

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA MINERA Y METALÚRGICA  
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALURGICA



**“APLICACIÓN DEL MÉTODO ÁCIDO CARO EN LA  
DESTRUCCIÓN DEL CIANURO PROVENIENTE DE  
EFLUENTES y RELAVES MINEROS”**

**INFORME DE SUFICIENCIA**

**PARA OPTAR EL TÍTULO DE PROFESIONAL DE:  
INGENIERO METALURGISTA**

**PRESENTADO POR:**

**ENRIQUE ARTURO DE LA CRUZ SOSA**

**Lima – Perú**

**2011**

## RESUMEN

El presente informe desarrolla la aplicación del método Ácido Caro en la destrucción del cianuro proveniente de los efluentes y relaves mineros de la minería aurífera, principalmente, en el tratamiento de las pulpas.

Este trabajo se ha dividido en cuatro capítulos: en el primero, se describe los objetivos específicos y su justificación; en el segundo, se realiza un estudio de la química del cianuro que incluye su clasificación y mecanismos de detoxificación, así como también, se resalta los aspectos relevantes de los otros métodos de destrucción; en el tercero, se muestra la parte experimental que se siguió como justificación de la destrucción del cianuro por el método ácido Caro, y en el cuarto capítulo, se desarrolla un marco teórico relacionado con las implicancias que se tiene, respecto al medio ambiente.

Por último, se finaliza el informe con las conclusiones respecto al tema.

## **SUMMERY**

This report analyses the application of the Caro Acid method in the destruction of cyanide which comes from the mining effluents and tailings of gold-bearing mines; mainly from the treatment of the pulps.

This work has been divided in four chapters: in the first chapter, the specific objectives, and their justification, are described; in the second chapter, a study is made concerning the chemistry of cyanide, which includes its clasification and the mechanisms of detoxification, also the relevant aspects of the other methods of destruction are emphasized; in the third chapter, the experimental aspect which proceeded as justification of the destruction of cyanide by the Caro Acid method is shown; and in the fourth chapter, a theorical framework is designed related to the implications regarding the environment.

Finally, the report ends with the conclusions regarding the topic.

## INDICE

Introducción	06
<b>CAPÍTULO I: GENERALIDADES</b>	
1.1 Objetivo	08
1.2 Justificación	08
<b>CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
2.1 Química del cianuro	11
2.1.1 Disolución del oro por el cianuro	13
2.1.2 Compuestos del cianuro	15
2.1.2.1 Cianuro libre	16
2.1.2.2 Compuestos complejos del cianuro	18
2.1.2.2.1 Compuestos cianurados simples	19
2.1.2.2.2 Compuestos cianurados débiles	20
2.1.2.2.3 Compuestos cianurados fuertes	22
2.1.2.3 Cianuro Total	24
2.1.2.4 Otros Compuestos derivados del cianuro	25
2.1.2.4.1 Cianato	25
2.1.2.4.2 Tiocianato	26
2.1.3 Mecanismo de reacción en la Detoxificación	28
2.1.3.1 Oxidación del ión cianuro	28
2.1.3.2 Degradación del cianato	34
2.1.3.3 Precipitación de los metales pesados	37
2.2 Métodos de degradación del cianuro	40
2.2.1 Degradación de Cianuro por oxidación química	42
2.2.1.1 Degradación con Peróxido de hidrógeno	44

2.2.1.2 Degradación Método INCO	45
2.2.1.3 Degradación por Ácido Caro	47
2.2.1.4 Criterios de selección del método de detoxificación y comparación en su efectividad cinética	49
2.2.1.4.1 Resultados experimentales cinéticos comparativos.	
Métodos de oxidación	52
<b>CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Preparación y utilización del Ácido Caro	57
3.1.1 Preparación del ácido Caro a nivel de Laboratorio	58
3.1.2 Preparación del ácido Caro a nivel de industrial	60
3.2 Pruebas experimentales	61
3.2.1 Pruebas en Batch	61
3.2.2 Prueba a nivel Piloto	67
<b>CAPÍTULO IV: MEDIO AMBIENTE</b>	
4.1 Importancia del cuidado del Medio Ambiente	73
4.2 Ventajas y Desventajas en el uso del método de destrucción Ácido Caro	74
4.2.1 Ventajas	74
4.2.2 Desventajas	77
4.3 Consideraciones Operativas sobre la Destrucción del cianuro	77
4.4 Impactos del cianuro sobre la salud y el ambiente	79
4.4.1 Intoxicación cianhídrica en seres humanos	80
4.4.1.1 Exposición de los Trabajadores	82
4.4.2 Toxicología e Impactos Ambientales	83
4.5 Tratamiento a la intoxicación por cianuro	84
CONCLUSIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	87
ANEXOS	

## INDICE DE FIGURAS

Figura N°	Página
2.1.1 Diagrama de predominancia $\text{CN}^-/\text{HCN}$ - Agua en función del pH.	16
2.1.2 Términos analíticos de las especies cianuradas	24
2.1.3 Proceso de detoxificación del cianuro	29
2.1.4 Diagrama de potencial Eh – pH del sistema $\text{CN}^- - \text{OCN}^- - \text{H}_2\text{O}$	30
2.1.5 Mecanismo de la hidrólisis del cianato en medio ácido y alcalino	35
2.1.6 Curvas de solubilidades de hidróxidos metálicos en función del pH	38
2.2.1 Estructura molecular del ácido peroximonosulfúrico (ácido Caro)	47
2.2.2 Comparación de los métodos de detoxificación del $\text{CN}_{\text{total}}$ para mineral en pulpa – producto total de relave	54
2.2.3 Comparación de los métodos de detoxificación de $\text{CN}_{\text{wad}}$ para mineral en pulpa – producto total de relave	55
3.1.1 Obtención del Ácido Caro a partir de sus reactivos	57
3.1.2 Preparación del Ácido Caro a escala de Laboratorio	59
3.1.3 Preparación del Ácido Caro a escala industrial	60
3.2.1 Destrucción del cianuro wad y cianuro libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.0 ml	65
3.2.2 Destrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.5 ml	66
3.2.3 Prueba piloto - Destrucción de Cianuro	71
3.2.4 Diagrama de flujo de la destrucción de cianuro a nivel piloto	72

## INDICE DE TABLAS

Tabla N°	Página
2.1.1. Constantes de formación de los cianuros metálicos más habituales.	21
2.1.2 Clasificación de los compuestos cianurados según su estabilidad en agua	23
2.1.3 Constantes de estabilidad de complejos cianurados	32
2.2.1 Principales métodos de destrucción de especies cianuradas en algunas minas peruanas	42
2.2.2 Propiedades físicas del ácido Caro	48
2.2.3 Comparación: aplicaciones métodos de oxidación	51
2.2.4 Dosificación de reactivos utilizados en la detoxificación, según el método de oxidación empleado	52
2.2.5 Resultados obtenidos de la detoxificación del $CN_{total}$ de mineral en pulpa proveniente del producto total de relave	53
2.2.6 Resultados obtenidos de la detoxificación del $CN_{wad}$ de mineral en pulpa proveniente del producto total de relave	54
2.2.7 Ventajas y Desventajas de los principales métodos de detoxificación de cianuro	56
3.2.1 Dosificaciones de ácido Caro para cada prueba batch	62
3.2.2 Eficiencia de destrucción de las especies cianuradas en cada prueba batch y de acuerdo a la dosificación de ácido Caro	63
3.2.3 Data de degradación promedio (Pruebas batch N° 3,4 y 5) del cianuro wad y cianuro libre	64
3.2.4 Constante cinética y eficiencia de destrucción del cianuro wad respecto del cianuro libre	64

3.2.5 Data de degradación promedio (Pruebas batch N° 1 y 2) del cianuro wad y cianuro libre	65
3.2.6 Constante cinética y eficiencia de destrucción del cianuro wad respecto del cianuro libre	66
3.2.7 Dosificaciones de AC y cal para pH determinado y tiempo de reacción establecido	70
3.2.8 Data degradación de cianuro en función de la dosis y tiempo de reacción	70
3.2.9 Constantes cinética para la destrucción de las especies cianuradas a nivel piloto	70
4.4.1 Interpretación de la concentración de cianuro en la sangre	80

## INTRODUCCIÓN

Existen diferentes formas de cianuro, de acuerdo a su composición y estabilidad, cada una con diferente grado de toxicidad. De estas, la forma más tóxica es el cianuro libre.

El cianuro libre en solución puede transformarse a formas menos tóxicas mediante la degradación natural, precipitación, recuperación de cianuro, adsorción sobre carbón activado y oxidación, siendo este último el más aplicado.

El presente informe tiene por finalidad presentar los resultados de destrucción del cianuro y la aplicación del método Ácido Caro, desde su preparación y uso a nivel de laboratorio así como de los pormenores que demanda su utilización a nivel de la escala industrial.

El ácido Caro, conocido como ácido peroximonosulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), es uno de los más poderosos, versátiles y no contaminantes agentes oxidantes que es utilizado

en la Minería para la destrucción del cianuro y precipitación de los metales pesados que provienen de efluentes y relaves mineros.

El ácido Caro es comúnmente preparado por la reacción entre dos oxidantes fuertes, el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico, cada uno de ellos como soluciones concentradas.

Cuando se realiza la destrucción del cianuro, mucho depende esto de las características del mineral, así como de la presencia de metales pesados, tales como el manganeso, el hierro, el arsénico y el zinc, entre otros, que pudieran estar presentes en los efluentes minerales.

A partir de la data obtenida, del análisis de las pruebas experimentales, se empezará a la optimización de los consumos de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, así como de la mejora en la dosificación del ácido Caro utilizado, lo que implica la mejora en la optimización de la cinética de destrucción del cianuro.

La aplicación de este método de oxidación avanzada no solo ayudará a destruir el cianuro total, o la presencia de iones tiocianato, sino también a precipitar los metales pesados presentes en la solución mineral.

Por tratarse de un efluente minero metalúrgico los parámetros de las aguas descargadas debe cumplir con la legislación peruana vigente D.S. N° 010-2010-MINAM.

El uso de este método garantiza la destrucción del cianuro libre, cianuro wad así como cianuro total a valores muy cercanos, o por debajo, de los límites máximos permisibles de acuerdo a lo estipulado en dicho Decreto Supremo, aspecto que se sustenta según los resultados obtenidos en las pruebas experimentales.

## **CAPÍTULO I**

### **GENERALIDADES**

#### **1.1 Objetivo**

- Aplicar el método ácido Caro para la destrucción del cianuro presente en mineral en pulpa proveniente del efluente y relave minero.
- Comprobar que el método ácido Caro permite respetar los límites máximos permisibles para la descarga del efluente líquido al medio ambiente, según lo establecido en el D.S. 010-2010 del MINAM.

#### **1.2 Justificación**

Como todo proceso industrial, la cianuración de minerales deja una serie de efluentes que contienen sustancias tóxicas las cuales, de permitírseles ser evacuadas al medio ambiente sin un tratamiento adecuado de detoxificación o destrucción, pueden contaminar a los cuerpos receptores (diferentes ecosistemas) y ser una amenaza que atente a la salud humana.

La destrucción del cianuro, debido al uso de tratamientos oxidantes, debe garantizar lo siguiente: primero que los compuestos que contienen al ión cianuro sean convertidos en otras especies que resulten ser menos tóxicas o inocuas; segundo que el tratamiento para los metales pesados resulten ser los más adecuados y que, sumado a esto, el tiempo invertido en la destrucción sea el óptimo esperado.

En el Perú, se vienen utilizando diferentes métodos de destrucción del cianuro, entre los que podemos citar a los métodos:

- ✓ Clorinación alcalina,
- ✓ Ácido Caro,
- ✓ Peróxido de hidrógeno catalizado,
- ✓ SINGLER,
- ✓ INCO, entre los más comunes.

El ácido Caro resulta ser un método de oxidación avanzado muy efectivo en el tratamiento de minerales cianurados en pulpa, principalmente, por las siguientes razones:

1. La presencia de metales pesados tales como: zinc, cobre, níquel, plata, etc., por lo general, provocan la descomposición de agentes peroxigenantes (oxidantes) tales como el peróxido de hidrógeno. A diferencia de ello, el ácido Caro es menos sensible a su descomposición.
2. El ácido Caro reacciona sustancialmente más rápido con los cianuros, respecto de otros métodos de destrucción convencional. Aspecto que le permite minimizar la inducción de los metales que pudieran lograr su descomposición.

3. No genera productos tóxicos, podemos decir, “resulta amigable” con el Medio Ambiente, así como no requiere de catalizadores, tales como el ión cúprico utilizado en otros métodos de oxidación.

De acuerdo a lo mencionado, el método ácido Caro permite garantizar la mayor destrucción del cianuro presente en un menor tiempo, así como permite minimizar consumos adicionales del mismo.

Como ejemplo de su aplicación, se cita, seguidamente, a algunas minas peruanas y extranjeras que hoy en día vienen utilizando este método de destrucción.

A nivel de Perú, se utiliza el método ácido Caro en:

Compañía de Minas Buenaventura:

- ✓ Uchucchacua: Oyón –Lima (mina de Ag, Zn, Pb)
- ✓ Antapite: Huancavelica (mina de Au, Ag, Cu)
- ✓ Orcopampa: Arequipa (mina de Au, Cu, Ag).

Esta última utiliza dos métodos: ácido Caro para el tratamiento de la pulpa y, peróxido de hidrógeno para el tratamiento del agua de relavera.

Compañía Minera San Juan.

- ✓ Cerro Tamboraque: Lima (mina de Au, Ag, Pb, Zn, Cu).

A nivel de Sudamérica, se utiliza el método ácido Caro en:

- ✓ Brasil:
  - Turmalina (mina de oro)
- ✓ Colombia:
  - Mineros S.A - Proyectos mineros, Marmato y Laye (minas de oro)
- ✓ Argentina:
  - Cerro Van Guardia (mina de Au, Ag)

## CAPITULO II

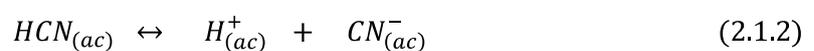
### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 Química del Cianuro

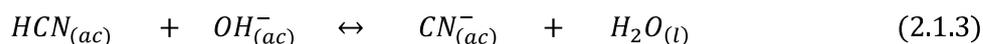
El término cianuro sirve para referenciar a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a uno de nitrógeno mediante un enlace covalente triple. La palabra cianuro tiene connotaciones negativas debido a que muchos de sus compuestos presentan propiedades sumamente tóxicas o letales, como lo demuestra su aplicación en venenos.



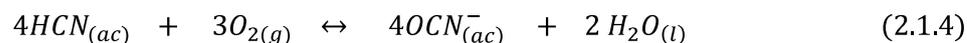
El ácido cianhídrico (HCN) es un ácido débil en soluciones acuosas que alcanza un equilibrio iónico – molecular con los iones H<sup>+</sup> y CN<sup>-</sup>, según la siguiente ecuación. A 25°C tiene como constante de acidez  $K_{HCN} = 6,2 \times 10^{-10}$



El ser un ácido débil, implica que en solución no se ioniza con facilidad, es decir, que permanece más tiempo como molécula de HCN. Esto resulta peligroso su presencia debido a su alta toxicidad en el caso de utilizársele para soluciones cianuradas a pH neutro. De la figura (2.1.1) podemos constatar que a pH neutro la presencia del ión cianuro es insignificante respecto de su molécula no disociada. Es por ello que el tratamiento de metales cianurados se realiza en soluciones alcalinas ( $\text{pH} > 7$ ) ya que al tenerse elevada concentración del ión  $\text{OH}^-_{(ac)}$ , por el principio de Le-Chatelier, el equilibrio se desplaza a la derecha formándose así iones cianuro y por consiguiente disminuyendo la presencia del HCN.



Por otra parte, se sabe que, tanto el ácido cianhídrico como el ión cianuro, en presencia de oxígeno y bajo condiciones adecuadamente oxidantes se oxidan a cianato ( $\text{OCN}^-$ ) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



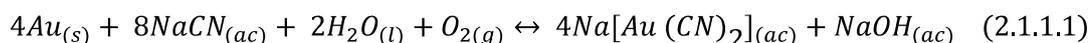
Si el objetivo que se tuviera implique lograr la mayor recuperación del oro vía cianuración (descritas en las ecuaciones (2.1.1.1), (2.1.1.2) o (2.1.1.3)), este se vería afectado si las reacciones (2.1.4) y (2.1.5) se llevarán a cabo, pues se estaría reduciendo la concentración del ión cianuro necesario para la disolución del metal. Por otro lado, si el objetivo fuera destruir el cianuro que está presente en algún tipo

de efluente minero, debido a que este resulta ser una amenaza por su elevada toxicidad, entonces la ocurrencia de estas dos reacciones serían favorables.

### 2.1.1 Disolución del oro por el cianuro

Esta parte teórica es muy importante para conocer en qué consiste la química de disolución del oro, así como saber qué especies químicas pueden estar presentes en todos estos procesos. De esta forma nos permitirá, más adelante, hacer un mejor análisis orientado al logro del objetivo del presente informe.

Según L. Elsner (1846), la reacción de disolución del oro por el cianuro ocurre según la siguiente ecuación:



Por otra parte según G. Bodlander (1896) esta disolución ocurre en un proceso de dos pasos en el que se forma peróxido de hidrógeno como compuesto intermedio:



En este caso se asume que, como producto intermedio, se forma  $H_2O_2$ . No obstante, la ecuación sumada es de nuevo la misma que propuso Elsner cincuenta años antes.

Cabe indicar que la formación del complejo diciano aurato (I) de sodio,  $Na[Au(CN)_2]$ , se ve favorecido, según estudios de F. Habashi (1966-67), para soluciones relativamente diluidas del ión cianuro, pues en dosis (concentraciones)

más altas del ión cianuro se promueven la producción del ácido cianhídrico,  $\text{HCN}_{(ac)}$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:



La ecuación anterior resulta de invertir la ecuación (2.1.2), que a 25°C tendrá una constante de equilibrio  $K = 10^{9,24}$ . Si reemplazamos la expresión de  $K_c$  y tomamos logaritmo en ambos extremos, tendremos que:

$\text{Log} ([\text{HCN}] / [\text{CN}^-]) = 9,24 - \text{pH}$ , es decir, a  $\text{pH} \leq 9,24$  se empiezan a producir pérdidas del ión cianuro por formación del HCN gaseoso. Esto responde también al principio de Le-Chatelier, pues al incrementar la concentración del cianuro de sodio,  $\text{NaCN}_{(ac)}$  el equilibrio se desplaza a la derecha.

La reacción con la plata es análoga; sin embargo, el cianuro complejo de plata,  $[\text{Ag}(\text{CN})_{2(ac)}]^-$  es más débil que el cianuro de oro,  $[\text{Au}(\text{CN})_{2(ac)}]^-$ , y para disolverla debe emplearse disoluciones de cianuros más concentrados o tiempos de contacto más largos. La necesidad de condiciones más agresivas, cuando hay presencia de plata, puede favorecer el ataque sobre otros minerales metálicos presentes en la mena. Esto permite aumentar el consumo de cianuro, a disminuir la selectividad e incrementar las concentraciones de metales en disolución.

A pesar de la relativa especificidad de la reacción oro-cianuro, hay otros metales y componentes inorgánicos que reaccionan a la vez con el cianuro y, en cierta medida, con el hidróxido que debe estar presente para mantener el cianuro en forma iónica. Las reacciones con minerales ferríferos, es decir con pirita,  $\text{FeS}_2$ , o

pirrotita,  $\text{FeS}_{1-x}$  son de gran importancia en muchos casos, ya que estos minerales figuran entre los más consumidores de cianuro de una mena de oro.

La formación del ión ferrocianuro,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ , es frecuentemente motivo de perturbación desde el punto de vista operacional y ambiental. Sin embargo, las condiciones para su formación son más limitadas. Se forma con relativa rapidez en condiciones de baja alcalinidad y escasa aireación, sobre todo si la pre-oxidación de la mena ha dado lugar a la presencia del ión ferroso. Esto se debe en parte a una caída del pH causada por la precipitación incompleta del hidróxido ferroso.

### **2.1.2 Compuestos del cianuro**

Los procesos de cianuración utilizados en la minería aurífera dejan como efluentes sólidos y líquidos a una serie de sustancias que tienen como “ligante” al ión cianuro. El cianuro presente, incluso en bajas concentraciones, puede formar compuestos metálicos estables con casi cualquier metal pesado.

Es pertinente entonces conocer cómo estos compuestos inorgánicos suelen ser clasificados. De este modo se puede facilitar su estudio, que en nuestro caso, en particular, nos interesa conocer las variedades de cianuro presentes en el agua proveniente de la solución Barren, el agua de relavera, en las pulpas así como en el relave mismo.

Los compuestos cianurados existen a temperatura estándar ( $25^\circ\text{C}$ ) en fase sólida, líquida y/o gaseosa, y bajo diferentes formas moleculares e iónicas. Estos diferentes compuestos cianurados se pueden clasificar según una terminología utilizada para designar a los compuestos que contienen al ión cianuro.

A continuación se diferenciarán los términos que describen especies químicas de aquellos que se presentan en los resultados analíticos.

### 2.1.2.1 Cianuro Libre

Es el término utilizado para describir tanto al ión cianuro ( $\text{CN}^-$ ) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier ácido cianhídrico (HCN) que se forma en la solución, es decir que la referencia "cianuro libre" responde a la mezcla de ambas especies químicas en solución acuosa.

La predominancia de estas dos especies (véase la figura 2.1.1) varía con el pH de la solución acuosa.

