

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“EFECTO DEL PH Y DOSIS DE HIPOCLORITO DE CALCIO, EN
LA DEGRADACIÓN OXIDATIVA DE EFLUENTES LÍQUIDOS
CIANURADOS Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCION DE
METALES PESADOS”**

TESIS
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

HECTOR BERNABEL YAURI
MAYKOL SMITH QUISPE URETA

LIMA – PERÚ
2013

DEDICATORIA

Dedicamos este proyecto de tesis a
Dios y a nuestros padres.

A **Dios** porque ha estado con nosotros en cada paso que dimos, cuidándonos y dándonos fortaleza para continuar; a **nuestros padres**, quienes a lo largo de nuestras vidas han velado por nuestro bienestar y educación siendo nuestro apoyo en todo momento, depositándonos su entera confianza en cada reto que se nos presentaba sin dudar ni un solo momento en nuestra inteligencia y capacidad. Es por ello que somos lo que somos ahora.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos especiales a:

Ing. Cesar Osorio, profesor de la Escuela de Ingeniería Química, asesor de este proyecto final de carrera, quien fue nuestro guía en este camino, que gracias a sus conocimientos pudimos seguir adelante con nuestro proyecto de tesis.

A nuestros padres que sin su valioso apoyo no hubiéramos llegado tan lejos y ser los profesionales que ahora somos.

A nuestros profesores, que con su paciencia y conocimiento sembraron en nosotros semillas de sabiduría.

A nuestros amigos, compañeros y todos aquellas personitas que siempre estuvieron a nuestro lado para brindarnos con su amistad y cariño, aquella valiosa frase que nos animaba a salir adelante, SI SE PUEDE!!!

CONTENIDO

Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos	iii
Resumen.....	ix
Abreviaturas.....	xii
Introducción	13
Capítulo I	
MARCO METODOLÓGICO	14
1.1 Planteamiento del Problema.....	14
1.2 Antecedentes de la Investigación	16
1.3 Formulación del Problema.....	28
1.3.1 Problema General.....	28
1.3.2 Problema Específico	29
1.4 Justificación de la Tesis.....	29
1.5 Objetivos de la Tesis	30
1.5.1 Objetivo General.....	30
1.5.2 Objetivos Específicos.....	30
1.6 Hipótesis de la Tesis	31
1.6.1 Hipótesis General	31
1.6.2 Hipótesis Específicas.....	31
1.7 Diseño Metodológico	32
1.7.1. Tipo de Estudio	32
1.7.2. Metodología de Investigación	33
Capítulo II	
APLICACIÓN DEL CIANURO EN LA INDUSTRIA MINERA	42
2.1 Evolución, Estructura e Importancia en el Sector Minero.....	42
2.1.1 Evolución del Consumo y de la Producción.....	42
2.1.2 Transporte y Almacenamiento del cianuro.....	47
2.1.3 Proceso de Lixiviación.....	51
2.1.3.1 Lixiviación en tanque.....	52
2.1.3.2 Lixiviación en pila.....	53
2.2 Factores Claves en la Cianuración	54

2.2.1 El rol del oxígeno	54
2.2.2 El efecto del PH	54
2.2.3 Otros factores	54
2.3 Perspectivas del Sector Minero	56
2.4 Impacto Ambiental.....	58

Capítulo III

HIPOCLORITO DE CALCIO	64
3.1 Producción de Hipoclorito de Calcio	64
3.1.1 Insumos Utilizados en la Producción del Hipoclorito de Calcio	64
3.2 La Química del Hipoclorito de Calcio	64
3.3 Propiedades del Hipoclorito de Calcio	64
3.3.1 Propiedades Físicas	64
3.3.2 Propiedades químicas	65
3.4 Usos y Aplicaciones	65
3.5 Tecnologías de Destrucción de Cianuro.....	66
3.6 Química Básica del Cianuro	67
3.7 Terminología del Cianuro	68
3.8 La Química del Cianuro y de los Complejos del Cianuro	71
3.8.1 Cianuro de Hidrógeno.....	72
3.8.2 Cianuros Simples.....	74
3.8.3 Cianuros Complejos.....	75
3.8.4 Disociación e Intercambio.....	79
3.8.5 Precipitados Metal-Cianuro de Complejos Metálicos	80
3.8.6 Productos de descomposición y compuestos afines.....	81
3.9 Usos y Aplicaciones	85
3.10 Química de los compuestos de Cianuro en el Procesamiento de los minerales.....	86
3.10.1Lixiviación de Metales Preciosos.....	86
3.10.2Minerales Sulfurados.....	89
3.10.3Minerales de cobre	92
3.10.4Minerales de Hierro.....	93
3.10.5Minerales de Zinc.....	95
3.11 Cloruro Férrico.....	96

