobierno Municipal de La Paz, Líder en generación de Empleo

CANEB Excelencia Exportadora 2007



Cámara Nacional de Exportación, Mayor valor exportado en La Paz.

GMLP Emprendimiento Paceño del Año 2002



Gobierno Municipal de La Paz, Emprendimiento de La Paz del Año, Dinámica Exportación