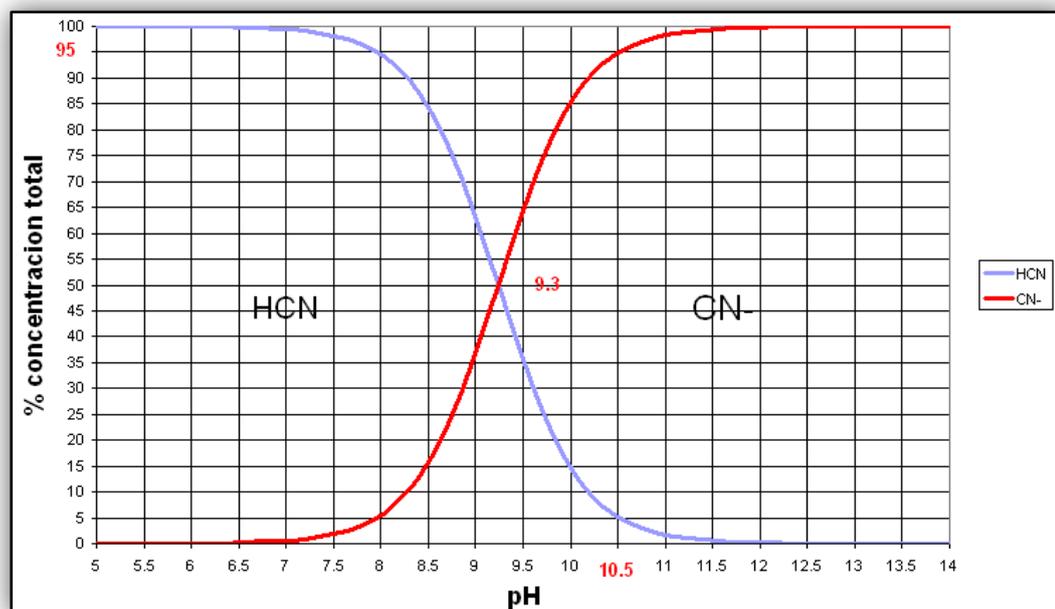


Figura Nº 2.1.1 Diagrama de predominancia  $\text{CN}^-/\text{HCN}$  - Agua en función del pH. Fuente Ing. O. Silva

Las soluciones ácidas favorecen la presencia de HCN y a valores de  $\text{pH} < 7$  casi todo el cianuro libre está presente como HCN. A  $\text{pH} = 8,4$  más del 90% del cianuro está presente como HCN, a un pH cercano a 9,3 las concentraciones de HCN y

$\text{CN}^-$  son iguales, y a un aproximado de 10,5, prácticamente el 95% del cianuro se encontrará como ión  $\text{CN}^-$  y sólo un 5% se encuentra como HCN.

El cianuro libre ocurre raramente en la naturaleza debido a su alta reactividad. La presencia de otras especies químicas tales como iones metálicos reducen la presión parcial del HCN que se encuentra en solución, puesto que reacciona con ellos. Por ejemplo, a bajas concentraciones en el ambiente el cianuro podría:

- Reaccionar con varias formas de azufre de piritas u otros constituyentes de minerales.
- Acomplejarse con trazas de iones metálicos.
- Liberarse a la atmósfera y dispersarse.
- Metabolizarse por microorganismos.
- Oxidarse a cianato y degradarse químicamente a amonio y dióxido de carbono.
- Reaccionar con materia orgánica.
- Hidrolizarse a amonio y formiato, etc., etc.

Como vemos estos ejemplos justifican la alta reactividad del ión cianuro.

Desde el punto de vista ambiental, estas dos formas de cianuro son importantes porque se les considera como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, como veremos más adelante (véase la figura 2.2.1), también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones acuosas mediante procesos naturales o artificiales.

Solo el ión  $\text{CN}^-$  forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas, razón esta por la que los procesos de cianuración deben operar a valores de pH elevados; de otra forma, su reactivo ligante  $\text{CN}^-$  se perdería por volatilización, ya que su temperatura de ebullición normal es  $T_{\text{eb}} \text{HCN} = 25,6^\circ\text{C}$  y

su presión de vapor a 25°C es  $P_v = 100\text{kPa}$ ; es por ello que se agrega cal para así retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de ácido cianhídrico en el lugar del trabajo.

Los metales de transición de la tabla periódica pueden formar complejos estables de cianuro en presencia de un exceso de iones cianuro. Dicha formación es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma, inicialmente, un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ión cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ión cianuro libre.

#### **2.1.2.2 Compuestos complejos del cianuro**

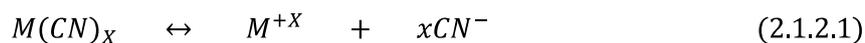
Si bien sabemos que el cianuro logra disolver al oro mediante la formación de un compuesto soluble, también este reacciona con los demás metales que por lo general están presentes con el metal valioso. Es el caso de los siguientes elementos: hierro, cobre, zinc, níquel y plata, así como también el arsénico.

Los análisis químicos de las soluciones utilizadas en los procesos y de sus efluentes residuales indican que la mayor parte del cianuro en solución está químicamente ligado a otros metales, formando sus complejos cianurados. Algunos complejos son muy estables, mientras que otros se destruyen fácilmente.

Es particularmente importante, como se mencionó en el ítem 2.1.2, poder distinguir tanto en exactitud como con precisión entre los distintos compuestos de cianuro para asegurar la elección de una metodología eficaz de detoxificación.

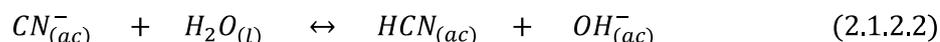
### 2.1.2.2.1 Compuestos cianurados simples (o cianuros alcalinos)

Los cianuros simples se definen como las sales de ácido cianhídrico (KCN, NaCN, Ca(CN)<sub>2</sub>, etc.), los cuales se disuelven completamente en soluciones liberando el correspondiente catión alcalino e iones cianuros, según la ecuación:



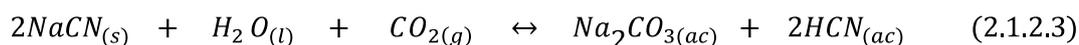
Donde: "x" representa la valencia del metal "M"

A modo de ejemplo, al disolver las briquetas de cianuro de sodio (NaCN) en agua se obtienen el catión sodio y el anión cianuro; este último se combina con el agua mediante la reacción de hidrólisis produciendo ácido cianhídrico, según:



La medida en que esta reacción se desplace a uno u otro lado depende, casi exclusivamente, del pH de la solución.

Cabe destacar que, en aire húmedo, incluso a temperatura ambiente, los cianuros alcalinos son lentamente descompuestos según la ecuación (2.1.2.3), para producir ácido cianhídrico, lo que puede dar lugar a posibles envenenamientos durante la manipulación del cianuro alcalino.



Para reducir riesgos y facilitar la manipulación, el cianuro alcalino se suele proporcionar con una pequeña cantidad de hidróxido alcalino (generalmente, cal apagada), que al ser muy ávido por el CO<sub>2</sub> le permite consumir suficiente cantidad de anhídrido minimizando de este modo la producción de HCN.

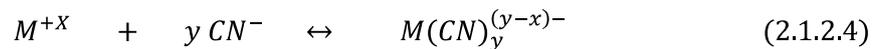
### 2.1.2.2.2 Compuestos cianurados débiles

Con frecuencia denominados “disociables en ácidos débiles” o cianuros WAD ( $CN_{wad}$ ) del inglés.

Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente, a  $pH = 4.5$ .

Como  $CN_{wad}$  se reporta no solamente al cianuro libre, sino a los cianuros que están ligados a ciertos metales, los más importantes son: cobre, níquel y zinc.

Ya que el ión cianuro es muy activo, este puede reaccionar con los cationes metálicos presentes (M) y formar una sal que, finalmente, sea estable (fuerte o poco disociable) o débilmente estable (fácilmente disociable), para ello según la siguiente ecuación:



Si “K” representa a la constante de equilibrio, entonces mientras su valor sea más elevado indicará que la reacción se desplaza a la derecha, lo que explica la estabilidad del complejo cianurado. Según Álvarez R., se plantea que si para un compuesto cianurado el  $\log K < 30$ , la especie estaría perteneciendo al  $CN_{wad}$ , en caso contrario pertenecerá al  $CN_{sad}$ .

En la tabla (2.1.1), se presenta diversas constantes de formación ( $\log K$ ) para algunos aniones complejos formados según la ecuación (2.1.2.4).

Esta clasificación es muy usada en el análisis de soluciones de los procesos de cianuración debido a que ayuda a caracterizar muy bien el comportamiento de las especies cianuradas presentes, evitando, a la vez, el proporcionar detalladamente información analítica sobre cada uno de los compuestos cianurados presentes, de esta manera simplifica así enormemente los procedimientos analíticos.

Tabla 2.1.1. Constantes de formación de los cianuros metálicos más habituales.  
Adaptado de Díaz I., Condori C.

Cianuro metálico formado	Log K a 25°C
$ZnCN^+$	5.3
$CdCN^+$	5.6
$HCN$	9.2
$Zn(CN)_2$	11.1
$Cu(CN)_2^-$	18.8
$Cu(CN)_3^{2-}$	23.5
$Cu(CN)_4^{3-}$	30.3
$Ni(CN)_4^{2-}$	31.8
$Fe(CN)_6^{4-}$	35.4
$Fe(CN)_6^{3-}$	43.5
$Co(CN)_6^{3-}$	64

De acuerdo a esta tabla, podemos ver que los  $CN_{wad}$  exhiben un grado de estabilidad muy variado, así como de tendencias para descomponerse y liberar cianuro libre. Este aspecto resulta ser observable desde el punto de vista ambiental, pues al disociarse (descomponerse) puede incrementar la concentración de cianuro libre, es por ello que este debe ser rápidamente degradado si queremos proteger el ecosistema en general. Según la norma peruana vigente, D.S. 010-2010-MINAM, señala como límite máximo permisible de  $CN_{wad}$  un valor de 0,1ppm (0,1mg/L) de efluente líquido que proviene de alguna descarga minera.

Como se mencionó anteriormente, al igual que ocurre en el caso de la formación del ácido cianhídrico, el grado en que se disocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución. Por otra parte, la velocidad a la cual los complejos se

disocian a parte de depender del pH de la solución, depende también de otros factores tales como: la concentración inicial de complejo cianurado, la temperatura del proceso así como de la intensidad de luz UV que proviene directamente del Sol o de una fuente artificial, cuyo objetivo sea justamente acelerar la disociación.

### 2.1.2.2.3 Compuestos cianurados fuertes

Otro término analítico utilizado para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (cerca de 2). Se degradan mucho más lentamente que los  $CN_{wad}$  en condiciones químicas y físicas normales. Con frecuencia son denominados “disociables en ácidos fuerte” o cianuros SAD ( $CN_{sad}$ ).

Los complejos de cianuro con oro, cobalto y hierro son fuertes y estables en solución. Esta estabilidad del complejo oro-cianuro es un factor clave en el uso del cianuro, pues permanece complejado con el cianuro hasta que las condiciones del proceso se cambian con el fin de ser recuperado. Según la tabla 2.1.1, se observa la estabilidad que tiene los complejos del hierro, cobalto y níquel, siendo los primeros los que están presentes en la mayoría de los minerales. Es así que, para la gran mayoría de las condiciones de operación en plantas de cianuración, los complejos fuertes de cianuro de hierro son los ferrocianuros,  $Fe(CN)_6^{-4}$  y los ferri cianuros  $Fe(CN)_6^{-3}$ . El ferrocianuro es la forma más usual en solución, pero rápidamente se puede oxidar a ferri cianuro.

En estos iones (al igual que en la mayoría de los complejos metal-cianuro), se aprecia el reemplazo de los ligantes de cianuro por ligantes acuosos cuando son activados por luz ultravioleta. La disociación de un complejo metálico estable, como

el ferrocianuro, parece producirse mediante un proceso secuencial, el cual concluye con una disociación completa en presencia de luz ultravioleta. Los ferri cianuros son capaces de desprender niveles tóxicos de ácido cianhídricos cuando se exponen a intensa radiación ultravioleta.

Por consiguiente, los cianuros de hierro, desde el punto de vista ambiental, requieren especial atención debido a su gran estabilidad en ausencia de luz y su tendencia a disociarse en su presencia aumentando así la cantidad de cianuro libre asociado a estos complejos.

La tabla 2.1.2 muestra una clasificación relativa de los compuestos cianurados según su facilidad o dificultad que tengan a ser disueltos en agua. Desde la parte superior a la inferior de la tabla se refleja el orden de incremento de la estabilidad del compuesto (dificultad para ser disociado).

Tabla 2.1.2 Clasificación de los compuestos cianurados según su estabilidad en agua. Adaptado de Díaz I., Condori C.

Clasificación	Compuestos cianurados
Cianuros simples fácilmente solubles	NaCN, KCN, Ca(CN) <sub>2</sub> , Hg(CN) <sub>2</sub>
Cianuros simples relativamente insolubles	Zn(CN) <sub>2</sub> , Cd(CN) <sub>2</sub> , Cu(CN) <sub>2</sub> , Ni(CN) <sub>2</sub> , AgCN
Cianuros complejos Débiles.	[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup> , [Cd(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-1</sup> , [Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>
Cianuros complejos moderadamente fuertes	[Cu(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-2</sup> , [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup> , [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
Cianuros complejos Fuertes	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-4</sup> , [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-4</sup> , [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-1</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-3</sup>

### 2.1.2.3 Cianuro Total

Se denomina así a todos los compuestos de cianuro (disueltos o no) existentes en una solución acuosa. El Cianuro Total ( $CN_{total}$ ), es un término que se emplea en los procedimientos analíticos para designar al total de los compuestos de cianuro que principalmente se encuentran como  $CN_{libre}$ ,  $CN_{wad}$  y  $CN_{sad}$ . El conocimiento de su concentración resulta clave para la toma de decisiones orientadas a mantener la seguridad así como también de su control para evitar, por ejemplo, el impacto que puede tener a nivel del medio ambiente.

Según la norma peruana vigente, D.S. 010-2010-MINAM, señala como límite máximo permisible de  $CN_{total}$  un valor de 1,0 ppm (1mg/L) de efluente líquido que proviene de alguna descarga minera.

Resulta pertinente señalar que el cianuro total real de una solución puede o no concordar con el cianuro total determinado por una técnica analítica particular. En la práctica, la cuantificación del cianuro total depende del método analítico empleado. La figura (2.1.2) resume la clasificación de los términos analíticos de las especies cianuradas utilizados en la Metalurgia.

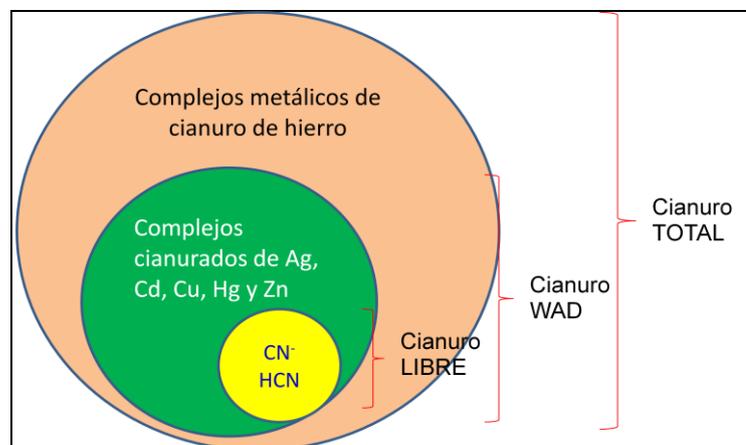


Figura Nº 2.1.2 Términos analíticos de las especies cianuradas. Elaboración propia

#### 2.1.2.4 Otros compuestos derivados del Cianuro

Son compuestos esencialmente no tóxicos que proceden de las transformaciones de los compuestos cianurados. Los más importantes son los iones: tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), cianato ( $\text{OCN}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y la presencia de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

##### 2.1.2.4.1 Cianato ( $\text{OCN}^-$ )

El cianato es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro y el oxígeno (catalizado por la presencia del ión cúprico), o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito.

El cianato es química y biológicamente degradable, siendo los subproductos el ión amonio y el carbonato.

El cianato puede hidrolizarse para producir ión amonio, según la siguiente ecuación:



Como vemos, en esta ecuación en medio ácido se logra descomponer el cianato para generar iones amonio; sin embargo, resulta ser estable en condiciones básicas.

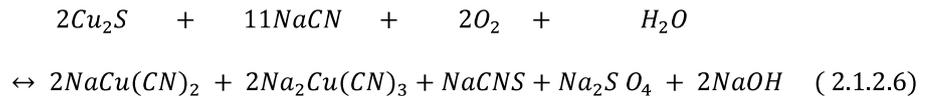
El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato ( $\text{NCO}^-$ ), que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos.

A temperatura ambiente, el cianato y el tiocianato,  $\text{SCN}^-$ , reaccionan lentamente con el agua para formar amoníaco, ión formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), y/o ión carbonato.

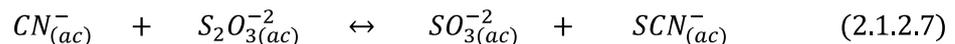
#### 2.1.2.4.2 Tiocianato (SCN<sup>-</sup>)

El ión tiocianato resulta ser menos tóxico que el cianuro y más estable que los cianatos y el ión cianuro en solución. Su baja toxicidad para la vida acuática permite que actualmente no sea restringido por las normas ambientales; pero puede llegar a biodegradarse en medios alcalinos y generar cianuro.

Su presencia en efluentes resulta de la reacción del cianuro con iones sulfuros desprendidos de los sulfuros metálicos durante la lixiviación. En modo particular, su formación durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita (Cu<sub>2</sub>S) puede describirse según la siguiente ecuación:



Tanto los sulfuros de hierro como otros minerales sulfurados, como vemos, son capaces de generar tiocianato en las disoluciones de cianuro. En general, todos los minerales sulfurados, excepto el sulfuro de plomo, tienen esta posibilidad. El requisito de su formación implicará entonces la formación de compuestos que contengan átomos de azufre inestables en disolución, tales como los poli sulfuros y los tiosulfatos,  $\text{S}_2\text{O}_3(\text{ac})^{-2}$  por ejemplo. A continuación se plantea su formación a partir del tiosulfatos, según la siguiente ecuación:



Un método que permite minimizar la formación de tiocianato es el de favorecer la oxidación completa de los sulfuros,  $\text{S}^{-2}$ , a sulfatos,  $\text{SO}_4^{-2}$ , lo que puede realizarse en

cierta medida por la adición de una sal de plomo juntamente con una vigorosa aireación.

A parte de ser más estables que los cianatos también son más resistentes a la foto descomposición. A nivel biológico, puede degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiocyanoxidans*, que los oxida formando amoníaco y sulfato.

A nivel químico, en ciertos casos, el tiocianato es más fácilmente oxidable que el cianuro, por lo que su eliminación del cianuro en efluentes con tiocianato supone un mayor consumo de oxidante y encarece el costo de tratamiento. La utilización de ozono o cloro permite que el tiocianato se oxide totalmente. En tanto que los agentes oxidantes con potenciales redox, más bajos normalmente, oxidan solo una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y la dosificación; sin embargo, si la solución se va a tratar con cloro para la eliminación del cianuro, existe la probabilidad de formación de cloruro de cianógeno,  $CNCl_{(g)}$ , el cual es extremadamente tóxico y de muy baja solubilidad en agua.

Finalmente, es pertinente saber que las condiciones para la formación de tiocianato y ferrocianuro a partir de minerales sulfurados de hierro son en cierta medida mutuamente restrictivas, puesto que las condiciones escogidas para minimizar a uno de ellos pueden promover la formación del otro. Esto tiene especial importancia desde el punto de vista de la depuración del agua residual, pues como ya se planteó, el tiocianato crea una demanda de oxidante. Este aspecto lo veremos más adelante cuando analicemos los oxidantes a ser utilizados para la degradación forzada del cianuro y sus correspondientes derivados.

### 2.1.3 Mecanismos de reacción en la detoxificación

La detoxificación de las especies cianuradas implica el conocimiento de los diversos mecanismos de reacción química (principalmente de oxidación – reducción) que se llevarán a cabo durante el tratamiento de los efluentes, de tal modo que se pueda lograr con ellos su degradación y/o destrucción.

Entre los principales mecanismos, se analizarán los relacionados a las degradaciones de los iones cianuro y cianato, así como los relacionados a la precipitación de los metales pesados.

#### 2.1.3.1 Oxidación del ión cianuro

El ión cianuro por sí solo es termodinámicamente inestable en agua, se oxida naturalmente en presencia de aire y luz solar en especies menos tóxicas.

A nivel de plantas de cianuración, el mecanismo de detoxificación de este ión puede ser comparado a la oxidación natural del cianuro en los suelos, que permite la formación del ión cianato, por ejemplo.



Una vez oxidado el ión cianuro, se podrán desarrollar otras reacciones que permitan finalmente convertirlo en dióxido de carbono y nitrógeno gaseoso (véase figura 2.1.3). De este modo, se estaría detoxificando al cianuro ya sea mediante su degradación (producción de especies menos tóxicas) o su destrucción, garantizándose esta última, mediante la formación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, por ejemplo. Es necesario precisar que las posteriores oxidaciones para que puedan producir nitrógeno y dióxido de carbono únicamente lo podrán lograr con el uso de ciertos oxidantes o mediante un tratamiento biológico.