3.11.1. Conceptos Básicos del Cloruro Férrico.....	96
3.11.2. Producción del Cloruro Férrico	97
3.11.3. Propiedades del Cloruro Férrico	98
3.11.4. Aplicaciones del Cloruro Férrico.....	99
3.12 Aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales:.....	99
3.12.1 Remoción de fosfatos	99
3.12.2 Co-precipitación de trazas de metales	101
3.13 Sulfhidrato de Sodio	102
3.13.1 Conceptos Básicos del hidrosulfuro de sodio.....	102
3.13.2 Propiedades químicas y físicas.....	103
3.13.3 Estabilidad y reactividad	103

Capítulo IV

TECNOLOGIA DEL TRATAMIENTO DEL CIANURO	104
4.1 Perspectiva Histórica.....	104
4.2 Procesos Alternativos y Aplicaciones	105
4.3 Degradación Natural.....	106
4.3.1 Mecanismos de Degradación Natural	108
4.3.1.1 Especies de Cianuro	108
4.3.1.2 Caída del pH	108
4.3.1.3 Volatilización	109
4.3.1.4 Disociación de Complejos Metal-Cianuro	109
4.4 Biodegradación.....	112
4.5 Degradación con Acido de Caro	113
4.5.1 Mecanismo de la degradación con acido de caro.....	113
4.5.2 Montaje para la prueba en planta:	115
4.6 Proceso INCO (Metabisulfito de sodio).....	116
4.7 Degradación con Peróxido de Hidrogeno	117
4.7.1 Mecanismo de degradación con peróxido de hidrogeno.....	117
4.7.2 Equipos para el Proceso con Peróxido de Hidrógeno	119
4.7.3 Rendimiento del proceso con peróxido de hidrogeno	120
4.8 Degradación Vía Cloración Alcalina.....	121
4.8.1 Mecanismo de degradación vía cloración alcalina.....	121
4.8.2 Condiciones para la Cloración alcalina.....	123

Capítulo V	
DISEÑO EXPERIMENTAL	124
5.1 Descripción de las Pruebas	124
5.2 Primera Etapa de las Pruebas	124
5.2.1 Preparación de Solución Cianurada de 17.32 ppm	128
5.2.2 Preparación de Solución Cianurada de 27.95ppm	- 130 -
5.2.3 Estudio de la Cinética de la Reacción	132
5.2.3.1 Ecuación Cinética de Orden Cero:	132
5.2.3.2 Ecuación Cinética de Primer Orden:.....	133
5.2.3.3 Ecuación Cinética de Segundo Orden:.....	134
5.2.3.4 Verificación del Modelo Cinético	135
5.3 Segunda Etapa de las Pruebas	140
Capítulo VI	
PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	153
6.1 Análisis en la Determinación de Concentración Óptima del Hipoclorito de Calcio, Cloruro Férrico y Sulfhidrato de Sodio.	153
6.2 Evaluación en el Efecto del Ph Inicial Optimo en las Pruebas Desarrollas al Efluente Procedente de la Unidad Minera la Zanja.	157
Capitulo VII	
COSTOS DEL PROCESO A NIVEL DE LABORATORIO	158
7.1 Calculo de Costo de Materias Primas.....	158
7.1.1 Acondicionamiento del Efluente.....	159
7.1.2 Detoxificación del Efluente Vía Oxidación Alcalina	159
7.1.3 Eliminación de Metales Pesados y Floculación	159
7.2 Calculo de Costo de Energía de los Equipos Utilizados.....	159
7.3 Cálculo del Costo Total de las Pruebas en Laboratorio	160
7.4 Comparativo de Costos entre Sistema de Tratamiento Actual y el Sistema de Tratamiento Propuesto	160
CONCLUSIONES	163
RECOMENDACIONES	165
BLIBLIOGRAFÍA	166