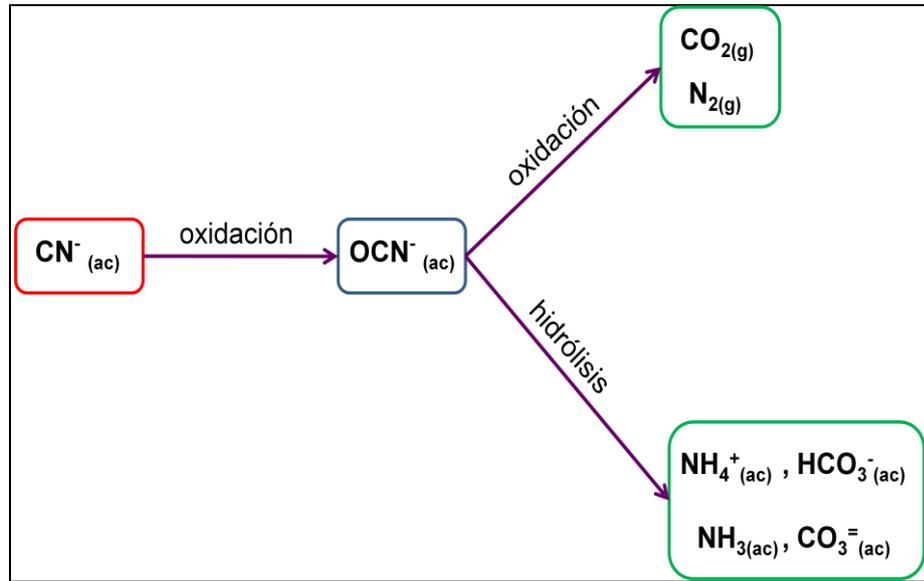


Figura Nº 2.1.3 Proceso de detoxificación del cianuro. Elaboración propia

La oxidación del cianuro y, por lo tanto, la formación del cianato es una reacción termodinámicamente favorable, pues tiene una energía de Gibbs estándar de valor  $\Delta G^\circ = -269 \text{ kJ/mol}$ , así como de un potencial de oxidación  $\epsilon^0_{th} = +0,169 \text{ v}$ .

En la figura 2.1.4 para una concentración de  $\text{CN}^-$  igual a  $0,001 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ , se observa que el ión cianato es la especie predominante dentro del dominio de estabilidad del agua; sin embargo, contrariamente a las expectativas termodinámicas, la reacción de oxidación  $\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$  avanza muy lentamente en la dirección de la formación de cianato como resultado de un impedimento cinético.

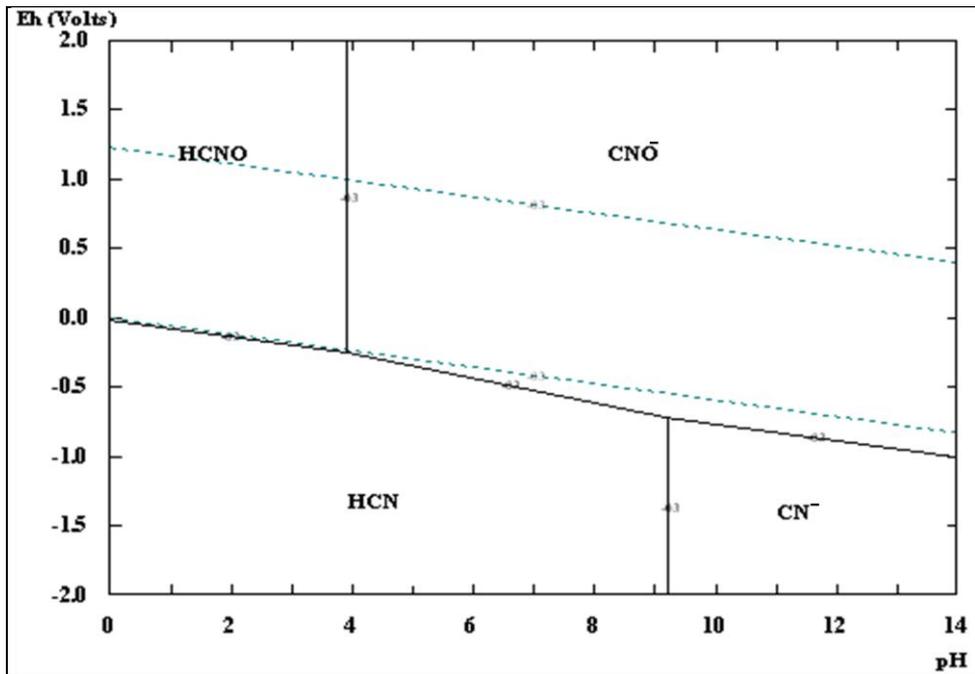


Fig.Nº 2.1.4 Diagrama Eh – pH del sistema  $\text{CN}^- - \text{OCN}^- - \text{H}_2\text{O}$ . Fuente Ing. O. Silva

En consecuencia, la oxidación del cianuro en presencia de oxígeno solo puede ocurrir, si el impedimento cinético (velocidad de reacción lenta) puede ser vencido. La naturaleza ha resuelto este problema suministrando un catalizador en forma de sitios activos en la formación de grandes superficies minerales, tales como las arcillas y los feldespatos, o en sitios de la superficie activa para el caso de carbono orgánico. Sin embargo, esta oxidación también procede lentamente como resultado del número limitado de esos sitios catalíticos naturales. En respuesta a la superación de esa necesidad, el objetivo de los químicos involucrados en el desarrollo de la detoxificación del proceso de cianuro ha sido encontrar qué oxidantes fuertes permiten operar eficientemente y sin un catalizador, además de realizar la elaboración de catalizadores que permitan incrementar, significativamente, el rendimiento en comparación con el modelo natural.

Una serie de oxidantes fuertes ha demostrado la oxidación del ión cianuro de manera eficiente sin la presencia de un catalizador en una reacción directa o vía de

un producto intermedio para la formación de cianato. Los oxidantes más destacados son, por ejemplo, el hipoclorito, el ácido Caro y el ozono. En presencia de un catalizador, también existen otros oxidantes, tales como el peróxido de hidrógeno, la combinación de SO<sub>2</sub> / aire, así como los permanganatos y cromatos de sodio o potasio que han demostrado efectividad cuando se les combina con iones Cu<sup>+2</sup> como catalizador. La vía exacta del catalizador de cobre no es conocido aún en detalle.

Los mencionados oxidantes también son capaces de destruir compuestos cianurados en complejos metálicos de cianuro. Sin embargo, los oxidantes solo reaccionan con el cianuro libre, los cuales están disponibles vía la disociación de los complejos metálicos de cianuro.

Los metales cianurados presentan una alta estabilidad, aspecto que se ilustra en sus constantes de estabilidad (K), las mismas que tienen la razón de equilibrio entre los iones disociados y los componentes complejos según:

$$K = \frac{[M^{+x}] [CN^{-}]^{+y}}{[M(CN)_y^{(y-x)-}]}$$

Como resultado de la alta estabilidad del complejo, la concentración en el equilibrio del cianuro libre es bastante baja como se muestra en la tabla 2.1.3

Como la oxidación del cianuro requiere la presencia del cianuro libre, la concentración de cianuro libre disponible, como resultado de la estabilidad del complejo, así como la cinética de disociación para restablecer el equilibrio del complejo, desempeña un papel principal en la eficiencia de la detoxificación de los metales complejos de cianuro.

En presencia de un oxidante adecuado, la baja concentración de cianuro libre es rápidamente oxidada. Si la cinética de disociación de los complejos de coordinación cianurados se reestablece inmediatamente la concentración de cianuro libre

eliminado. La rápida oxidación de cianuro procede hasta que todo el cianuro ha sido removido desde los iones metálicos y destruidos por la oxidación. Sin embargo, algunos complejos metálicos de cianuro presentan una disociación cinética lenta como resultado del enlace entre el catión metálico y los iones cianuro. En consecuencia, el equilibrio de la concentración de cianuro libre es solo reestablecida lentamente liderando la baja cinética de detoxificación.

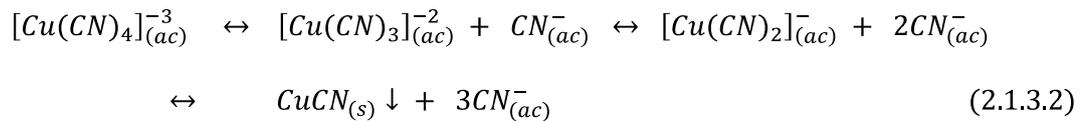
Tabla 2.1.3 Constantes de estabilidad de complejos cianurados.  
Adaptado de Díaz I., Condori C.

Algunos complejo de coordinación	Constante de estabilidad (K)	[CN <sup>-</sup> ] Para diferentes concentraciones del ión complejo cianurado	
		10 ppm	100 ppm
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10 <sup>20</sup>	5x10 <sup>-4</sup>	1,1x10 <sup>-3</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	10 <sup>35,4</sup>	0,4	0,55
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	10 <sup>30,2</sup>	0,017	0,026
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	10 <sup>23,1</sup>	0,43	0,69
[Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	10 <sup>21,7</sup>	0,033	0,058
[Cu(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10 <sup>16,3</sup>	0,010	0,022
[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	10 <sup>19,6</sup>	2,16	3,42

La velocidad de detoxificación del ión complejo CN<sup>-</sup> es proporcional a la velocidad de disociación del mismo para reestablecer el equilibrio, por otro lado, los complejos de zinc, cadmio y cobre con muestran una rápida velocidad de disociación que les permita ser detoxificados. Los complejos de cianuro de hierro y níquel, presentan una baja disociación cinética, requiriendo largos tiempo de detoxificación para

lograr una efectiva remoción de cianuro. Especialmente, en el caso de los ferrocianuros, la detoxificación es demasiado lenta para ser eficaz durante un tiempo razonable de retención. Como resultado la detoxificación de cianuro por oxidación química de  $\text{CN}^-$  a  $\text{OCN}^-$  solo es efectiva para los  $\text{CN}_{\text{wad}}$  que incluyen los complejos de zinc, cadmio y cobre. Los ferrocianuros no son oxidados mientras que los complejos cianurados de níquel reaccionan muy lentamente, algunas veces evitando la eliminación completa de los  $\text{CN}_{\text{wad}}$ , grupo al cual también pertenece el complejo de cianuro de níquel.

Cuando la detoxificación no es completa, se forman los compuestos de cianuro metálicos con el menor número de iones cianuro. Este compuesto siempre es la sal de cianuro metálico como se demuestra en la siguiente secuencia de reacciones:



Para la detoxificación de las sales de cianuro metálicos, el mismo enfoque es válido para los complejos de cianuros metálicos. Ya que solamente los cianuros libres son oxidados, la pequeña cantidad disuelta como iones de cianuro libre reaccionan con el oxidante. En consecuencia, la velocidad de detoxificación depende de la cinética de disolución de las sales de cianuro metálicas para reestablecer la disolución del equilibrio.

En contraste a los complejos de cianuro metálicos, los cuales usualmente ocurren en solución, las sales de cianuro metálicos son sólidos y son mezclados con los sólidos de las colas después de su formación. La concentración de cianuro libre en la solución va aproximándose, lentamente, a valores de equilibrio.

Por consiguiente, la detoxificación de sales de cianuro metálicos procede a una velocidad muy baja y pueden “sobrevivir” al proceso típico de detoxificación. Por lo

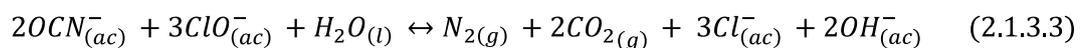
tanto, es aconsejable controlar las condiciones del proceso de detoxificación para que las sales de cianuro metálicos precipiten.

De las investigaciones relacionadas a la oxidación de cianuro se hace evidente que el oxidante siempre reacciona con el ión cianuro y no con el cianuro de hidrógeno disuelto. Por consiguiente, los valores de pH a ser considerados para la detoxificación de cianuro deben estar en un rango tal que, principalmente, los iones cianuro estén presentes como resultado del equilibrio de la hidrólisis del cianuro. La detoxificación de cianuro, generalmente, se realiza a pH alcalino entre 9 y 10. Por otra parte, la velocidad de oxidación del cianuro muestra los valores más altos en este rango de pH, los valores exactos de pH dependen de la naturaleza del oxidante seleccionado. Como efecto secundario, el pH alcalino también impide la eliminación de cianuro por volatilización; por consiguiente, se debe realizar algún método de oxidación química.

### 2.1.3.1 Degradación del Cianato

Después de una detoxificación satisfactoria, el cianuro es oxidado a cianato. Sin embargo, el cianato no es el producto final de la detoxificación de cianuro. El cianato reacciona también por oxidación directa con el oxidante usado en la cianuración o por hidrólisis intermedia.

Algunos de los oxidantes usados en la detoxificación de cianuro, como los hipocloritos u ozono son aptos para oxidar el cianato a nitrógeno y dióxido de carbono.

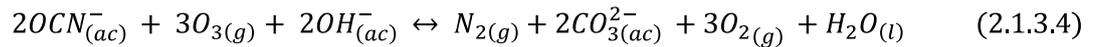


La oxidación de cianato con hipoclorito es muy lenta en la región fuertemente alcalina (pH: 10 - 12), a cuyo pH la detoxificación se lleva a cabo. Sin embargo,

cuando el pH disminuye a menos de 10 (pH: 8,5 - 9), la reacción puede completarse en el lapso de una hora. Según la reacción, es evidente que una disminución en los valores de pH la oxidación de cianato libera iones hidroxilos, que constituyen uno de los productos de la reacción.

La degradación de cianato se completa por la hidrólisis del cianato, que para llegar a ser efectivo tiene que estar a un pH < 9.

Cabe señalar que la dependencia del pH en la oxidación del ión cianato es inversa para la detoxificación con ozono. Un incremento del pH favorece la oxidación de cianato y acelera la reacción.



El pH de la solución tiene una ligera influencia en el desarrollo de la reacción. El mecanismo de las reacciones de la hidrólisis en medio ácido y alcalino se observan en la figura 2.1.5

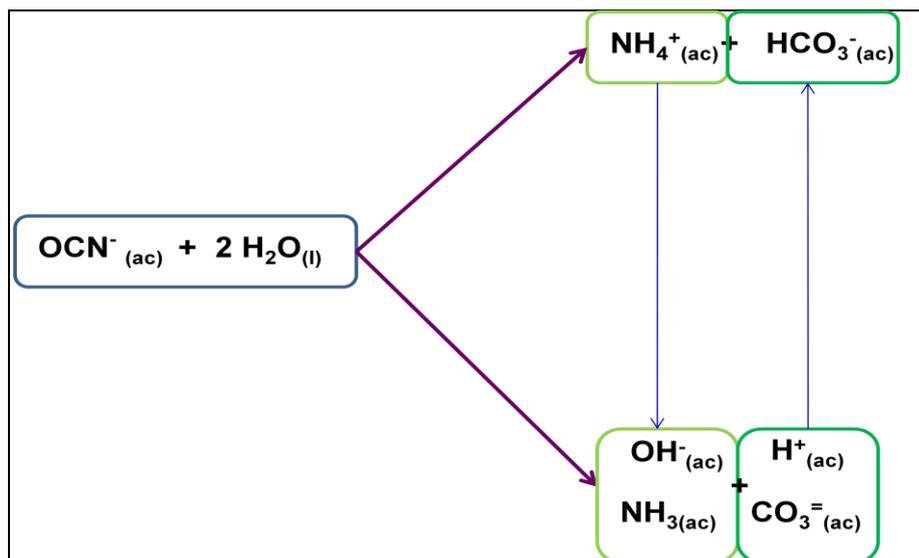


Figura Nº 2.1.5 Mecanismo de la hidrólisis del cianato en medio ácido y alcalino. Elaboración propia.

A partir de la evaluación de la velocidad de reacción, Resnick ha determinado la velocidad de la hidrólisis del cianato:

$$\frac{d[OCN^-]}{dt} = k [OCN^-][H^+]^n$$

El proceso de hidrólisis es rápido, entonces al haber mayor concentración de iones  $H^+$  el valor del pH es bajo.

Si asumimos constante el valor del pH para la hidrólisis del cianato, la concentración del cianato en el efluente decrece como resultado de la hidrólisis del mismo, según:

$$[OCN^-] = [OCN^-]_0 e^{-kt(10^{-pH})^n}$$

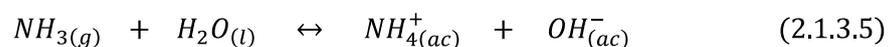
Donde:  $[OCN^-]_0$  = concentración inicial del ión cianato

La constante de velocidad k ha sido determinado como  $1,8 \text{ min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $n = 0,5$ .

En consecuencia, la concentración del ión cianato  $[OCN^-]$  disminuye según la función exponencial desde su concentración inicial  $[OCN^-]_0$ .

La hidrólisis del cianato es extremadamente lenta en el rango de pH de 10 a 11 de detoxificación. Cuando se aproxima a pH neutro, la hidrólisis del cianato es acelerada lo suficientemente para lograr su completa remoción en el lapso de algunos días. Esta velocidad de descomposición es lo suficiente para eliminar el cianato de la solución presente en una poza, por ejemplo.

La hidrólisis del cianato produce amoníaco o ión amonio dependiendo del pH, pero puede coexistir el equilibrio amoníaco/amonio a  $pK_a = 9,25$



Consecuentemente el desplazamiento de amoníaco al lado no tóxico se realiza a pH neutro, alcanzando componentes no tóxicos originados de la descarga de la solución detoxificada proveniente de las minas de oro.

El ión amonio producido como resultado de la detoxificación es usado, adicionalmente, en plantas como fuente de nitrógeno y convertido a nitrato o nitrógeno en ciclos nitrificantes. Este paso completa la oxidación de cianuro para alcanzar los mismos productos finales: nitrógeno y dióxido de carbono, tanto con oxidación directa o por oxidación a cianato seguido por la hidrólisis intermedia y la nitrificación del amoníaco producido.

### **2.1.3.3 Precipitación de los Metales Pesados**

El método usado más común para quitar los iones solubles del metal es precipitando el ión como hidróxido metálico y variando para ello el pH de la solución. Elevando el pH de la solución con un material alcalino, tal como cal o hidróxido del sodio, los compuestos metálicos se convierten en insolubles y son precipitados en la solución. La detoxificación cianurada, usualmente, se realiza con valores de pH superiores a 9,0, ya que en este rango prevalecen los metales en forma de hidróxidos insolubles. Consecuentemente, los cationes metálicos son liberados de los complejos cianurados e inmediatamente se precipitan formando los hidróxidos metálicos.

En la siguiente figura, se muestra las solubilidades de los hidróxidos metálicos en relación con el pH.

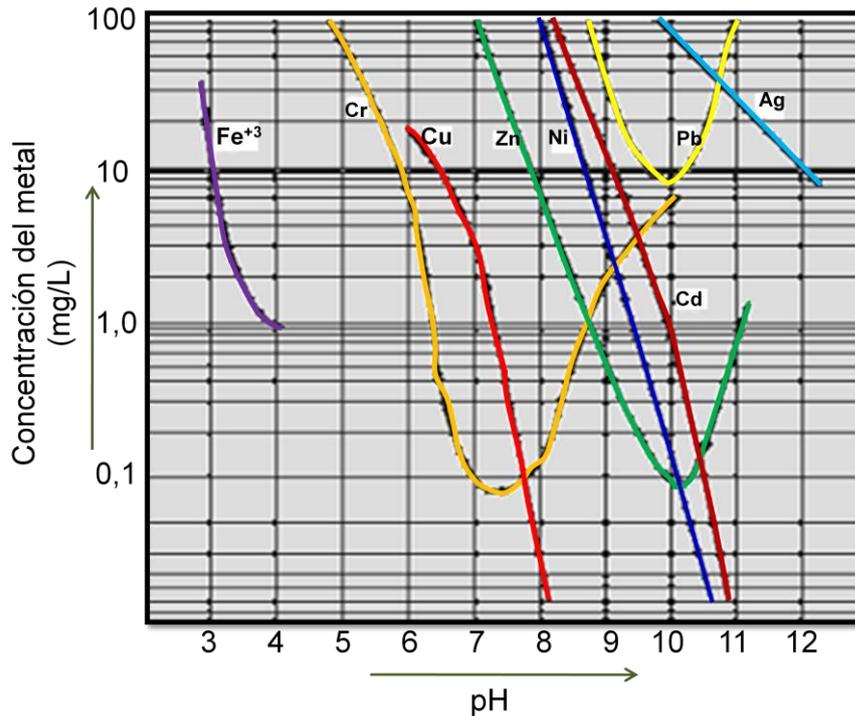


Figura N° 2.1.6 Curvas de solubilidades de hidróxidos metálicos en función del pH.  
 Extraído de [www.acs.com.mx/equipos/precipitacion\\_de\\_hidroxidos\\_metalicos.htm](http://www.acs.com.mx/equipos/precipitacion_de_hidroxidos_metalicos.htm)

De la información proporcionada en esta página web, se detallan a modo de ejemplo, que: a un pH de 6.0, el cobre (Cu) tiene una solubilidad de 20 mg/l mientras que a un pH de 8.0 la solubilidad es 0.05 mg/l. En la siguiente tabla se indica el pH aproximado en la cual estos metales pueden ser precipitados.

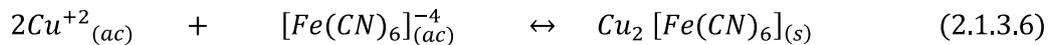
Tabla N° 2.1.4 Valores aproximados de pH para la precipitación de determinados metales

Metal	pH
Fe (férrico)	6 – 7
Fe (ferroso)	8 – 9
Cu	9.5
Zn	10
Pb	9.5 – 10
Ni	10.5 – 11
Mn	11

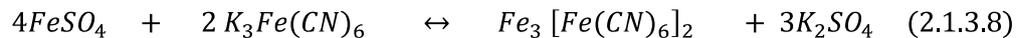
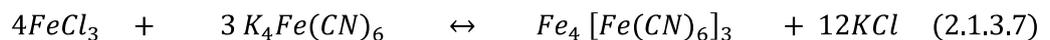
Varios metales, tales como cromo y zinc, son anfóteros, o sea, que son solubles en las condiciones alcalinas y ácidas. El cromo alcanza su menor solubilidad teórica de

0.08 mg/l a un pH de 7.5. Si el cromo y el níquel están presentes en una misma solución, debe ser elegido un mismo valor de pH que precipite ambos iones. Es común utilizar un pH de 9.0 - 9.5 para precipitar ambos metales.

Para el caso del ferrocianuro, el cual es muy estable y no se destruye en el proceso de oxidación del cianuro; este debe ser removido del efluente mediante su precipitación, que es más efectivo. Ya que el complejo es extremadamente estable y no puede ser precipitado como hidróxido; sin embargo, como sal unido a otro metal resulta ser insoluble en varios intervalos de pH. En este caso se trata del complejo ferrocianuro cúprico que se forma cuando el ión cobre está ionizado en la solución. El cobre es añadido a estos procesos como un catalizador redox cuando el cianuro remanente no pueda mantenerlo en solución. Los complejos de cianuro de hierro precipitarán de acuerdo a la siguiente ecuación química:



Los procesos de eliminación también se han basado en la precipitación del azul prusiano (ferrocianuro férrico) o el azul de Turnbull (ferri cianuro ferroso), según:



La formación de precipitados insolubles de cuproferrocianuro es parte integral del proceso de eliminación del ferrocianuro, tanto en el proceso INCO SO<sub>2</sub> /aire como en el de peróxido de hidrógeno. La precipitación de complejos dobles insolubles de hierro contribuye a la eliminación del ferrocianuro de las aguas subterráneas. En comparación con los complejos de cianuro de hierro, los complejos de cianuro de cobre muestran una menor tendencia a precipitar en presencia de cationes como el hierro, el cobre o el zinc; pero son estables en presencia de otros metales, por lo

que se encuentra con frecuencia en las canchas de relave y las aguas subterráneas.

## **2.2 Métodos de degradación del cianuro**

Los metales pesados y el agua contaminada con cianuro que escapa de un embalse de almacenamiento, pueden ser suficientes para matar peces y otras formas de vida acuática, así como hacer que el suelo se vuelva altamente tóxico. Es por ello, que el principal objetivo en una campaña de degradación de cianuro en efluentes industriales es disminuir la concentración de cianuro libre a niveles asimilables para los seres vivos. Para ello, se han empleado varios métodos que en general se pueden clasificar en:

- Degradación natural
- Degradación por recuperación del cianuro
- Degradación por precipitación.
- Degradación por conversión a formas menos tóxicas.
- Degradación por oxidación química

Para definir un proceso de tratamiento es necesario conocer las características físico-químicas de la solución a tratar, principalmente conocer aquellos compuestos cianurados que pudieran encontrarse. Según Ponce y Cáceres, es necesario tener en cuenta las siguientes variables:

- Tipo de yacimiento
- Mineralogía del mineral
- Naturaleza de la ganga
- Respuesta del mineral a las pruebas del laboratorio, y a las condiciones locales y económicas.

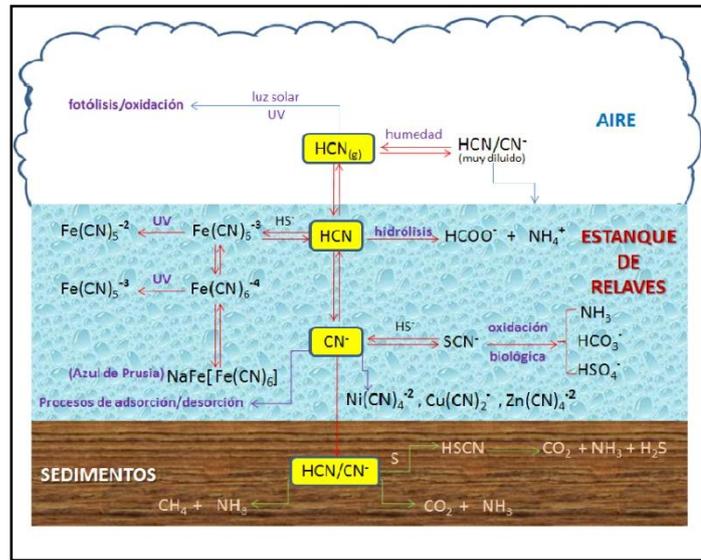


Figura Nº 2.1.6 Curvas de solubilidades de hidróxidos metálicos en función del pH.  
Adaptado de Fernández. p.

Además se agrega que, generalmente, en el tratamiento de los minerales sulfurados los efluentes líquidos de cianuración, trabajados a  $\text{pH} > 10$ , presentan los siguientes iones en solución:  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{+3}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ,  $\text{S}_3\text{O}_5^{-2}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{As}^{+3}$  y otras especies de acuerdo a la mineralogía que presente el mineral aurífero tales como los complejos cianurados de zinc, cobre y hierro, principalmente.

Para el manejo de estos efluentes, se detallarán a continuación aquellos que se vienen utilizando en las minas peruanas. De esta manera podremos ver, finalmente, las ventajas que tiene el método de destrucción con ácido Caro, en comparación de los otros métodos de oxidación.

### 2.2.1 Degradación de cianuro por oxidación química

A nivel de nuestro país, se vienen utilizando diversos métodos de tratamiento para la detoxificación de los efluentes cianurados, algunos de los cuales no requieren la participación de algún agente químico, sino que de manera natural, se garantiza la degradación por la presencia constante de suficiente radiación ultravioleta; es el caso, por ejemplo, de la Cia. Minera Poderosa. A sí mismo la degradación del cianuro por métodos oxidativos se realiza según los siguientes métodos:

- Ácido Caro ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ),
- Peróxido catalizado con sales de cobre o de hierro ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{+2} / \text{Fe}^{+2}$ ),
- Método SINGLER ( $\text{H}_2\text{O}_2$  con  $\text{ClO}^-$ ) y del
- Método INCO ( $\text{SO}_2$  con aire) como los más comunes.

A continuación, en la siguiente tabla, se describen los principales métodos de destrucción que se vienen utilizando en algunas minas que extraen oro y/o plata.

Tabla N° 2.2.1 Principales métodos de destrucción de especies cianuradas en algunas minas peruanas.

MÉTODOS DE DESTRUCCIÓN	MINA
Degradación Natural	Compañía Minera Poderosa
Ósmosis inversa con cloro	Minera Yanacocha
Peróxido de hidrógeno con sulfato ferroso (azul de Prusia)	Marsa
Peróxido de hidrógeno	Antamina Compañía Minera Ares Chancadora Centauro, Minera IRL
INCO con meta bisulfito	Alto Chicama y Pierina. Grupo Barrick
Peróxido de hidrógeno con sulfato de cobre	Arasi, Aruntani y Anabi. Grupo BIH La Pampa Tantahuatay. Newmont-Buenaventura
Ácido Caro (minerales en pulpa) y Peróxido de Hidrógeno (solución líquida).	Antapite Tamboraque Uchucchacua Orcopampa

Fuente: Elaboración propia

Se estima que para el año 2012 la compañía minera Volcán estará poniendo en marcha su planta de detoxificación que utilizará el método ácido Caro.

Dependiendo del tipo de mezcla cianurada que se pretenda tratar, es decir, si proviene de la solución líquida (bajo contenido de sólidos) o de la pulpa (alto contenido de sólidos) el tratamiento que se le deba dar a cada una de estas es, por lo general, distinto. El  $CN_{libre}$  y algunos  $CN_{wad}$  son destruidos con Peróxido de hidrógeno catalizado; sin embargo, para los cianuros que son muy complejos se requiere procesos de oxidación avanzados tales como el  $H_2O_2$  con luz UV. Si el mineral en pulpa contiene altas concentraciones de metales pesados como los provenientes de los relaves de oro, el ácido Caro es más efectivo. Esto último lo justificaremos en la parte experimental.

A continuación, se describe los métodos comúnmente utilizados para el tratamiento de estos tipos de efluentes.

Para el tratamiento de las aguas cianuradas de bajo porcentaje de sólidos, para este tipo de mezclas resulta más conveniente, utilizar los siguientes métodos de destrucción: peróxido de hidrógeno solo, peróxido con hipoclorito o peróxido con sales de cobre, principalmente, debido a su menor costo.

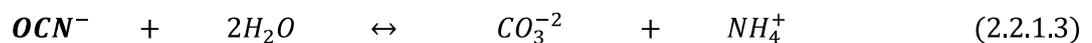
Para el tratamiento de minerales en pulpa que contienen un porcentaje de sólidos normalmente entre los 40 a 50% por ejemplo, provenientes de los efluentes de relave (pulpa y solución líquida de las etapas antes y después del Merrill Crowe), es necesario un método de oxidación más severo y eficaz. Ya que si se utiliza los métodos anteriores, la desventaja que se tendría recae en el alto consumo de

oxidante y poca eficacia de la destrucción pues debido a que las pulpas al contener metales cianurados de baja disociación o que resultan ser insolubles, estos promueven la descomposición del oxidante (caso del  $H_2O_2$ ) facilitando la liberación del oxígeno activo. Es por ello que se requiere de otros métodos más eficientes tales como: el ácido Caro, INCO con meta bisulfito ( $S_2O_5^{2-}$ ) o dióxido de azufre, peróxido con ozono o peróxido con luz ultravioleta, entre otros, de los cuales en nuestro país los dos primeros son los de mayor preferencia en comparación de los demás mencionados debido a su menor costo económico. Podríamos decir entonces que el proceso INCO resulta ser la competencia principal del ácido Caro.

### 2.2.1.1 Degradación con Peróxido de hidrógeno

En este proceso, el cobre tiene la función de un catalizador el cobre ( $Cu^{+2}$ ) soluble que normalmente se agrega como una solución de sulfato de cobre ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) para proporcionar una concentración de cobre en el rango de aproximadamente 10% a 20% de la concentración de  $H_2O_2$  en peso a utilizar.

#### Proceso químico



La aplicación en la destrucción del cianuro con peróxido de hidrógeno es más comúnmente usada en efluentes líquidos de soluciones claras en lugar de pulpas debido al consumo alto de  $H_2O_2$  en las aplicaciones de esta mezcla con alto porcentaje de sólidos. Dicho proceso es eficaz para el tratamiento de soluciones que permite la oxidación del  $CN_{libre}$  y  $CN_{wad}$  tal como se indica en las reacciones

(2.2.1.1 y 2.2.1.2) permitiéndose así degradarlos hasta iones cianato y agua, que a su vez este último llega a ser hidrolizado en iones carbonato e iones amonio.

La reacción se lleva a cabo típicamente a partir de un pH de aproximadamente 9.0 a 9.5 para la remoción óptima de cianuro y metales pesados como cobre, níquel, cinc, manganeso, hierro, arsénico, entre otros.

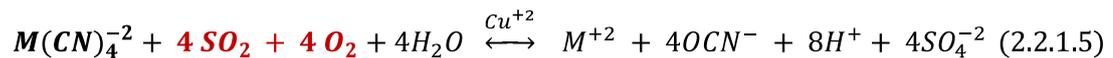
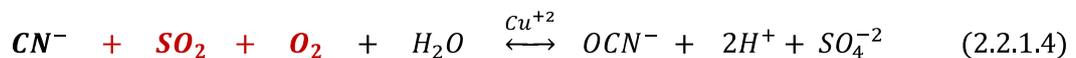
Los complejos fuertes ferrocianuros son estables bajo una oxidación con peróxido, pero los iones ferrocianuros pueden ser removidos en una segunda etapa de tratamiento, mediante la adición de iones cúprico tal como lo muestra la ecuación (2.1.2.6).

### 2.2.1.2 Degradación método INCO

El proceso está basado en la conversión de cianuros, utilizando una mezcla de  $\text{SO}_2$  y aire en presencia pequeñas cantidades de iones  $\text{Cu}^{+2}$  soluble que actúan como catalizador y a un pH controlado, normalmente entre 8 y 10.

#### Proceso químico

El cianuro libre y los  $\text{CN}_{\text{wad}}$  son oxidados a cianato en solución acuosa según las dos ecuaciones siguientes:



En donde "M" es un metal, tal como Cu, Ni o Zn, como se muestra en las dos ecuaciones anteriores, debido a que en el proceso se produce ácido, se hace necesaria la adición de cal para mantener el rango del pH apropiado.

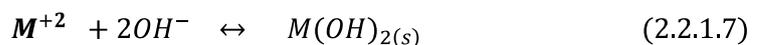
El dióxido de azufre requerido en la reacción puede ser suministrado en forma líquida, como sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), o como metabisulfito sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Los iones cúpricos provienen de la adición de sulfato de cobre penta hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) a una concentración entre 10 a 20% de la concentración inicial de  $\text{CN}_{\text{wad}}$ .

La remoción de los complejos del hierro, se inicia con la reducción de los cianuros férricos a ferrosos, para que finalmente los iones complejos ferrosos cianurados sean eliminados mediante su precipitación con iones cobre, níquel o zinc, como sales de cianuro doble.



La eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida. El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sólidos disueltos.

Las trazas de los metales remanentes en la solución son precipitados a sus respectivos hidróxidos según:



Debido a la baja velocidad de oxidación de sulfuros y tiocianato, estas especies son oxidadas en forma limitada, normalmente no más del 20% de estas especies se oxidan consumiéndose cantidades excesivas del reactivo.



Finalmente, señalo que la hidrólisis del cianato formado se lleva a cabo de manera similar a la ecuación (2.2.1.3)

### 2.2.1.3 Degradación por ácido Caro

El ácido Caro es conocido como el ácido peroximonosulfúrico ( $H_2SO_5$ ), lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898.

El ácido Caro es un agente oxidante muy fuerte que se le obtiene luego de la mezcla de dos soluciones concentradas (oxidantes) de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, tal como se indica en la siguiente ecuación.



Dicha reacción es casi instantánea y muy exotérmica obteniéndose a la salida una solución caliente, que a las condiciones ambientales, llega alcanzar temperaturas entre los 110 y 120°C aproximadamente.

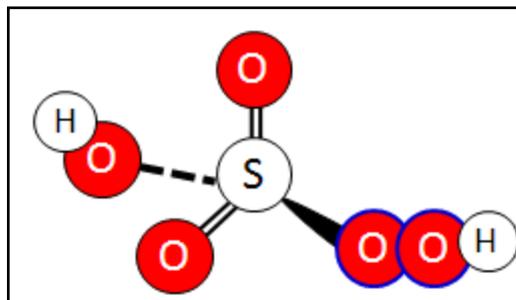


Figura Nº 2.2.1 Estructura molecular del Ácido peroximonosulfúrico (Ácido Caro).  
Elaboración propia

Si bien un oxidante se caracteriza por oxidar a la sustancia que le hace contacto, este depende, de su inestabilidad molecular que le permite liberar el oxígeno activo responsable de la oxidación final.

Si analizamos la figura 2.2.2 la estructura molecular del ácido Caro se parece al del peróxido de hidrógeno, pues ambos presentan el grupo  $(O_2)^{-2}$ ; sin embargo las pruebas experimentales indican que el ácido Caro es más poderoso como oxidante que el  $H_2O_2$ .

Tabla 2.2.2 Propiedades físicas del ácido Caro. Fuente wikipedia

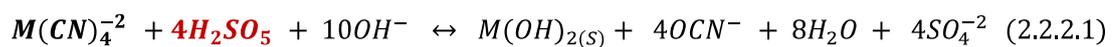
Ácido de Caro	Propiedad física
Punto de fusión ( $T_f$ )	45 °C
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Sólido blanco
Solubilidad en agua	100%
pH	< 1
Densidad	1,7 a 1,8 g/mL a 25°C

### Proceso Químico.

El ácido Caro destruye al cianuro libre y cianuros wad oxidándolos a ión cianato, lo resaltante en estas oxidaciones, es que ocurren muy rápidamente.

Como se ampliará más adelante (ítem 3.1) el peróxido de hidrógeno presente en la solución oxidante de ácido Caro (no convertido) podrá reaccionar con el cianuro libre para formar cianatos tal como se indicó en la ecuación 2.2.1.1.

Para facilitar la comprensión de la detoxificación, las siguientes ecuaciones en medio alcalino incluirán la forma asociada del principal oxidante.



Estas reacciones no requieren de un agente catalizador como el cobre utilizado en los otros métodos, esto en parte es beneficioso para el proceso.

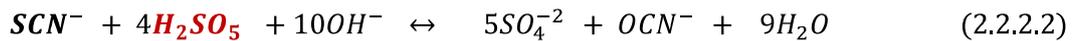
De manera similar al método INCO, en este método, también se produce ácido sulfúrico por lo que es necesario añadir al efluente al mismo tiempo, cal o soda caústica, para así poder mantener el pH de operación deseado entre 9 a 9.5.

La hidrólisis del ión cianato formado se lleva a cabo según la ecuación (2.2.1.3)

Los cianuros complejos fuertes que contienen hierro, cobre o níquel, no logran oxidarse apreciablemente debido a su alta estabilidad, pero sí logran ser

precipitados en el proceso de tratamiento como sales insolubles, a través de la combinación de los iones de Cu, Zn y Fe, de manera similar a la ecuación (2.2.1.6).

El ácido Caro es también capaz de oxidar especies de tiocianato que en el caso de solo utilizarse peróxido no sería eficiente.



#### **2.2.1.4 Criterios de selección del método de detoxificación y comparación en su efectividad cinética**

Si bien, parcialmente se ha hecho mención a tres métodos oxidativos relacionados con los procesos químicos implicados en la detoxificación de minerales cianurados, nos preguntamos ¿qué aspectos fundamentales se deberá tener en cuenta en la selección de un método de destrucción de cianuro?

Para complementar la información vertida en el ítem 2.2, relacionada a esta pregunta, se describen las siguientes consideraciones tomadas de la Tesis de Quispe S.

Los aspectos fundamentales son:

1. Características del efluente sin tratamiento
2. L.M.P de descarga de cianuros legales según MEM - MINAM, vigente a la fecha, así como de otros contaminantes.
3. Metas a alcanzar respecto de los efluentes a tratarse
4. Balance de agua tentativo para diseño de Planta de tratamiento de solución Barren, por ejemplo.
5. Evaluación de la degradación natural en pozas de sedimentos
6. Pruebas batch o en continuo.

A nivel del proceso mismo se debe contemplar ocho variables:

1. Eficiencia de remoción del cianuro (y otros contaminantes) que permitan llegar a los límites legales requeridos.
2. Velocidad de reacción: que los tiempos de residencia sean los más cortos posibles.
3. Riesgo de operación: que se evite la evolución de gases tóxicos tales como: HCN o CNCl, por ejemplo.
4. Generación de subproductos tóxicos: dicho tratamiento en lo posible debe dejar sustancias que no contaminen, que sean inocuos.
5. Posibilidad de reciclar el efluente tratado como agua de proceso.
6. Control de proceso, será manual o automático.
7. Flexibilidad del proceso: es capaz de responder bien, frente a las variaciones de composición del efluente y del flujo.
8. Corrosividad: que tanto permite o influye en la corrosión de los materiales de las instalaciones de la planta.

Una vez elegido el método habría que preguntarse si este es eficiente para el tratamiento de mineral en pulpa o para soluciones claras, o si permite la destrucción de los tres principales tipos de cianuros, entre otros.

En la siguiente tabla se hace una comparación de las virtudes de los diferentes métodos oxidativos. En ellas podemos observar que utilizando el método ácido Caro se garantiza en buena parte la detoxificación de los minerales cianurados.

Tabla N° 2.2.3 Comparación de las aplicaciones principales de los métodos de oxidación. Tomado de Álvarez Rodrigo.

Oxidación	Efectividad para oxidar						
	CN libre	SCN <sup>-</sup>	CN <sub>wad</sub>	CN <sub>wad</sub>	CN <sub>sad</sub>	CN <sub>sad</sub>	¿Necesita otro tratamiento?
			Cd/Zn	Cu/Ni	Fe	Otros	
Oxidación biológica	Sí	Sí	La mayoría	La mayoría	Sí	Sí	Poco
Electro-oxidación	La mayoría	Sí	La mayoría	La mayoría	No	No	Sí
Cloración alcalina	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí
Oxígeno	Sí	Algunos	Algunos	No	No	No	Sí
Ozono	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	Sí	No	Sí	Algunos	Algunos	No	Sí
<b>Dióxido de azufre (INCO)</b>	Sí	Algunos	Sí	Sí	Sí	La mayoría	Poco
<b>Ácido Caro</b>	<b>Sí</b>	<b>Sí</b>	<b>Sí</b>	<b>Sí</b>	<b>Sí</b>	<b>No</b>	<b>Poco</b>
Fotólisis	No	No	No	Algunos	Sí	Algunos	Sí
Ozonación fotolítica	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No (caro)
Peroxidación fotolítica	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

En nuestro caso, para justificar la elección del método adecuado para la detoxificación del mineral en pulpa se procedió a realizar pruebas a nivel de laboratorio para una muestra que proviene del total de relave y que presentaba un porcentaje de sólidos en pulpa del 56%.

A continuación, se indican los aspectos experimentales relevantes para la detoxificación del mineral utilizándose los tres métodos señalados anteriormente: ácido Caro, INCO y peróxido de hidrógeno catalizado con CuSO<sub>4</sub>. Cabe indicar que

sólo se expondrá la dosificación utilizada así como de los resultados obtenidos de tal modo que se permita evaluar, para similares condiciones de tratamiento (composición de cianuros, tiempos de reacción, etc.), porque el uso del método ácido Caro es el más adecuado relacionado principalmente al factor cinético.