ANEXOS	168
Anexo N° 01 Norma DS 010-2010 MINAM.....	169
Anexo N° 02 Manuales de Operación de Equipos e Instrumentos.....	174
Anexo A 2.1 Manual de Operación del Detector de Cloro Libre Extech CL200A	175
Anexo A.2.2. Manual de Operación del Equipo de Prueba de Jarras – Modelo FP4.....	181
Anexo A2.3.....	182
Manual de Operación del Phmetro Extech PH100.....	182
Anexo A2.4 Manual de operación del Turbidímetro Orion Aquafast AQ4500.....	188
Anexo N° 03 Análisis de los Productos.....	192
Anexo A3.1. Resultados de la Concentración Inicial y Final de las Pruebas del Efluente de la Mina Comarsa.....	193
Anexo A3.2. Resultados de la Concentración Inicial de la Muestra de la Mina La Zanja.....	195
ANEXO A3.3196 Resultados de la Concentración Final de la Muestra de La Mina La Zanja.....	196
Anexo N° 04. Datos y Tablas	228
Anexo A4.1. Propiedades Químicas y Físicas de Algunos Compuestos de Cianuro y sus Derivados.....	229
Anexo A4.2. Constantes de Formación Acumulativa para Complejos Metálicos con Tiocianato	231
Anexo A4.3. Estabilidad de los Complejos de Cianuro.....	232
Anexo A4.4. Constantes de Estabilidad para algunos Complejos de Cianuro.	235
Anexo A4.5. MSDS Sulfidrato de Sodio.....	236
Anexo A4.6. MSDS Hipoclorito de Calcio.....	244
Anexo A4.7. MSDS Cianuro de sodio.....	248
Anexo A4.8. MSDS Cloruro férrico.....	256
Anexo N° 05 Toxicología del Cianuro	260
Anexo N° 06. Métodos de Evaluación de Toxicidad	274
Anexo N° 07 Casos Tipo	285

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto de tesis es determinar el efecto del pH, la dosis del hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$) expresada como porcentaje del exceso obtenido del cálculo estequiométrico en la detoxificación oxidativa vía Cloración Alcalina como alternativa tecnológica para la degradación de efluentes líquidos cianurados. La muestra evaluada fue obtenida en coordinación con el Área de Operaciones procedentes de la Unidad Minera La Zanja – Buenaventura Cajamarca, a solicitud de la unidad minera en mención, también se evaluó la influencia del cloruro férrico ($\text{FeCl}_{3(\text{ac})}$) y sulfhidrato de sodio (NaSH) como agentes coagulantes y quelantes respectivamente actuando como depresores de elementos metálicos (Cu, Hg, Fe, Zn, Mn, As) presentes en el efluente y que requieren su remoción.

Este estudio es descriptivo, pues se fundamenta en información recolectada de pruebas a nivel de laboratorio para su posterior análisis e interpretación. Así mismo, esta información permitirá describir la influencia y comportamiento de las variables y obtener las condiciones más eficientes desde el punto de vista económico y operacional en la degradación oxidativa del cianuro y la reducción de elementos metálicos presentes en el efluente por debajo de los Límites Máximos Permisibles según la normatividad peruana vigente al 2012. La importancia de esta investigación se fundamenta en que existen pocos estudios enfocados sobre la influencia que existe entre los elementos metálicos (Cu, Hg, Pb, As, Fe, etc.) y la concentración de compuestos cianurados de manera que sus niveles de concentración eviten la contaminación de aguas y subsuelos, éste es un problema que actualmente tiene un impacto ambiental importante pues afecta la salud de las comunidades y/o zonas aledañas a los puntos de operaciones mineras.

Como se sabe, existen confrontaciones sociales y políticas debido a que muchas mineras no están cumpliendo con las normativas ambientales vigentes, como el Decreto Supremo D.S. N° 010-2010-MINAM Anexo 01, la cual hace mención a los Límites Máximos Permisibles (LMP) para descarga de efluentes líquidos en actividades minero metalúrgicas: cianuro total (1ppm), Cu (0,5ppm), Hg (1,6ppb), Fe (2ppm), Pb (0,2ppm), Zn (1,5ppm), Mn (0,2ppm) y As (0,1ppm).

El presente estudio permitirá obtener concentraciones de cianuro y metales por debajo de los LMP, haciendo uso de ensayos a nivel laboratorio con los cuales se obtendrá información que permita establecer valores de pH y concentraciones de $\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$, $\text{FeCl}_{3(\text{ac})}$ y NaSH necesarias para la degradación oxidativa del cianuro y remoción de metales (Cu, Hg, Zn, etc.) del efluente proveniente de la Unidad Minera La Zanja.