#### 2.2.1.4.1 Resultados experimentales cinéticos comparativos.

##### Métodos de oxidación

La información de las tablas N° 2.2.4, 2.2.5 y 2.2.6, fue cordialmente proporcionado por el ingeniero Cristian Márquez. Innova Andina

##### Detalles experimentales:

Gravedad específica: G.E = 2.6

Porcentaje de sólidos: %sólidos = 56

Densidad de pulpa:  $D_{pulpas} = 1.526$  g/L

Caudal: 214 m<sup>3</sup>/h (326 TM/h)

##### Dosificaciones de reactivos

En la siguiente tabla se indican los principales reactivos utilizados en la destrucción del cianuro, según los requerimientos que exigen cada uno de los métodos de detoxificación.

Tablas N° 2.2.4 Dosificación de reactivos utilizadas en la detoxificación del mineral, según el método de oxidación empleado

Tiempo acumulado (min)	Ácido Caro		Peróxido de Hidrógeno	INCO			
	H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> (ml/L)	Cal (ml/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/L)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/L)	O <sub>2</sub> (ml/L)	CuSO <sub>4</sub> (g/L)	Cal (ml/L)
5	0.70	11.4	0.31	0.70	52.30	0.120	11.6
10	0.53	8.0	0.23	0.54	37.37	0.087	3.8
15	0.35	4.3	0.16	0.40	28.02	0.031	1.9
20	0.18	2.9	0.08	0.21	13.08	0.031	0.0
Total	<b>1.75</b>	<b>26.6</b>	<b>0.78</b>	<b>1.85</b>	<b>130.77</b>	<b>0.27</b>	<b>17.3</b>

### Resultados obtenidos

Se realizó la modelación de la cinética de destrucción, para lo cual se utilizó la ecuación de Avrami siguiente:

$$\ln \left( \frac{[CN]_0}{[CN]_t} \right) = k * t$$

Donde: k = constante de velocidad

Tabla N° 2.2.5 Resultados obtenidos de la detoxificación del CN<sub>total</sub> de mineral en pulpa proveniente del producto total de relave

Tiempo acumulado (min)	Tiempo de reacción (min)	CIANURO TOTAL (ppm)		
		Ácido Caro	INCO	Peróxido de Hidrógeno
0	0	132	132	132
5	5	68.3	90.0	96.0
10	5	19.0	45.0	48.3
15	5	6.5	18.9	25.6
20	5	1.6	11.8	12.9
<b>Total</b>	<b>20</b>			

De la modelación aplicada a estos resultados, se tiene los siguientes valores de las constantes de velocidad para cada método utilizado, así como de su respectiva gráfica de destrucción.

Método empleado	Ácido Caro	INCO	Peróxido de hidrógeno
Constante "k"	0.2081	0.1202	0.1103

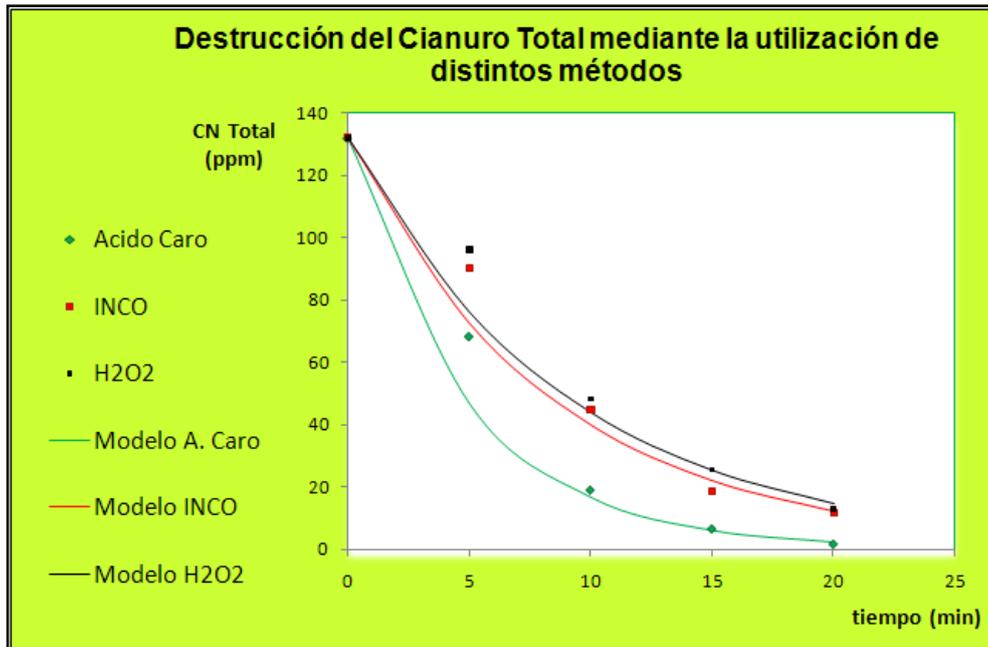


Figura Nº 2.2.2 Comparación de los métodos de Dstrucción del CN<sub>total</sub> para mineral en pulpa – producto total de relave

**Comentario:**

Para el cianuro total. El modelo de ácido Caro tiene una cinética 73% más rápida que el método INCO y 89% más rápida que el método del peróxido de hidrógeno. Por su parte el método INCO es el 9% más rápido que el método con peróxido. Si bien no se ha logrado alcanzar los LMP, que según D.S. Nº 010 MINAM 2010 que establece una concentración de cianuro total por debajo de 1ppm (< 1mg/L), el estudio en parte está sujeto a ajustes que deberá realizarse.

Tabla Nº 2.2.6 Resultados obtenidos de la detoxificación del CN<sub>wad</sub> de mineral en pulpa proveniente del producto total de relave.

Tiempo acumulado (min)	Tiempo de reacción (min)	CIANURO WAD (ppm)		
		Ácido Caro	INCO	Peróxido de Hidrógeno
0	0	110	110	110
5	5	56.2	64.0	69.9
10	5	16.7	27.8	32.4
15	5	3.9	12.9	15.1
20	5	0.6	6.6	8.9
<b>Total</b>	<b>20</b>			

De la modelación aplicada a estos resultados, se tiene los siguientes valores de las constantes de velocidad para cada método utilizado, así como de su respectiva gráfica de destrucción.

Método empleado	Ácido Caro	INCO	Peróxido de hidrógeno
Constante "k"	0.2354	0.1398	0.1261

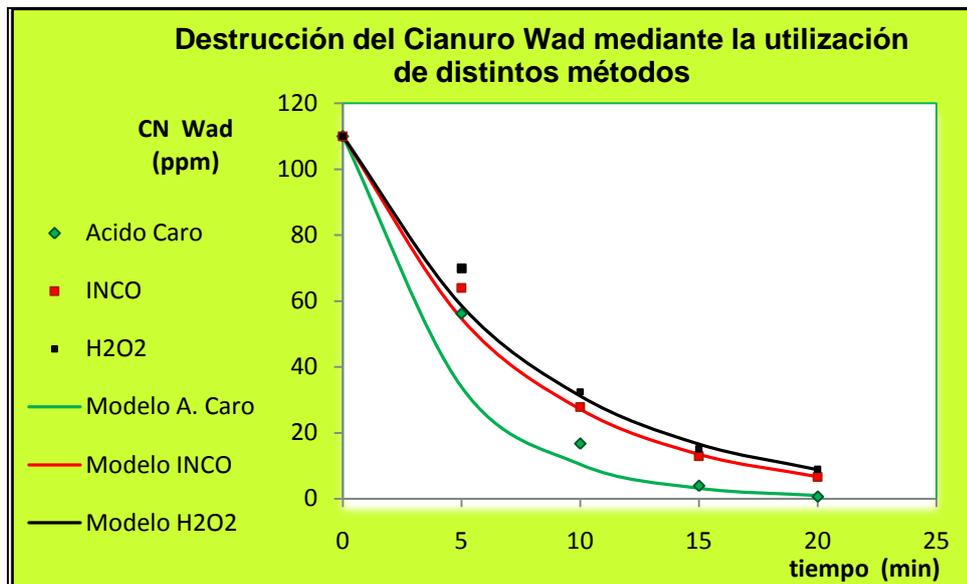


Figura N° 2.2.3 Comparación de los métodos de detoxificación de  $CN_{wad}$  para mineral en pulpa – producto total de relave

**Comentario:**

Para el Cianuro Wad. El modelo de ácido Caro tiene una cinética 68% más rápida que el método INCO y 87% más rápida que el método del peróxido de hidrógeno. Por su parte el método INCO es el 11% más rápido que el método con peróxido. De manera similar al análisis anterior, vemos que aún no se ha alcanzado con los LMP, los cuales deben haber estado por debajo de 0.1ppm ( $< 0.1\text{mg/L}$ ), sin embargo, la eficiencia de el método Caro es lo más resaltante. Lo que se podría hacer será por ejemplo, incrementar la dosificación del ácido Caro, entre otros. En

el análisis de los otros métodos los valores obtenidos, luego de los 20' de reacción, están muy por encima de la concentración aceptable para la descarga de efluentes.

Tabla Nº 2.2.7 Ventajas y Desventajas de los principales métodos de detoxificación de cianuro. Elaboración propia

	Peróxido de Hidrógeno	INCO
<b>Ventajas</b>	<p>Bajos costos de capital.</p> <p>Efectividad para la destrucción de soluciones claras.</p> <p>Simplicidad en el diseño y operación.</p> <p>Adaptación a condiciones de operación continua y discontinua.</p> <p>No es necesario un control estricto de pH.</p> <p>El proceso no produce grandes cantidades de lodos ni sólidos.</p>	<p>Costos de capital y operación son comparables a otros métodos.</p> <p>Efectividad para tratamiento de pulpas y soluciones claras.</p> <p>Adecuación a procesos continuos y discontinuos.</p> <p>Todas las formas de cianuro son removidas, incluso los complejos de hierro y los metales pesados por precipitación.</p>
<b>Desventajas</b>	<p>El consumo de reactivos (<math>\text{CuSO}_4</math> y <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>) pueden elevarse en presencia de metales pesados, <math>\text{NH}_4^+</math> y <math>\text{SCN}^-</math></p> <p>Los costos de los reactivos pueden ser altos.</p> <p>Altas concentraciones de cianato pueden ser producidas, y potencialmente se puede incrementar la concentración de amoníaco.</p> <p>No remueve el amoníaco y tiocianato, que de resultar muy altas, requerirá un tratamiento adicional.</p> <p>El proceso no es generalmente adecuado para pulpas.</p>	<p>Si se trata altos niveles de cianuro, el costo de los reactivos y electricidad pueden ser altos.</p> <p>El cianuro no es recuperable.</p> <p>Pueden resultar niveles altos de <math>\text{SO}_4^{-2}</math> en las soluciones tratadas.</p> <p>Requiere de un estricto control de pH</p> <p>El <math>\text{SCN}^-</math> no es destruido con eficiencia.</p> <p>Se debe pagar el derecho de patente.</p>

## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación y utilización del Ácido Caro

Como se mencionó en el capítulo II, ver ecuación 2.2.1.7, la preparación del ácido  $\text{H}_2\text{SO}_5$  requiere de la participación de la mezcla de dos soluciones oxidantes, sin embargo, es importante mencionar que en la mezcla obtenida la concentración ponderal del ácido Caro puro, es por lo general menor al 30% por ejemplo.

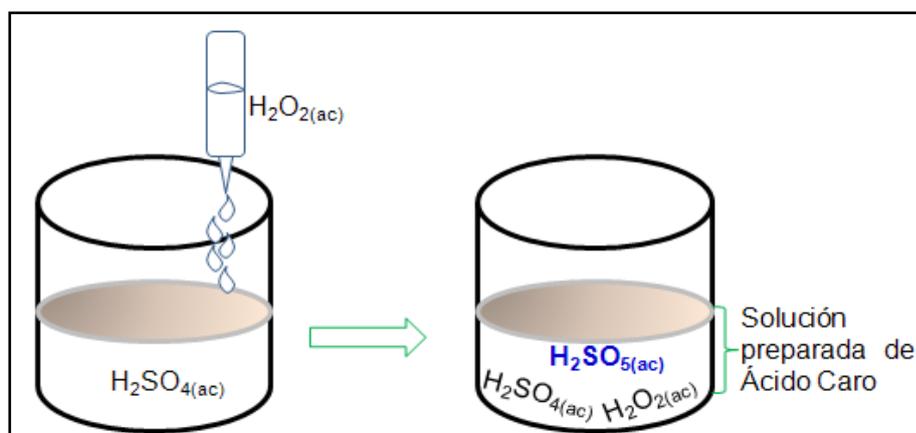


Figura N° 3.1.1 Obtención del Ácido Caro a partir de sus reactivos

Podemos decir entonces que la preparación del ácido Caro implica la formación de una nueva mezcla (solución) que contiene a los reactivos y productos de la ecuación hecha referencia.

Una vez preparado las soluciones del ácido Caro son claros y de consistencia aceitosa.

La utilización del peróxido de hidrógeno diluido influye negativamente en el rendimiento de la reacción, por lo que su uso debe ser siempre concentrado.

A modo de ejemplo, una solución típica preparada a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ac) al 70% y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ac) al 93%; y utilizándose un ratio molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  de 2,5:1 contendrá como mezcla un 25% en masa de ácido Caro, 47%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 25% de agua. En el anexo N° 2 se detalla una marcha analítica de la preparación de ácido Caro utilizando diversas dosificaciones.

La naturaleza exotérmica de dicha reacción se debe principalmente al calor de dilución del ácido sulfúrico. La elevación de temperatura intensifica la inestabilidad intrínseca del ácido Caro por lo que una vez producido es usado inmediatamente para la detoxificación del cianuro.

### **3.1.1. Preparación del ácido Caro a nivel de Laboratorio**

La preparación del ácido Caro se puede hacer con diferentes ratios molares entre el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno, por ejemplo para un ratio molar 1:1, se requiere adicionar poco a poco un total de 22.6g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ac) (al 50%) sobre 33.3g de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (ac) (al 98%). Para ello, se utiliza normalmente dos vasos de

pírex, uno interno que contienen a la solución ácida, a una barrita magnética así como de un termómetro, este vaso, se coloca dentro de otro, de mayor capacidad, el cual contiene hielo y sal como medio refrigerante. Este vaso se coloca sobre un agitador magnético.

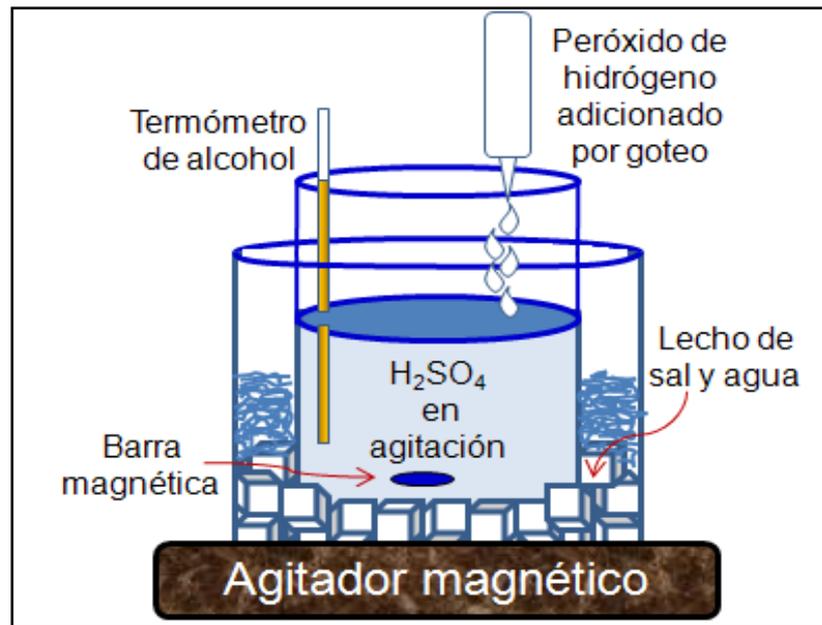


Figura Nº 3.1.2: Preparación del Ácido Caro a escala de Laboratorio

En la práctica se debe disminuir la temperatura a un valor por debajo de los  $25^{\circ}C$ , de lo contrario se estaría permitiendo que el ácido Caro formado se vaya descomponiendo, lo ideal es mantenerlo entre los  $19^{\circ}C$  y  $20^{\circ}C$ .

Una vez preparado el ácido, se procede a adicionar a las muestras de pulpa cianuradas, para lograr su destrucción, utilizando para ello unas jeringas.

Cabe mencionar que el ácido Caro preparado puede ser almacenado en refrigeración durante varios días.

### 3.1.2 Preparación del ácido Caro a nivel de industrial

A nivel industrial el ácido Caro es generado de manera continua, para ello se tienen los tanques de almacenamiento, uno de ácido sulfúrico y el otro de peróxido de hidrógeno, cada uno con su bomba dosificadora, estas bombas mandan en línea de acero inoxidable a los oxidantes para ser mezclados, según la dosificación que se requiera (relación molar  $H_2SO_4/H_2O_2$ ) en un mezclador estático adiabático (ver figura adjunta), el cual prácticamente se encuentra sobre el tanque de reacción.

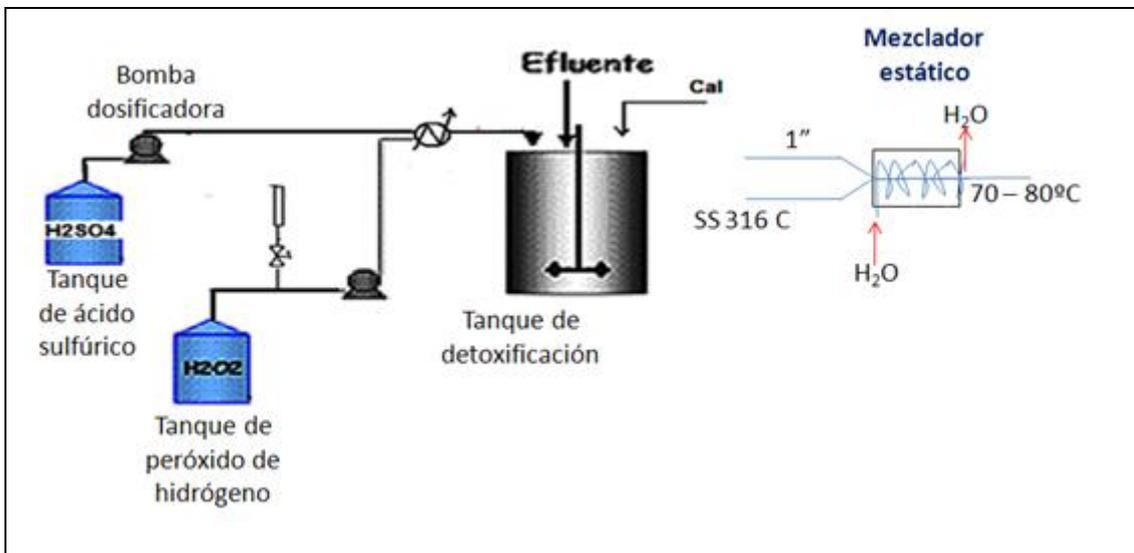


Figura N° 3.1.3 Preparación del ácido Caro a escala industrial

El mezclador estático, va dentro de un cajón el cual es continuamente refrigerado por una corriente de agua fría, según la misma idea del hielo utilizado en las preparaciones de laboratorio.

De manera continua, a esta escala se utiliza mayores dosificaciones de reactivos; el calor de reacción liberado hace que la temperatura de salida del generador sea muy caliente, pudiendo llegar estar entre los 130 a 150°C, por su parte el enfriamiento que se consigue permite que se alcancen temperaturas entre los 70 y 80°C en promedio. Cabe indicar que a dicha temperatura se proporciona la precipitación de metales pesados y se elimina los complejos de tiocianato.

## 3.2 Pruebas experimentales

### 3.2.1 Pruebas en Batch

Teniendo un flujo muerto de efluente, el objetivo que se busca es determinar en qué tiempo de reacción se conseguirá alcanzar la concentración de cianuro wad y cianuro total por debajo de los LMP establecidos de acuerdo a ley, de modo tal se pueda, más adelante, realizar pruebas a nivel piloto que permita justificar el diseño final de la Planta de detoxificación en continuo.

¿Qué variables se presentan en estas pruebas?

- ✓ Tiempo de reacción
- ✓ Dosificación de oxidante
- ✓ Dosificación de cal
- ✓ pH del efluente tratado
- ✓ Concentración final de cianuro libre, wad y total.

Teniendo presente estas consideraciones, se procede a detallar las acciones realizadas para las pruebas en batch.

La muestra a tratar tiene las siguientes características:

Cianuro Total Inicial a tratar	: 250 ppm (valor supuesto)
Cianuro Wad Inicial a tratar	: 189 ppm
Caudal de pulpa a tratar por hora	: 134 m <sup>3</sup> /h
Porcentaje de sólidos	: 56%

## Descripción

A continuación, se describe el procedimiento utilizado para las pruebas batch en jarras de 1L de capacidad.

Se cuenta con cinco pruebas batch de los cuales, los consumos de ácido Caro utilizados fueron según dosificaciones de 3,0ml y 3,5ml y de acuerdo a la información vertida en la siguiente tabla.

Tabla N° 3.2.1 Dosificaciones de ácido Caro para cada prueba batch

Tiempo de reacción acumulado(min)	BATCH 1	BATCH 2	BATCH 3	BATCH 4	BATCH 5
5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
10	2	2	2	2	2
15	1	1	0.7	0.7	0.7
20	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1
25	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Total dosificación ácido Caro (ppm)	3.5	3.5	3	3	3

Procedimiento seguido:

A continuación se describirá a modo de procedimiento, los pasos seguidos para la realización de la prueba batch N° 1, a modo de ejemplo, que será similar para las demás pruebas.