Para el desarrollo del presente estudio se realizaron pruebas iniciales (primera etapa de pruebas) con una muestra de Cianuro de sodio grado QP (químicamente puro) preparada en laboratorio, para ello se hizo uso de un agitador magnético así como instrumentación para la determinación del CN^- libre vía titulación volumétrica, posteriormente (segunda etapa de pruebas) con la información preliminar obtenida en las pruebas iniciales sobre la dosis de $\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$, se desarrollaron pruebas con un efluente procedente de la Unidad Minera La Zanja del grupo Buenaventura. La temperatura de operación fue de 22-24°C a presión atmosférica.

Cabe resaltar que el porcentaje de exceso sobre el cálculo estequiométrico del hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$), se debe a la existencia de cianuros complejos que no son determinados en los reportes de CN total los cuales elevan el consumo de agente oxidante ($\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$) por encima del valor establecido estequiométricamente. Todos los resultados fueron estudiados para tener una visión general del comportamiento de la reacción y su rendimiento en cuanto a la degradación oxidativa del cianuro y la remoción de metales pesados.

Se trabajó con porcentajes en exceso de agente oxidante desde 50% hasta 300%, en un rango de pH inicial desde 9,5 hasta 11,8. Las concentraciones del cloruro férrico fueron variadas hasta optimizar la remoción de metales pesados, variando desde 50 ppm hasta 60 ppm (base seca), del mismo modo se estableció una dosis para el sulfhidrato de sodio en un rango desde 5ppm hasta 80ppm (base húmeda). Finalmente el producto obtenido fue enviado para su análisis a laboratorios SGS del Perú S.A.

Los resultados de las pruebas realizadas para detoxificar una cantidad de 43.5ppm de cianuro total concluyen que la relaciones óptimas del porcentaje en exceso estequiométrico de hipoclorito de calcio fue de 280% o su equivalente de 649ppm en base húmeda como agente oxidante, la concentración de cloruro férrico se estableció en 50ppm en base seca, sulfhidrato de sodio en 30ppm

base húmeda y un pH >11, logrando un buen rendimiento en la degradación oxidativa del cianuro muy cercana al 100%. Se logró llegar a una concentración de 0,011 ppm de cianuro total, en cianuro wad se logró una concentración de <0,001ppm y en metales pesados como el Cu de 0,125ppm, Hg de 0,7ppb, Fe de 0,521ppm, Pb de 0,008ppm, Zn de 0,007ppm, Mn de 0,0011ppm y As de 0,011ppm, de este modo se cumplió con la normatividad vigente.

El modelo cinético desarrollado fue correlacionado con los datos experimentales para validarlo, mostrando una muy buena relación con los mismos. La constante de la velocidad de reacción obtenida fue de $0.0333 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, con un coeficiente de regresión igual a 0.9706 estableciéndose que es una reacción de segundo orden.

ABREVIATURAS

A continuación se indican las abreviaturas utilizadas en la tecnología de la degradación oxidativa de efluentes cianurados y sustancias citadas a lo largo de la tesis, así como otros conceptos de cierta importancia.

ACGIH	: Conferencia Norteamericana de Higienistas Industriales Gubernamentales.
Agente Quelante	: Compuesto químico con capacidad para fijar o secuestrar dentro de una molécula iones metálicos y constituir compuestos estables llamados quelantes.
A.O.	: Agente Oxidante
BH	: Base húmeda
BS	: Base seca
CN	: Cianuro
CNT	: Cianuro Total
CN WAD	: Cianuros disociables en ácidos débiles.
DGAS	: Dirección General de Aguas y Suelos del Ministerio de Agricultura.
LMP	: Límites máximos permisibles
MINAM	: Ministerio del Ambiente del Perú.
OSINERGMIN	: Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería.
QP	: Químicamente Puro.
WAD	: (Weak Acid Dissociable), disociable en ácidos débiles.

INTRODUCCIÓN

El tema central del presente trabajo es la degradación oxidativa de efluentes cianurados, el cual está enfocado en la cloración alcalina vía un agente oxidante como el hipoclorito de calcio y establecer el efecto de las condiciones del pH de la reacción, así mismo, se requiere la remoción de metales pesados pero para ello es necesario determinar las concentraciones del cloruro férrico y sulfhidrato de sodio como agentes coagulante y quelante respectivamente con el objetivo de lograr alcanzar la degradación del cianuro a los límites máximos permisibles según las normas nacionales vigentes. Aunque existen otros procesos de degradación de efluentes cianurados como: el método de degradación con ácido de Caro, peróxido de hidrógeno o el proceso INCO, los beneficios y oportunidades que ofrece el método de degradación vía cloración alcalina lo convierte en uno de los métodos más eficientes y con menor complejidad a desarrollar; teniendo en cuenta que la facilidad del almacenamiento y dosificación del producto químico son algunas de sus ventajas en su aplicabilidad.