Muestra de solución cabeza a tratar, pH = 9.8, CN- Wad = 189

Primer Tanque (paso 1): se agrega 0.1 ml de AC al efluente a tratar, con la adición de cal (solución de lechada) controlamos el pH = 9.5, con tiempo de agitación de 5 minutos.

Segundo Tanque (paso 2): se agrega 2.0 ml de AC al efluente a tratar hasta un pH = 9.2, con tiempo de agitación de 5 minutos.

Tercer Tanque (paso 3): se agrega 1.0 ml de AC al efluente a tratar hasta un pH = 9.5, con tiempo de agitación de 5 minutos.

Cuarto Tanque (paso 4): se agrega 0.3 ml de AC al efluente a tratar hasta un pH = 9.3, con tiempo de agitación de 5 minutos.

Quinto Tanque (paso 5): se agrega 0.1 ml de AC y se mantiene el pH en 9.3, con tiempo de agitación de 5 min.

Cabe mencionar que en cada paso, luego de los cinco minutos de reacción, se saca una muestra de pulpa tratada con la finalidad de ser utilizada para medir el cianuro libre y el cianuro wad (esta se mandará a Lima para que lo midan), así como también, se trató de mantener el pH por encima de 9.3 para evitar formación de HCN gaseoso.

#### **Resultados obtenidos:**

Para cada prueba se logró medir la concentración de cianuro wad y cianuro libre, para conocer en qué tiempo de residencia el ácido Caro destruye a los cianuros según las normas vigentes en ese entonces. D.S. N° 019-2009 MINAM

Se realizó la modelación de la cinética de reacción, para así poder realizar la interpretación necesaria, así como el de conocer las diferencias en las velocidades de detoxificación entre los tipos de especies cianuradas.

Tabla N° 3.2.2 Eficiencia de destrucción de las especies cianuradas en cada prueba batch y de acuerdo a la dosificación de ácido Caro

Eficiencia cinética del $CN_{Wad}$ respecto del $CN_{Libre}$	Cianuro Wad	Cianuro Libre	Dosificación (ml) de AC utilizada	Prueba batch
	Constante "k"			
86%	0.2635	0.1419	3.5	Nº 1
85%	0.2664	0.1442	3.5	Nº 2
41%	0.2401	0.1697	3.0	Nº 3
44%	0.2389	0.1659	3.0	Nº 4
43%	0.2389	0.1672	3.0	Nº 5

La interpretación de cada una de estas pruebas se encuentran en el anexo N° 3, en la cual se especifica, según la dosificación de ácido Caro, como va destruyéndose el cianuro.

Para poder tener una consolidación de estos resultados parciales obtenidos, se vio la necesidad de presentar, en esta parte, las tablas y gráficas respectivas que como promedio de las dos dosificaciones utilizadas (3 y 3.5 ml), nos permita emitir conclusiones relativas a estos resultados respectivamente.

#### Dosificación total de ácido Caro: 3.0ml

Tabla N° 3.2.3 Data de degradación promedio (Pruebas batch N° 3,4 y 5) del cianuro wad y cianuro libre

Descripción	pH	Tiempo	CN- Wad	CN- Libre	Ácido Caro
		(min)	(ppm)	(ppm)	(ml/L)
Inicial	9.8	0	189	50	
Paso 1	9.5	5	114	41.7	0.1
Paso 2	9.2	10	22.7	11.7	2
Paso 3	9.5	15	11.17	2.8	0.7
Paso 4	9.3	20	1.7	0.0	0.1
Paso 5	9.3	25	0.23	0.0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN					3

Tabla N° 3.2.4 Constante cinética y eficiencia de destrucción del cianuro wad respecto del cianuro libre

Eficiencia cinética del $CN_{Wad}$ respecto del $CN_{Libre}$	Cianuro Wad	Cianuro Libre	Dosificación (ml) de AC utilizada
	Constante "k"		
42.6%	0.2384	0.1672	3.0

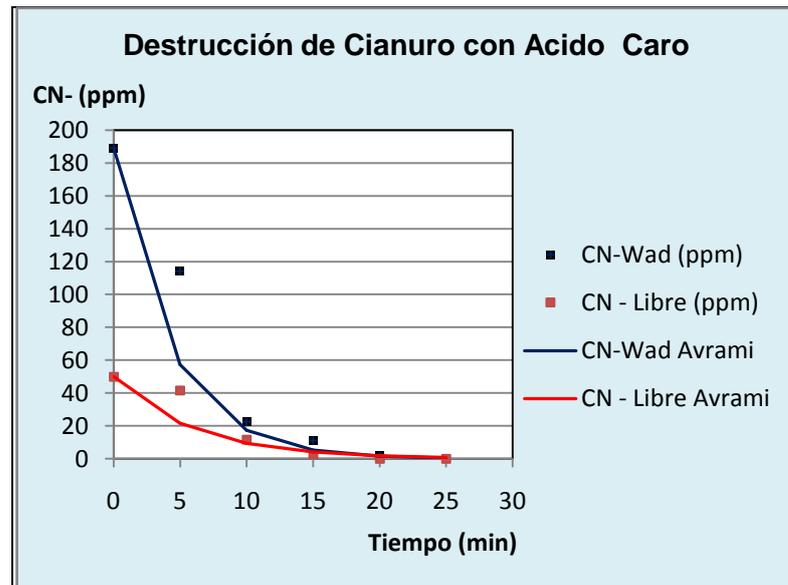


Figura Nº 3.2.1 Destrucción del cianuro wad y cianuro libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.0 ml

#### Comentario:

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 42.6% más rápida respecto a la destrucción del cianuro libre, posiblemente por la mayor cantidad de cianuros de metales pesados presentes en el efluente.

Prácticamente en 25 minutos, el ácido Caro ha garantizado la destrucción del 99.88% del cianuro wad presente en la pulpa tratada.

#### Dosificación total de ácido Caro: 3.5ml

Tabla Nº 3.2.5 Data de degradación promedio (Pruebas batch Nº 1 y 2) del cianuro wad y cianuro libre

Descripción de muestra	pH	Tiempo (min)	CN- Wad (ppm)	CN- Libre (ppm)	Acido Caro
Inicial	9.8	0	189	50	
Paso 1	9.5	5	100	39	0.1
Paso 2	9.3	10	17.5	9.5	2
Paso 3	9.4	15	3	0	1
Paso 4	9.5	20	0.9	0	0.3
Paso 5	9.5	25	0.15	0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN					3.5

Tabla N° 3.2.6 Constante cinética y eficiencia de destrucción del cianuro wad respecto del cianuro libre

Eficiencia cinética del $CN_{Wad}$ respecto del $CN_{Libre}$	Cianuro Wad	Cianuro Libre	Dosificación (ml) de AC utilizada
	Constante "k"		
83.1%	0.2614	0.1428	3.5



Figura N° 3.2.2 Dstrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.5 ml

#### Comentario:

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 83.1% más rápida respecto a la destrucción del cianuro libre. Esto puede estar relacionado por la mayor dosificación del ácido Caro añadido (3.5 vs 3.0ml) que en particular se incrementó en los minutos 15 y 20, respectivamente.

Prácticamente en 25 minutos, el ácido Caro ha garantizado la destrucción del 99.92% del cianuro wad presente en la pulpa tratada.

### **3.2.2 Prueba a nivel Piloto**

#### **Características del efluente a ser tratado a nivel piloto:**

Porcentaje de sólidos: 45%

Gravedad específica (G.E): 2.6

Flujo másico: 326 TM/h

Concentración del CN en la cabeza:

CN total: 132ppm

CN wad: 110ppm

CN libre: 50ppm

**Cálculos de Densidad de pulpa y Caudal:**

$$\text{Densidad de pulpa: } D_{\text{pulpa}} = \frac{100}{100 - \frac{[\% \text{sólidos} * (\text{GE} - 1)]}{\text{GE}}}$$

$$D_{\text{pulpa}} = 1,383 \text{ g/L}$$

$$\text{Caudal: } Q = \frac{\text{Flujo másico}}{D_{\text{pulpa}}} \times 100$$

$$Q = 236 \text{ m}^3/\text{h}$$

**Cálculos de Dosificaciones de oxidantes:**

Para una relación molar ( $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ ): 1/1

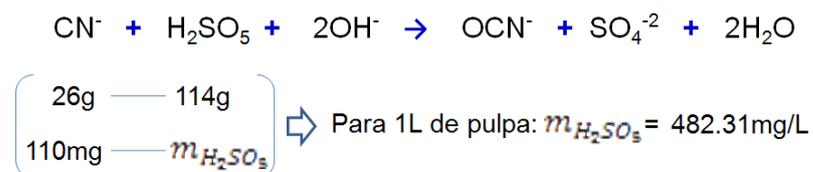
Los cálculos estarán en función a la utilización de 4 tanques de reacción

**Dosificaciones Ácido Caro (AC):**

$$\text{Densidad (AC)} = 1.65 \text{ g/ml} = 1650 \text{ mg/ml}$$

Se procederá a determinar las dosificaciones del ácido preparado, que se utilizará en la detoxificación de los cianuros, en cada uno de los tanques de reacción en función de los cálculos estequiométricos.

De acuerdo a la siguiente ecuación de destrucción del cianuro y, teniendo como dato los  $110 \text{ mg CN}^-/\text{L}_{\text{pulpa}}$  de  $\text{CN}_{\text{wad}}$  en la cabeza, se procede a calcular la dosificación teórica del oxidante  $\text{H}_2\text{SO}_5$  que garantizaría su destrucción.



Como dicho valor representa el 25% en masa del consumo total de la solución de Ácido Caro (AC), se calculará entonces, la cantidad de AC teórico (100%).

$$\text{Dosificación teórica (AC)} = 4 \times 482.31 \text{ mg/L} = 1929.23 \frac{\text{mg AC}}{\text{L pulpa}}$$

Para conocer el volumen de AC, utilizaremos como dato su densidad.

$$\text{Dosificación teórica (AC)} = \frac{1929.23 \frac{\text{mg AC}}{\text{L pulpa}}}{1650 \frac{\text{mg AC}}{\text{ml AC}}} = 1.169 \frac{\text{ml AC}}{\text{L pulpa}}$$

Se considero trabajar con un 50% de exceso. Se agrega exceso, debido a la existencia de otros contaminantes propensos a ser oxidados en paralelo con el cianuro.

$$\text{Dosificación real (AC)} = 1.169 \frac{\text{ml AC}}{\text{L pulpa}} \times 1.5 = 1.75 \frac{\text{ml AC}}{\text{L pulpa}}$$

Para determinar la dosificación de AC en cada uno de los tanques de reacción (ver figura 3.2.4), se utilizó el ratio de dosificación proporcionado por la empresa. Dicho ratio de dosificación se había determinado ya anteriormente en varias pruebas de laboratorio para conocerse el número de etapas en serie así como de sus dosis respectivas.

Para cada dosificación de AC, le corresponde una dosificación respectiva en cal (5% ml/L). De manera similar, dicha dosis de cal se había determinado en función de las pruebas de laboratorio con el respectivo control de pH. En la siguiente tabla se indica la respectiva dosificación y control de pH.

Tabla N° 3.2.7 Dosificaciones de AC y cal para pH determinado y tiempo de reacción establecido

	Reactor N° 1	Reactor N° 2	Reactor N° 3	Reactor N° 4	Total
Dosificación AC (%)	40	30	20	10	<b>100</b>
Dosificación AC (ml/L pulpa)	0.70	0.53	0.35	0.18	<b>1.75</b>
Dosificación cal (al 5%) (ml/L pulpa)	11.4	8.0	4.3	2.9	<b>26.6</b>
pH	9.3	9.6	9.7	9.4	<b>9.5</b> (promedio)
Tiempo de reacción (min)	5	5	5	5	<b>20</b>

**Resultados obtenidos:**

Tabla N° 3.2.8 Data de degradación de cianuro en función de la dosis y tiempo de reacción

Tiempo acumulado (min)	Tiempo de reacción (min)	Dosis AC (ml/l)	Dosis Cal (ml/l)	CN Total (ppm)	CN Wad (ppm)	CN Libre (ppm)
0	0			132	110	50
5	5	0.70	11.4	68.3	56.2	24.70
10	5	0.53	8.0	19.0	16.7	9.00
15	5	0.35	4.3	6.5	3.9	1.90
20	5	0.18	2.9	1.6	0.6	0.20
Total	20	<b>1.75</b>	<b>26.6</b>			

Tabla N° 3.2.9 Constantes cinética para la destrucción de las especies cianuradas a nivel piloto

Cianuro Total	Cianuro Wad	Cianuro Libre
Constante cinética "k"		
0.20813	0.23537	0.2402

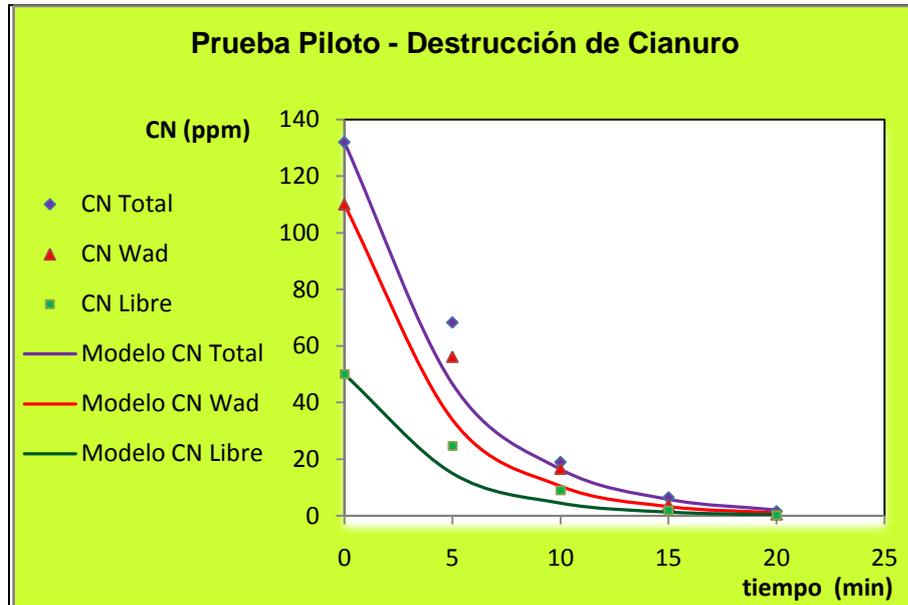


Figura N° 3.2.3 Prueba piloto - Destrucción de Cianuro

**Comentario:**

Desde el punto de vista cinético, la destrucción del cianuro wad es 13% más rápida que el cianuro total, esto gráficamente se explica pues la brecha de las cabezas de ambas especies cianuradas no está muy distante; a diferencia de la destrucción del cianuro libre que es 2% más rápida que el cianuro wad y 15% más rápida que el cianuro total.

Prácticamente en 20 minutos de reacción, el ácido Caro ha garantizado la destrucción del 98.79% del cianuro total, 99.45% del cianuro wad y el 99.6% del cianuro libre presente en la pulpa tratada; si analizamos la efectividad de la destrucción del cianuro, también se relaciona directamente con la velocidad de reacción dadas líneas arriba.

Si bien los resultados alcanzados en la destrucción del cianuro, están por encima de los LMP vigentes de la legislación vigente, dicha información nos permitirá realizar los ajustes respectivos que pueden estar relacionados con el tiempo de reacción, dosificación, entre otros.

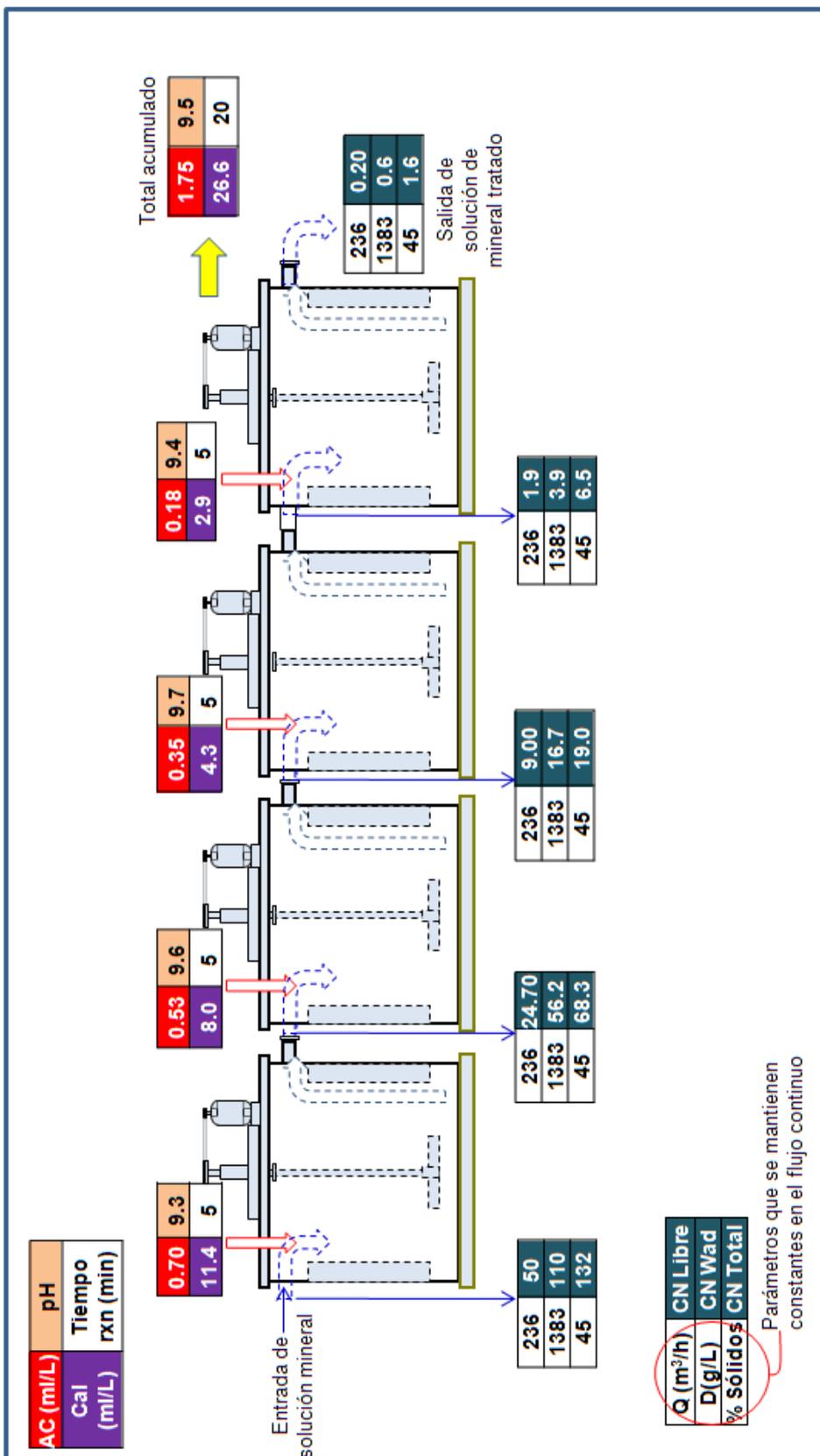


Figura N° 3.2.4 Diagrama de flujo de la Destrucción de cianuro a nivel piloto

## **CAPITULO IV:**

### **MEDIO AMBIENTE**

#### **4.1 Importancia del cuidado del Medio Ambiente**

La industria minera, en particular la industria minera del oro, ha estado utilizando el cianuro en sus procesos productivos durante muchas décadas. Lamentablemente la no toma de consciencia relacionada al impacto ambiental, que éste químico puede dejar en el ecosistema trae consecuencias muchas veces irreversibles. Considero que un control adecuado del cianuro, así como del uso de métodos de detoxificación eficientes debe ser implementado en todas las minas que utilizan a dicho reactivo en sus procesos de cianuración. La clave para su uso seguro es la implementación de sólidas prácticas de manejo, así como del cumplimiento con los estándares ambientales legales que estén vigentes según el contexto actual.

La descarga de aguas contaminadas a cuerpos de agua naturales puede ser directa o controlada; o indirecta, por rebalses e infiltraciones de canaletas, presas de colas, lagunas de almacenamiento y/ o tratamiento.

La descarga directa o controlada es aquella que se realiza siguiendo un plan y control del flujo del efluente y de las sustancias contaminantes que pueda contener en solución o suspensión, cuidando que ellas estén dentro de los límites permisibles que establece la actual legislación vigente, para nuestro caso el D.S. N° 010 – 2010 del MINAM. Según este Decreto Supremo, la descarga de soluciones que contengan cianuro total deberá ser en cualquier momento menor a 1ppm y el cianuro wad menor a 0.1ppm. Ver anexo N°1

La descarga indirecta es aquella que no es controlada y que puede ocurrir por rebalses momentáneos, a través de conductos de decantación, debido a descuidos en la operación, o por infiltración hacia el fondo de presas de colas o de otras acumulaciones de residuos sólidos minero-metalúrgicos.

Así como se optimiza el consumo del cianuro, también debemos de optimizar la calidad de los efluentes que serán descargados al medio ambiente; ello exige buscar métodos que se adecuen a la particularidad de la mina, así como de las ventajas que éste tiene tanto en lo económico como en su efectividad de detoxificación.

## **4.2 Ventajas y Desventajas en el uso del método de destrucción Ácido Caro**

### **4.2.1 Ventajas:**

Si bien ya he mencionado sobre algunas ventajas que tiene el uso de este método, dadas en la tabla N° 2.2.3 y relacionadas con la destrucción de las distintas especies de cianuro, se considera necesario ampliar dicha información que permita una vez más justificar la importancia de su uso.

Podemos sistematizar que el método de destrucción de cianuro ÁCIDO CARO...