Debido al crecimiento de la extracción y exploración de recursos minerales en nuestro país, se plantea la degradación oxidativa del cianuro vía cloración alcalina y la remoción de metales pesados como método práctico para el control de efluentes y cumplir con la normatividad vigente.

CAPÍTULO I

MARCO METODOLÓGICO

1.1 Planteamiento del Problema

Actualmente el Perú existen 176 minas metálicas en operación con un número desconocido de depósitos de efluentes. De estas minas, 54 producen más de 100 ton/día y sólo 26 más de 500 ton/día. La descarga descontrolada de grandes cantidades de efluentes (hasta 4,000 ton/día) directamente a los ríos es practicada en algunas operaciones, mientras que la descarga también descontrolada a lagos o playas del mar también es frecuente (Ministerio de Agricultura, 2006). Sin embargo, en la mayoría de las minas se han construido presas de efluentes en un intento de mantener a éstos fuera de los arroyos y ríos; dichas presas han tenido un éxito relativo.

Al mismo tiempo, actualmente en varias unidades mineras en el Perú se están utilizando prácticas novedosas de disposición de efluentes, tal como el relleno subterráneo, método de descarga espesada y disposición de efluentes deshidratados. Estas operaciones demuestran claramente alternativas a los depósitos de efluentes convencionales, las cuáles pueden ser prácticas y posibles en Perú.

Por lo tanto, es importante interpretar los objetivos de la protección ambiental en el contexto de estas realidades, al nivel actual de la tecnología de manejo de efluentes en el Perú, la protección ambiental es de principal interés para la salud humana y la seguridad. Esto se refleja de inmediato en la necesidad de adoptar prácticas y procedimientos de ingeniería para brindar protección con la necesidad de mantener los efluentes y el agua de proceso fuera de los riachuelos y ríos no sólo durante la operación de la mina sino por un período indefinido de tiempo posterior a su cierre.

A pesar de ello por lo menos 8 ríos principales en el Perú están afectados por altos niveles de cianuro y/o metales, incluyendo cobre, plomo, zinc, cadmio, arsénico, níquel, y mercurio (Ministerio de Agricultura, 2006).

Más de la mitad de los ríos del Perú están severamente contaminados y las localidades de la Costa afrontan un déficit de agua.

El problema de la disponibilidad del agua se agrava por la contaminación de los ríos por las actividades mineras, que arrojan metales pesados y químicos a las cuencas hídricas, trabajan a tajo abierto y explotan las aguas subterráneas en las cabeceras de cuenca, lo que afecta a las comunidades aledañas a la zona de explotación (Informe de Oxfam Internacional, 2010).

Es importante entender que los compuestos cianurados son sub-productos de la minería y de operaciones de recuperación que tiene el potencial de influir negativamente en los suelos y aguas superficiales y subterráneas, ya que cianuro es un compuesto tóxico inhibidor del metabolismo, por lo tanto los efluentes que contienen cianuro no pueden ser liberados al ambiente sin antes pasar por un tratamiento que reduzca su contenido de cianuro a niveles permisibles.

Las minas formales han mejorado muchísimo sus operaciones en cuanto al tratamiento de sus efluentes. Sin embargo, hoy día lo que más contamina en el Perú es la minería informal e ilegal que usa cianuro y mercurio sin ninguna restricción. Se estima que sigue existiendo una gran cantidad de mineras informales en Madre de Dios que contaminan día a día el medio ambiente, sin ninguna restricción. Sin embargo, actualmente existe una nueva normativa (Decreto legislativo 1099 y 1103) que sancionan drásticamente a la minería ilegal. A continuación se detallan los niveles permisibles de cianuro, emitidos por el decreto supremo DS 010-2010 MINAM ANEXO 01, Límites máximos permisibles para descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas.

CUADRO N° 1.1.
LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES (DS 010-2010 MINAM ANEXO 01)			
PARAMETRO	UNID.	LMP en cualquier momento	LMP 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

1.2 Antecedentes de la Investigación

Existen diferentes formas de cianuro de acuerdo a su composición y estabilidad, cada una con diferente grado de toxicidad, entre ellas destacan el cianuro total y cianuro débil. La medición de concentración del cianuro puede realizarse por medio de los métodos espectrofotométrico, potenciométrico, volumétrico y otros.