- 👉 Puede ser usado para el tratamiento de pulpas o soluciones clarificadas, garantizando en cada una de ellas reducciones muy altas de concentración de cianuro total.
- 👉 Comparado con los otros métodos oxidativos, el ácido Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, su cinética de reacción es rápida y el tiempo de residencia en menor.
- 👉 No requiere adición de catalizadores, a diferencia de los métodos con peróxido de hidrógeno o el INCO que utilizan sales de  $\text{Cu}^{+2}$  en sus procesos de detoxificación. Cabe indicar que la presencia de este ión puede afectar el curso normal de la cianuración, si es que está presente en el agua de retorno, pues como sabemos es cianicidas y sí, es descargado al medio ambiente en un nivel por encima de los LMP, sería perjudicial para la vida acuática.
- 👉 Es menos sensitivo a su descomposición frente a los metales pesados, a diferencia del método con peróxido de hidrógeno que sí se descompone y por ende exige mayor consumo de oxidante.
- 👉 Degrada fácilmente los cianuros WAD que provienen de las colas de las plantas de cianuración (cuyos valores de pH normalmente varían entre 10.5 y 11.5) pues al reducir el pH y mantenerlo a un valor ligeramente mayor nueve, provoca las disociaciones de estos.
- 👉 Degrada al  $\text{SCN}^-$  rápidamente a diferencia de los otros métodos, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno no lo oxida, el INCO lo oxida pero muy lentamente y con el método SINGLER lo oxida pero no bruscamente.
- 👉 Mejora la precipitación de los metales pesados, pues se ha garantizado la eliminación de los complejos de  $\text{SCN}^-$ .

- ☞ De manera particular, si se contara con Tratamientos de lechos biológicos que tratan menas de matriz sulfúrica, de ser garantizados la oxidación del  $\text{SCN}^-$  estos efluentes podrían ser reciclados a estos lugares para su posterior tratamiento natural.
- ☞ Garantiza en general, la no emisión de productos tóxicos, a diferencia de los métodos de detoxificación que utilizan sustancias cloradas, pues se puede permitir la formación de  $\text{CNCl}_{(g)}$  el cual es tóxico.
- ☞ Además de detoxificar a los cianuros éste ácido puede destruir a los fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas.
- ☞ Además de ser utilizados en las minas de oro, el ácido Caro es también aplicable para destruir los cianuros presentes en una serie de vertidos de residuos, que incluyen las operaciones de galvanoplastia, operaciones del hierro y acero, productos químicos orgánicos y plásticos.
- ☞ El diseño y la operación del proceso es relativamente simple en comparación con el INCO, por ejemplo, que requiere más controles para sus procesos.
- ☞ Los reactivos que este método requiere están disponibles ampliamente.
- ☞ Los costos de capital pueden ser menores en comparación con los otros tratamientos oxidativos.

Podemos decir entonces, que: el uso del método Acido Caro refleja una nueva tendencia entre todos los métodos de detoxificación conocidos y están comenzando a ser utilizado en varias plantas auríferas en todo el mundo.

#### 4.2.2 Desventajas:

- ☞ El tratamiento de minerales provenientes de soluciones claras resultaría ser más elevado su costo, si lo comparamos con los métodos tradicionales tales como el método del peróxido de hidrógeno. Es por ello que es más aplicable a pulpas que a soluciones.
- ☞ Requiere mayor exigencia en cuanto a la seguridad. Controlar un tanque de peróxido resulta más fácil que el control de dos (ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno), por ejemplo.
- ☞ La reacción de generación del ácido Caro requiere de los mayores cuidados, esta puede ser peligrosa.
- ☞ Altas concentraciones de cianato pueden ser producidas, incrementando la concentración de amoníaco en la solución.

#### 4.3 Consideraciones Operativas sobre la Destrucción del cianuro.

Si bien es cierto las minas que utilizan cianuro en sus procesos cuentan con normas de seguridad; sin embargo, siempre existe el riesgo de un derrame de cianuro, el cual sería un impacto catastrófico para el medio ambiente, más aun sabiendo que se manejan en grandes cantidades. Ante ello, los embalses de almacenamiento deben ser diseñados para resistir condiciones climáticas extremas, tales como tormentas, crecidas y eventos sísmicos. Pero no siempre se logra impedir lo relativo a los desbordamientos, ante ello debemos anticiparnos a los cambios, ser más proactivos que reactivos en la toma de decisiones, por ejemplo.

El cianuro descargado al medio ambiente proviene, principalmente, de:

- ✓ Las purgas periódicas realizadas para mantener la calidad de la solución de lixiviación.
- ✓ Las filtraciones desde las canchas de relaves
- ✓ Las purgas en el rebose de la cancha de relaves para controlar el balance total del agua del sistema.

Para tratar de optimizar la economía del proceso se opta por minimizar el impacto del cianuro sobre el medio ambiente, así como optimizar el consumo del mismo. La economía del proceso guarda estrecha relación con el consumo: el cianuro es caro y cualquier porción que no se pueda emplear nuevamente debe ser destruido antes de la descarga del efluente.

Según la Guía Ambiental para el manejo del cianuro, se aconseja observar las siguientes prácticas operativas con el fin de reducir el consumo de cianuro:

- ✓ Intentar retener el cianuro en el circuito en vez de permitir su descarga a la cancha de relaves.
- ✓ Controlar estrictamente las adiciones de agua al circuito, con el fin de disminuir la necesidad de purgas de la solución.
- ✓ Estudiar la posibilidad de automatizar el control de las dosis y adiciones de cianuro.

En general, en las minas que utilizan procesos de cianuración normalmente todo lo que son efluentes cianurados se re circulan al proceso, previo balance de materia, porque en esa recirculación podemos encontrar pequeñas cantidades de oro, plata y de cianuro libre, que pueden ser aprovechables.

En lo particular, para una solución Barren (que proviene del proceso Merrill Crowe) que llega a la poza de eventos (de geo membrana) para su recirculación posterior, debe haberse garantizado que su descarga tenga un nivel de cianuro por debajo de los 50 ppm, ello implica que previamente debe haberse realizado una detoxificación en pulpa.

Pero qué sucede en temporada de lluvias (de diciembre a abril por ejemplo), como sabemos este nivel de la poza aumenta considerablemente. Esto implicará que la solución del reboce sea tratado rápidamente, antes de permitir su salida al medio ambiente. Lo que necesariamente deberá pasar por la Planta de detoxificación en la que se deberá garantizar con los LMP vigentes.

Como vemos, el proceso de detoxificación no es continuo y lo que se trata de destruir son los excesos de cianuro. Cabe indicar que la planta de cianuración requerirá de todas maneras de una purga por la presencia del CN wad pues como se sabe, lo que sirve para la lixiviación (lo que va en el retorno) es el cianuro libre que viene después del espesamiento.

#### **4.4 Impactos del cianuro sobre la salud y el ambiente**

Las evaluaciones completas del riesgo exigen especificaciones detalladas de las condiciones inherentes al sitio. En el caso del cianuro, su uso varía tanto que el riesgo puede evaluarse significativamente solo si se consideran los procedimientos operativos inherentes a un sitio en particular. No obstante, es posible describir los peligros que representan el cianuro y las posibles exposiciones.

#### 4.4.1 Intoxicación cianhídrica en seres humanos

El cianuro es un veneno de acción rápida que es capaz de matar a una persona en cuestión de minutos si está expuesta a una dosis suficientemente elevada. Los seres humanos pueden estar expuestos al cianuro mediante inhalación, ingestión o absorción a través de la piel.

La forma más tóxica del cianuro es el HCN gaseoso, el mismo que pertenece a la gran clase de tóxicos anti oxígenos, capaces de detener las oxidaciones en un punto distinto a la fase de movilización del oxígeno.

En la siguiente tabla se indica la interpretación cuantitativa de los resultados analíticos relacionados a la toxicidad del cianuro.

Tabla N° 441 interpretación de la concentración de cianuro en la sangre.  
Extraído de CALABUIG G.

Concentración del cianuro en la sangre (mg/L <sub>sangre</sub> )	Interpretación de los resultados
< 0.1 ppm	Es lo normal
> 0.5 ppm	Intoxicación aguda por ingestión
> 1.0 ppm	Intoxicación mortal por ingestión
> 0.2 ppm	Intoxicación aguda por inhalación de HCN

Una vez que está en los pulmones o el estómago, el cianuro puede pasar rápidamente a la corriente sanguínea. Cierta porción del cianuro es transformada a tiocianato, sustancia que es menos peligrosa y abandona el cuerpo en la orina. Una pequeña cantidad de cianuro es convertida en el cuerpo a anhídrido carbónico, que abandona el cuerpo en el aliento. En casos de exposición a niveles bajos, la mayor parte del cianuro y sus productos abandonan el cuerpo durante las 24 horas después de la exposición. La manera como el cianuro entra y abandona el cuerpo es similar en seres humanos y en animales.

La exposición a cantidades pequeñas de cianuro puede ser fatal. La gravedad de los efectos depende en parte de la forma de cianuro; por ejemplo, cianuro de hidrógeno gaseoso o sales de cianuro. La exposición a niveles altos de cianuro durante un período breve daña el cerebro y el corazón y puede producir coma y la muerte. El cianuro produce efectos tóxicos a niveles de 0,05 miligramos de cianuro por decilitro de sangre (mg/dL) o mayores y casos fatales han ocurrido a niveles de 0,3 mg/dL o mayores.

Unas de las primeras indicaciones de intoxicación con cianuro es la respiración rápida y profunda, seguida de convulsiones y pérdida del conocimiento. Estos síntomas pueden manifestarse rápidamente, dependiendo de la cantidad de cianuro ingerida. Los efectos a la salud luego de respirar, ingerir o beber grandes cantidades de cianuro, son similares.

El cianuro entra en el cuerpo a través de la piel más lentamente que cuando se respira o ingiere. El contacto de la piel con cianuro de hidrógeno o con sales de cianuro puede producir irritación y ampollas. Es improbable exponerse a cantidades suficientemente altas de cianuro en el ambiente como para que le cause efectos adversos a su salud.

El cianuro impide a las células utilizar el oxígeno, lo cual causa hipoxia de los tejidos y "cianosis" (decoloración azulada de la piel). El sistema respiratorio deja de nutrir a las células con oxígeno, un estado que, si no se trata, causa respiración rápida y profunda seguida por convulsiones, pérdida del conocimiento y asfixia. El antídoto más común es el nitrito de amilo, que puede administrarse en forma oral o por inyección.

Aunque hay muchas fuentes diarias de exposición al cianuro (escapes de los automóviles, humo de tabaco e incendios), el cianuro no se acumula en los tejidos porque el cuerpo transforma esas pequeñas cantidades en un compuesto menos tóxico llamado tiocianato, que luego se excreta. No es conocido que el cianuro cause cáncer o defectos congénitos o que pueda afectar adversamente la reproducción.

#### **4.4.1.1 Exposición de los Trabajadores**

La posibilidad de que un trabajador entre en contacto con cianuro en las minas tiene lugar durante la recepción, descarga, manipulación y almacenamiento de briquetas sólidas de cianuro de sodio.

Si el proceso de cianuración se mantiene en un alto nivel de alcalinidad (pH de 10.5 o superior), casi todo el cianuro libre está presente como  $\text{CN}^-$  en las soluciones del proceso.

En tales condiciones, la volatilidad del cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ) de las soluciones es baja, de manera que el riesgo de inhalación para los trabajadores es manejable. La mayoría de los seres humanos pueden detectar el olor del cianuro de hidrógeno gaseoso (olor a almendra amarga) en concentraciones inferiores a las que pueden resultar peligrosas para su salud.

Los trabajadores deben usar protección respiratoria contra los posibles peligros a través del aire.

La capacitación para la colocación, uso y prueba de dicho equipo se incorpora a los procedimientos de la compañía relacionados con la salud y la seguridad. Véase anexo N° 5.

La mayoría de las modernas operaciones mineras tienen detectores o monitores de HCN gaseoso que hacen sonar alarmas en áreas cerradas donde pueda haber HCN gaseoso.

#### **4.4.2 Toxicología e Impactos Ambientales**

Los materiales peligrosos afectan no solo a los seres humanos, sino también a los receptores ecológicos.

En los ambientes mineros, hay tres grupos importantes de receptores ecológicos o ambientales: los mamíferos, los reptiles y los anfibios; las aves (especialmente las aves silvestres migratorias); y los peces y otros integrantes de la vida acuática.

Existen pocos informes sobre impactos adversos importantes sobre los animales causados por el cianuro en emplazamientos mineros.

El cianuro de sodio y las soluciones que contienen cianuro se manejan en áreas restringidas de los emplazamientos mineros.

El acceso de los animales que caminan o se arrastran está limitado por paredes, plataformas de hormigón, bermas y vallas, y al mismo tiempo, la presencia de personas alrededor de las instalaciones mineras también disuade a los animales de acercarse.

La principal preocupación respecto de las aves silvestres o aves migratorias, siempre ha sido la exposición al cianuro en estanques abiertos.

#### 4.5 Tratamiento a la intoxicación por cianuro

Naturalmente el cianuro se metaboliza en el hígado utilizando cuatro vías metabólicas diferentes, una de las cuales considero importante mencionar. La enzima rodanasa permite la conversión del 80% del  $\text{CN}^-$  a  $\text{OCN}^-$  en presencia de tiosulfato,  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ , según la siguiente ecuación:



Ante la ingestión de sales cianuradas: Administrar abundante cantidad de alcalinos para neutralizar el HCl del estómago. El objetivo de esta terapéutica es impedir la descomposición del agente tóxico y la liberación del HCN naciente.

Si hubiera HCN no absorbido en el estómago, hay una serie de tratamientos neutralizantes, tales como:

1. El  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  que junto con la sangre, transforma el HCN en  $\text{SCN}^-$
2. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  (agua oxigenada) que junto con el HCN da **Oxamida,  $(\text{CONH}_2)_2$**
3. El  $\text{KMnO}_4$  junto con el  $\text{NaHCO}_3$ , que transforma los  $\text{CN}^-$  en  $\text{OCN}^-$
4. El  $\text{FeSO}_4$  en combinación con un alcalino débil ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) da lugar a la formación de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$
5. El hidrato de óxido de **hierro coloidal**, forma con los cianuros, el **azul de Prusia**, precipitado insoluble.

### CONCLUSIONES:

- El Acido de caro sería la mejor aplicación en Destrucción de Cianuro a utilizar en pulpa (solución mineral) en comparación de utilizar los métodos de Peróxido de Hidrógeno o INCO. Esto debido a su mayor eficiencia en la detoxificación de las especies cianuradas, que para iguales condiciones de cabeza los resultados indican que el modelo de ácido Caro tiene una cinética 73% más rápida que el método INCO y 89% más rápida que el método del peróxido de hidrógeno.
- Para la prueba a nivel Piloto, teniendo la pulpa un porcentaje de sólidos del 45%,y para una dosificación total de 1.75 ml AC/L de pulpa, utilizada en cuatro tanques de reacción, se logró la destrucción del 98.79% del cianuro total, el 99.45% del cianuro wad y el 99.6% del cianuro libre; y se alcanzó una eficiencia cinética del 13% mayor de la destrucción del cianuro wad respecto del cianuro total.
- Para las pruebas a nivel bachth para efluente en pulpa con un 56% de sólidos y utilizando 3.0 ml de solución ácido Caro, se consume en 25 minutos de reacción el 99.88% del cianuro wad presente, teniendo como eficiencia de destrucción en wad el 42.6% más rápida respecto al cianuro libre. Del mismo modo para una dosificación de 3.5 ml de solución ácido Caro, en el mismo tiempo de reacción

se destruye el 99.92% del cianuro wad presente y se alcanzó una eficiencia cinética del 83.1% mayor respecto del cianuro libre. Esto demuestra la alta eficiencia que tiene el ácido Caro en la destrucción del efluente en pulpa, siendo mayor cuando se tiene más porcentaje de sólidos.

- Si bien tanto en las pruebas a nivel bach y piloto, no se ha logrado alcanzar los LMP, para el D.S. N° 010 MINAM 2010 vigente, considero que lo informado justifica la efectividad del método en garantizar la destrucción del cianuro. Queda de por medio analizar los ajustes respectivos que deberá hacerse para optimizar más dicho tratamiento.
- El uso del ácido Caro, permite la protección del medio ambiente ya que brinda un soporte extra, puesto que sus residuos son sustancias de no contaminantes.

## BIBLIOGRAFÍA

ALARCÓN G., M. Tesis, "Proyecto para la instalación de una planta de destrucción de cianuros y eliminación de metales en efluentes cianurados procedentes del tratamiento de minerales sulfurados". Universidad Nacional de Ingeniería. Perú p. 1 – 50.

ÁLVAREZ, RODRIGO. Tesis Doctoral, "Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones de procesos de cianuración en minería de oro". 2005. Universidad de Oviedo. Extraído el 12/04/11 de [http://biblioteca.universia.net/html\\_bura/ficha/params/title/aplicacion-sistemas-pasivos-tratamiento-soluciones-residuales-procesos-cianuracion-mineria-oro/id/34395227.html](http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/title/aplicacion-sistemas-pasivos-tratamiento-soluciones-residuales-procesos-cianuracion-mineria-oro/id/34395227.html) p. 25 - 45 / 69 - 96

BERASTAIN ARTURO. Destrucción de cianuros en efluentes mineros.. <http://es.scribd.com/doc/231223/destruccion-de-cianuro-en-efluentes-mineros>. Consorcio Minero Horizonte. Revisado 13/10/2011

CAMPOS P., RAFAEL. Revista Minas, "Destrucción del Cianuro por Oxidación Química una Aplicación del ÁCIDO DE CARO"

CALABUIG GISBERT. "Medicina Legal y Toxicología" 6ta. Edición p. 836 - 841

DÍAZ I. CONDORI C. Tesis, "Proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el método INCO en efluentes mineros". Universidad Nacional de Ingeniería. Perú

DOMIC M., ESTEBAN. "Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones". 1era. Edición 2001, p. 160 – 175; 195-199

FERNÁNDEZ, BEGOÑA. Tesis Doctoral, "Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina". 2007. Universidad de Oviedo. Extraído el 05/03/11 de <http://www.tesisenred.net/handle/10803/31849>. p. 36 - 57 / 80 - 105

FMC Corporation. Artículo. "Hydrogen Peroxide and Caro's Acid Powerful Oxidants for Cyanide Destruction. [http://www.fmcchemicals.com/division\\_hydrogenperoxide.asp](http://www.fmcchemicals.com/division_hydrogenperoxide.asp)

Ministerio de Energía y Minas. Perú. Guía Ambiental para el manejo del cianuro [www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/cianuro.pdf](http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/cianuro.pdf) .

NAVA, F., ELORZA, E., y otros. Revista de Metalurgia, ENE.-FEB. 2007, "Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. p. 20-28

PONCE, M., y CÁCERES, J. Artículo "Tecnologías de degradación de cianuro para plantas metalúrgicas auríferas. p. 1-13

QUISPE S., YANE. Tesis "Destrucción de cianuro en la mina Pierina". Universidad Nacional de Ingeniería. Lima – Perú.

## **ANEXOS**

ANEXO N° 1: Límites Máximos permisibles LMP para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas. D.S. N° 010-2010-MINAM

ANEXO N°2: Marcha analítica. Preparación del Ácido Caro

ANEXO N° 3: Pruebas Batch

ANEXO N° 4: Cartillas de respuesta a Emergencias

## ANEXO Nº 1

LMP para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas.

D.S. Nº 010-2010-MINAM

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el Promedio anual
pH		6 - 9	6 - 9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasas	mg/L	20	16
Cianuro Total	mg/L	1	0,8
Arsénico Total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio Total	mg/L	0,05	0,04
Cromo Hexavalente(*)	mg/L	0,1	0,08
Cobre Total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo Total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio Total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc Total	mg/L	1,5	1,2

(\*) En muestra no filtrada

- Los valores indicados en la columna “Límite en cualquier momento” son aplicables a cualquier muestra colectada por el Titular Minero, el Ente Fiscalizador o la Autoridad Competente, siempre que el muestreo y análisis hayan sido realizados de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes del Ministerio de Energía y Minas; en este Protocolo se establecerán entre otros aspectos, los niveles de precisión, exactitud y límites de detección del método utilizado.

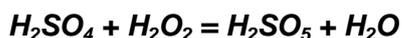
- Los valores indicados en la columna “Promedio anual” se aplican al promedio aritmético de todas las muestras colectadas durante el último año calendario previo a la fecha de referencia, incluyendo las muestras recolectadas por el Titular Minero y por el Ente Fiscalizador siempre que éstas hayan sido recolectadas y analizadas de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes del Ministerio de Energía y Minas.

## ANEXO Nº 2

### MARCHA ANALÍTICA PREPARACIÓN DEL ACIDO CARO

#### **INTRODUCCION**

El Acido Caro es producido en el mismo lugar en un mezclador propio, mezclando un concentrado de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) de acuerdo al equilibrio de la siguiente reacción.



Esta reacción es altamente exotérmica y el principal componente de este producto, el ácido peroximonosulfúrico ( $H_2SO_5$ ), es más poderoso como oxidante que el  $H_2O_2$ .

#### **EQUIPOS Y MATERIALES**

- Agitador Magnético.
- Vaso de 500ml.
- Probetas.
- Fiola.
- Fuente.

- Hielo.

#### **COMPUESTOS**

- Agua.
- Acido Sulfúrico.
- Peróxido de Hidrogeno.

#### **PREPARACION**

- Antes de empezar la preparación, el personal que va manipular estos reactivos debe estar familiarizado con las hojas de seguridad de cada compuesto.
- Se debe conocer la concentración del Acido Sulfúrico y el Peróxido de Hidrógeno.

- Algunas cantidades de reactivos están mostradas en la siguiente tabla para la preparación de 3 típicos Ácidos Caro, todos utilizando la razón molar de 3:1 ( $H_2SO_4:H_2O_2$ ).

$H_2SO_4$		$H_2O_2$		% $H_2SO_5$
%	gr	%	gr	Ácido Caro
98	100	70	16.2	29
98	100	60	18.9	28
98	100	70	15.5	27
98	100	50	22.7	25

- La composición típica se muestra en la siguiente tabla de Ácido Caro hecho de las siguientes composiciones 50%, 60% y 70% de Peróxido de Hidrógeno y 98 % de Acido Sulfúrico en el rango de razón molar ( $H_2SO_4:H_2O_2$ ) de 1:1 a 1:3.

Composición de mezcla de Ácido Caro.

Composición de Reactivos %W/W	$H_2SO_4:H_2O_2$	Composición % W/W		
	Razón Molar	$H_2SO_5$	$H_2SO_4$	$H_2O_2$
98 % $H_2SO_4$ 70 % $H_2O_2$	01:01	42	31	10
	02:01	39	46	2
	03:01	29	60	1
98 % $H_2SO_4$ 60 % $H_2O_2$	01:01	33	35	11
	02:01	35	46	3
	03:01	28	58	1
98 % $H_2SO_4$ 50 % $H_2O_2$	01:01	23	40	13
	02:01	28	49	4
	03:01	26	58	2

- Preparar una fuente con hielo.
- En un vaso de 250 – 300 ml colocar un agitador magnético.
- Agregar 100 gr de Ácido Sulfúrico 98 %
- Agregar muy lentamente Peróxido de Hidrógeno al 70%, sin que la temperatura de la mezcla supere los 20 °C.
- Rotular la solución preparada.

## ANEXO Nº 3

### PRUEBAS BATCH

#### Prueba batch Nº1

Eficiencia de destrucción del cianuro wad y cianuro libre con ácido Caro.  
Dosificación de 3.5 ml

Descripción de muestra	pH	Tiempo (min)	CN- Wad (ppm)	CN- Libre (ppm)	Acido Caro
Inicial	9.8	0	189	50	
1ra muestra	9.5	5	90	36	0.1
2da muestra	9.3	10	20	10	2
3ra muestra	9.4	15	3	0	1
4ta muestra	9.5	20	0.8	0	0.3
5ta muestra	9.5	25	0.1	0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN (ml)					3.5



Dstrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.5 ml

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 86% más rápida que la destrucción del cianuro libre.

## Prueba batch N°2

Eficiencia de destrucción del cianuro wad y cianuro libre con ácido Caro.  
Dosificación de 3.5 ml

Descripción de muestra	pH	Tiempo (min)	CN- Wad (ppm)	CN- Libre (ppm)	Acido Caro
Inicial	9.8	0	189	50	
1ra muestra	9.5	5	110	42	0.1
2da muestra	9.5	10	15	9	2
3ra muestra	9.3	15	3	0	1
4ta muestra	9.4	20	1	0	0.3
5ta muestra	9.4	25	0.2	0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN (ml)					3.5



Destrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.5 mL.

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 85% más rápida que la destrucción del cianuro libre.

### Prueba batch N°3

Eficiencia de destrucción del cianuro wad y cianuro libre con ácido Caro.  
Dosificación de 3.0 ml

Descripción	pH	Tiempo	CN- Wad	CN- Libre	Ácido Caro
		(min)	(ppm)	(ppm)	(ml/L)
Inicial	9.8	0	189	50	
Paso 1	9.5	5	116	40	0.1
Paso 2	9.2	10	25	10	2
Paso 3	9.5	15	10.5	3	0.7
Paso 4	9.3	20	1.1	0	0.1
Paso 5	9.3	25	0.3	0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN					3



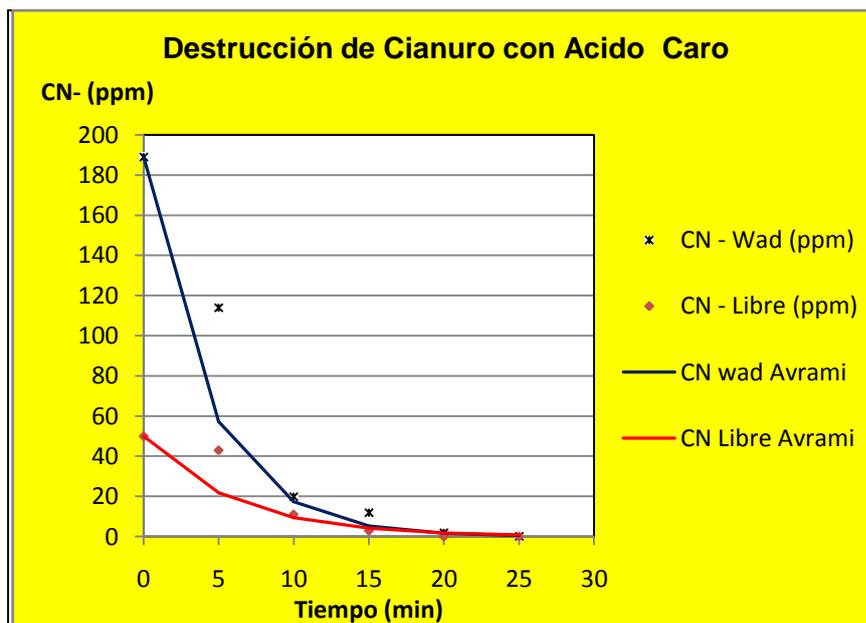
Dstrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.0 ml

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 41% más rápida que la destrucción del cianuro libre.

#### Prueba batch N°4

Eficiencia de destrucción del cianuro wad y cianuro libre con ácido Caro.  
Dosificación de 3.0 ml

Descripción de muestra	pH	Tiempo (min)	CN- Wad (ppm)	CN- Libre (ppm)	Acido Caro
Inicial	9.8	0	189	50	
1ra muestra	9.3	5	114	43	0.1
2da muestra	9.5	10	20	11	2
3ra muestra	9.4	15	12	3	0.7
4ta muestra	9.3	20	2	0	0.1
5ta muestra	9.3	25	0.2	0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN					3



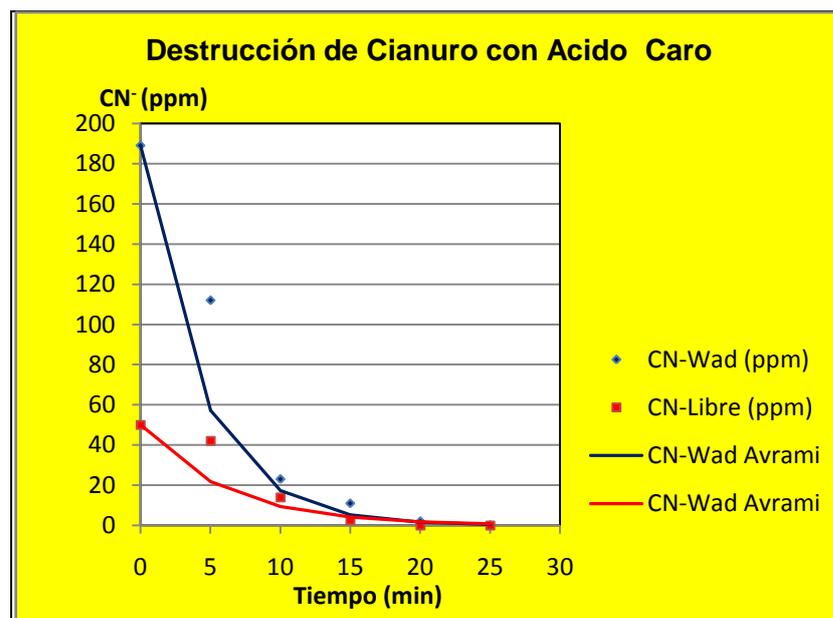
Dstrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.0 ml

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 44% más rápida que la destrucción del cianuro libre.

### Prueba batch N°5

Eficiencia de destrucción del cianuro wad y cianuro libre con ácido Caro.  
Dosificación de 3.0 ml

Descripción de muestra	pH	Tiempo (min)	CN- Wad (ppm)	CN- Libre (ppm)	Acido Caro
Inicial	9.8	0	189	50	
1ra muestra	9.5	5	112	42	0.1
2da muestra	9.7	10	23	14	2
3ra muestra	9.6	15	11	2.5	0.7
4ta muestra	9.3	20	2	0	0.1
5ta muestra	9.3	25	0.2	0	0.1
TOTAL DE DOSIFICACIÓN					3



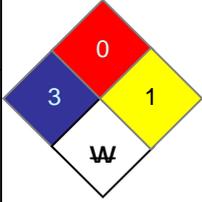
Destrucción de Cianuro Wad y Libre obtenida para una dosificación de ácido Caro de 3.0 ml

La eficiencia de destrucción del cianuro wad es el 43% más rápida que la destrucción del cianuro libre.

## ANEXO Nº 4

### CARTILLAS DE RESPUESTA A EMERGENCIAS

#### CIANURO DE SODIO

<b>1. Nombre de la Compañía :</b>	<b>3. Fórmula</b>	<b>4. Código UN</b>	<b>6. Simbología NFPA</b>
	NaCN	1689	
<b>2. Telef. de Emergencia : 244 - 5110</b>	<b>5. Clasificación UN :</b>		
<b>Departamento de Medio Ambiente :</b>	<b>Clase nº 6</b>		
<b>Almacén General :</b>	Material Peligroso e Irritante		
<b>7. Estado y aspecto físico :</b>		<b>8. Propiedades Particulares :</b>	
Sólido blanco con débil olor a almendra.		En presencia de humedad esta sustancia puede generar Ácido Cianhídrico (HCN)	
<b>9. Equipo de Protección Personal ( E.P.P. )</b>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>· Mameluco de protección anticorrosivo.</li> <li>· Equipo de Respiración autocontenido.</li> <li>· Guantes protectores de goma o plástico.</li> <li>· Casco protector.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>· Botas de jebe de seguridad.</li> <li>· Lentes de Plástico con protectores laterales.</li> <li>· Estación de lavado de ojos.</li> </ul>	
<b>10. En caso de Accidente :</b>			
<b>Riesgo</b> <b>SI OCURRE ESTO</b> 	<b>Acciones</b> <b>HAGA ESTO</b> 		
 <b>I. FUGAS DERRAMES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Evaluar la magnitud del accidente e informar inmediatamente al Comité de Crisis.</li> <li>· Aislar la zona en la cual se produjo el derrame.</li> <li>· Si llueve cubra el cianuro, evitando que éste se diluya y alcance cunetas, ríos, lagunas, etc.</li> <li>· No deben ingresar personas sin el equipo de seguridad apropiado.</li> <li>· Suministrar los primeros auxilios a los accidentados.</li> </ul>		

 <p>II. FUEGO</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Evaluar el riesgo del accidente e informar inmediatamente a su Supervisor.</li> <li>· Aislar la zona</li> <li>· Combatir el incendio con extintores de polvo químico sin poner en riesgo la integridad física.</li> <li>· No se debe utilizar agua para apagar el fuego.</li> <li>· Conducir el agua contaminada a una poza de emergencias.</li> <li>· Suministrar los primeros auxilios a los accidentados.</li> </ul>
<p>SI OCURRE ESTO</p> 	<p>HAGA ESTO</p> 
 <p>INTOXICACIÓN EXPOSICION</p>	 <p><b>PRIMEROS AUXILIOS</b></p> <p><b><u>Ingestión :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Si la persona está consciente, darle abundante agua.</li> <li>· Después de haberle dado agua inducir al vómito.</li> <li>· No provocar el vómito en una persona inconsciente.</li> <li>· Aplicar el antídoto Nitrito de Amilo, tal y como se describe líneas abajo (Advertencias Especiales)</li> </ul> <p><b><u>Inhalación :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Determinar los signos vitales de la víctima.</li> <li>· Mueva a la víctima a un lugar con aire fresco.</li> <li>· En caso de paro respiratorio emplear el método de reanimación cardiopulmonar (RCP).</li> <li>· Mantener al paciente abrigado y acostado.</li> </ul> <p><b><u>Contacto con la piel :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Quítele la ropa contaminada y lave la piel con abundante agua.</li> <li>· Mantener al accidentado abrigado.</li> </ul> <p><b><u>Contacto con los ojos :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Lavar los ojos inmediatamente con abundante agua, levantando ocasionalmente los párpados inferiores y superiores.</li> </ul>

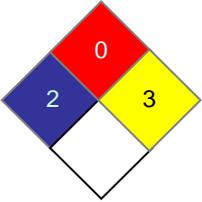
**ADVERTENCIAS ESPECIALES :**

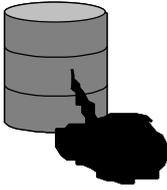
**Administración del Antídoto: Nitrito de Amilo.**

- Rompa la ampolla de Nitrito de Amilo en un paño y colóquelo debajo de la nariz de la víctima por 15 segundos, si es necesario repita este procedimiento cada tres minutos cada vez con una nueva ampolleta, al finalizar la administración de la tercera ampolla

<p>administre oxígeno.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· El nitrito de amilo es inflamable, por ello en la administración retire todas las fuentes de ignición y no fume.</li> <li>· Al aplicar la ampolla, se debe hacer con el viento por la espalda. En caso contrario se podrá inhalar la sustancia y presentar desvanecimientos o mareos y no cumplir por consiguiente con ayudar al paciente.</li> </ul>
<p><b>INCOMPATIBILIDAD CON OTROS PRODUCTOS :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· El contacto con oxidantes fuertes como nitratos y cloratos puede provocar incendios y explosiones.</li> <li>· El contacto con ácidos y sales ácidas puede provocar la formación inmediata de gases tóxicos e inflamables de Ácido cianhídrico.</li> </ul>

## PEROXIDO DE HIDRÓGENO (al 50%)

<b>1. Nombre de la Cía :</b>	<b>3. Fórmula</b>	<b>4. Código UN</b>	<b>6. Simbología NFPA</b>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2015	
<b>2. Teléfonos de Emergencia:</b>	<b>5. Clasificación UN :</b>		
<b>Departamento de Medio Ambiente :</b>	<p><b>Clase nº 5</b> Materiales Oxidantes y Peróxidos</p>		
<b>Almacén General :</b>			
<b>7. Estado y aspecto físico :</b>		<b>8. Propiedades Particulares :</b>	
Líquido incoloro con un olor ligeramente penetrante.		Se descompone lentamente a temperaturas ordinarias y si el recipiente está cerrado acumula presión.	
<b>9. Equipo de Protección Personal ( E.P.P. )</b>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>· Mameluco de protección anticorrosivo.</li> <li>· Equipo de respiración auto contenido.</li> <li>· Guantes de goma /neopreno resistente a químicos.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>· Casco protector, plástico.</li> <li>· Botas de goma impermeables.</li> <li>· Lentes de Plástico con protectores laterales.</li> </ul>	
<b>10. En caso de Accidente :</b>			
<p><b>Riesgo</b> <b>SI OCURRE ESTO</b></p> 		<p><b>Acciones</b> <b>HAGA ESTO</b></p> 	

 <p>III. FUGAS Y DERRAMES</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Evaluar la magnitud del accidente e informar inmediatamente al su supervisor.</li> <li>· Evacuar el área inmediatamente.</li> <li>· Cercar el área con parantes y colocar una cinta roja de seguridad con la inscripción PELIGRO NO PASAR.</li> <li>· No permitir el ingreso de personas a la zona de emergencias, sin el Equipo de Protección personal adecuado.</li> <li>· Eliminar todas las fuentes de ignición.</li> <li>· Suministrar los primeros auxilios a los accidentados.</li> </ul>
--	---

<p>SI OCURRE ESTO</p> 	<p>HAGA ESTO</p> 
 <p>INTOXICACIÓN EXPOSICION</p>	 <p><b>PRIMEROS AUXILIOS</b></p> <p><b><u>Ingestión :</u></b> No induzca al vómito. Si está consciente, hágale beber mucha agua, busque atención médica de inmediato. En caso de pérdida de conocimiento o convulsiones, no suministre nada por vía oral.</p> <p><b><u>Inhalación :</u></b> Traslade a la victima a un lugar con aire fresco. En caso de falta de respiración, aplique respiración artificial. Busque atención médica de inmediato.</p> <p><b><u>Contacto con la piel :</u></b> Enjuague de inmediato la piel con chorros de agua corriente durante 15 minutos. Retire la ropa y zapatos contaminados. Si la irritación en la piel persiste luego de su exposición bajo chorro de agua, busque atención médica de inmediato. Destruya la ropa y zapatos contaminados.</p> <p><b><u>Contacto con los ojos :</u></b> Lave de inmediato los ojos con gran cantidad de agua corriente durante 15 minutos, levantando ocasionalmente los párpados superiores e inferiores.</p>
<p><b>ADVERTENCIAS ESPECIALES :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· El peróxido de hidrógeno líquido ataca algunas clases de plásticos, caucho y revestimientos; muchos pueden encenderse.</li> </ul>	

· La mayoría de los materiales combustibles, en contacto con los productos de su descomposición, pueden encenderse espontáneamente.

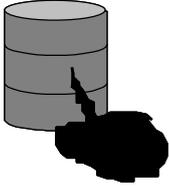
**INCOMPATIBILIDAD CON OTROS PRODUCTOS :**

· El contacto con la mayoría de los materiales orgánicos o fácilmente oxidables y con los combustibles, puede provocar incendios y explosiones.

· En contacto con hierro, cobre, bronce, cromo, cinc, plomo, magnesio, plata y otros materiales catalíticos provoca una descomposición rápida y el desprendimiento de oxígeno gaseoso y calor, lo cual puede aumentar la presión en el recipiente.

**ACIDO SULFURICO**

<b>1. Nombre de la Cía :</b>	<b>3. Fórmula</b>	<b>4. Código UN</b>	<b>6. Simbología NFPA</b>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1830	
<b>2. Teléfonos de Emergencia :</b>	<b>5. Clasificación UN :</b>		
<b>Departamento de Medio Ambiente :</b>	<p align="center"><b>Clase nº 8</b> Materiales Corrosivos</p>		
<b>Almacén General :</b>			
<b>7. Estado y aspecto físico :</b>	<b>8. Propiedades Particulares :</b>		
Líquido aceitoso, entre incoloro y color café oscuro.	No es combustible por sí sólo, sin embargo es altamente reactivo y por contacto puede encender combustibles finamente divididos.		
<b>9. Equipo de Protección Personal ( E.P.P. )</b>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>· Mameluco resistente al ácido.</li> <li>· Respirador de aire autocontenido.</li> <li>· Guantes de Jebe resistentes al ácido.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>· Casco protector.</li> <li>· Botas de jebe de seguridad.</li> <li>· Anteojos de Seguridad.</li> </ul>	
<b>10. En caso de Accidente :</b>			
<b>Riesgo</b> <b>SI OCURRE ESTO</b> 	<b>Acciones</b> <b>HAGA ESTO</b> 		

 <p>IV. FUGAS DERRAMES</p>	<p>Y</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Evaluar el riesgo del accidente e informar inmediatamente al Supervisor.</li> <li>· Aislar la zona del derrame, con la cinta de Seguridad PELIGRO NO PASAR.</li> <li>· Cubrir los derrames pequeños con arena y luego cal o ceniza de sosa, recupere los residuos en contenedor plástico.</li> <li>· Evacue al personal del área y manténgalos contra el viento hasta que se disperse el gas generado.</li> <li>· Suministra los primeros auxilios a los accidentados.</li> </ul>
 <p>V. FUEGO</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Evaluar la magnitud del accidente e informar inmediatamente al Supervisor.</li> <li>· El ácido sulfúrico no es combustible, pero puede inflamar otros materiales al entrar en contacto con ellos. Evacuar el área de peligro.</li> <li>· Cercar el área con parantes y colocar una cinta roja de seguridad con la inscripción PELIGRO NO PASAR.</li> <li>· Combatir inmediatamente, utilizando: Extintor Polvo químico y/o CO2. NO se debe aplicar agua directamente al ácido.</li> <li>· De seguir, comunicar al comité de crisis, de acuerdo al procedimiento de comunicaciones.</li> <li>· Sumistrar los primeros auxilios a los accidentados.</li> </ul>
<p>SI OCURRE ESTO</p> 	<p>HAGA ESTO</p> 
 <p>INTOXICACIÓN EXPOSICIÓN</p>	 <p>PRIMEROS AUXILIOS</p> <p>Ingestión :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Si la víctima esta consciente, darle inmediatamente abundante agua para diluir al ácido sulfúrico.</li> <li>· No induzca al vómito.</li> </ul> <p>Inhalación :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Traslade a la víctima al aire libre.</li> <li>· Notifique inmediatamente al supervisor.</li> <li>· Si la víctima no respira aplíquelo respiración artificial (RCP)</li> <li>· Si la victima respira con dificultad administre oxígeno.</li> </ul> <p>Contacto con la piel y ojos :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Enjuague inmediatamente con abundante chorro de agua, el área afectada durante por lo menos 15 minutos.</li> <li>· Retire la ropa y el calzado contaminado de la víctima y lavar con abundante agua.</li> </ul>

#### **INCOMPATIBILIDAD CON OTROS PRODUCTOS:**

- No mezclarlo con sales de fluoruro porque genera gas venenoso Fluoruro de Hidrógeno.
- Para trabajar con tuberías que transporten ácido se debe tener en consideración que las mismas se encuentran vacías, de lo contrario la presencia de Hidrógeno puede reaccionar violentamente al contacto con una chispa.
- La reacción del agua con ácido es violenta y exotérmica.

#### **FOTOS**



Foto N° 1: **Muestra de pulpa**



Foto N° 2: **Equipo de Jarras para la destrucción de cianuro**