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

La degradación oxidativa es uno de los métodos más aplicados para la reducción del cianuro en mineras auríferas. Prueba de ello, son las pruebas de degradación por oxidación aplicadas a efluentes sólidos, líquidos y pulpas de diferentes plantas de tratamiento o beneficio de minerales auroargentíferos (Ministerio de Energía y Minas, 2011).

La elección de la alternativa tecnológica para la degradación por oxidación de cianuro en efluentes sólidos y líquidos tomados en el municipio de Segovia (Colombia) fue la oxidación vía cloración alcalina, donde se empleó el hipoclorito de sodio como agente oxidante. Para el tratamiento con hipoclorito de sodio se requirieron 12.5 Kg de $\text{NaOCl}/\text{Kg CN}^-$, es decir un porcentaje de exceso del hipoclorito de sodio: $\text{NaOCl}_{(\text{ac})}$ del % 125 en un tiempo de reacción de 40 minutos. El porcentaje en exceso del hipoclorito de sodio: $\text{NaOCl}_{(\text{ac})}$, nos indica la presencia de elementos metálicos interferentes como el Cu, Hg y otros que originan un mayor consumo de los reactivos utilizados para la degradación vía cloración alcalina del cianuro. Esto se discutirá con mayor detalle más adelante (Fuente: Revista de la Facultad de Minas - Universidad Nacional de Colombia, 2006).

Además de estas investigaciones realizadas en Colombia. La empresa Quimpac en el año 2011 realizó pruebas para poder detoxificar efluentes cianurados mediante el método de Oxidación Alcalina Vía Hipoclorito de Calcio para tratar los efluentes cianurados de las pozas barren de la empresa minera COMARSA hasta alcanzar niveles permisibles para su evacuación al Medio Ambiente, estas pruebas fueron efectuadas conjuntamente con el personal de la Empresa COMARSA. Las pruebas se realizaron a nivel laboratorio y a planta piloto.

Los parámetros de las pruebas a nivel laboratorio fueron los siguientes:

- Vasos de Prueba: 1.5 litros.
- Agitador Magnético : 200 RPM
- Reactivos usados: Hipoclorito de Calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) diluido al 1%, Soda Cáustica diluido al 1%.
- pH inicial solución barren: 10.24
- Solución Barren (CN libre): 99.5ppm

Primeramente se evaluó a nivel de laboratorio donde se determinó la dosis necesaria para degradar al cianuro a límites máximos permisibles, con el % de exceso estequiométrico adicionado de Hipoclorito de Calcio. Luego se pasó a las pruebas en el equipo de pruebas piloto en un proceso continuo las condiciones en planta. Se llevaron a cabo 4 pruebas para poder determinar la dosis a la cuales iniciaron las pruebas en el equipo piloto de pruebas proporcionada por COMARSA:

CUADRO N° 1.2.
RESULTADOS A NIVEL LABORATORIO (COMARSA)

ITEM	% Exceso Esteq.	CN ⁻ libre inicial (ppm)	CN ⁻ libre final (ppm)	CN ⁻ Total inicial (ppm)	CN ⁻ Total final (ppm)*	CN ⁻ Wad inicial (ppm)	CN ⁻ Wad final (ppm)*	% Dilución Ca(ClO) ₂	Vol. Sol. Barren (l)	Vol. Ca(ClO) ₂ al 2% (ml)
1	150	99,5	< 0,5		0,06		0,04	2%	1,5	50,36
2	100	99,5	< 0,5	2,94	0,17	2,38	0,12	2%	1,5	40,29
3	50	94,5	< 0,5		0,07		0,05	2%	1,5	28,70
4	0	94,5	< 0,5		0,03		0,01	2%	1,5	19,13

** Límites Máximos Permisibles (LMP) en CN Total es 1ppm.

* Resultados ver Anexo A3.1

Las conclusiones que observamos en los resultados de las pruebas en laboratorio, fueron que para un % de exceso de 150%, 100%, 50% y 0% se logró disminuir en su totalidad la concentración de CN libre, CN total y CN Wad, por debajo de los límites máximos permisibles (1 ppm).

FIGURA N° 1.1.
TOMA DE MUESTRA DE SOLUCIÓN BARREN (COMARSA)



FIGURA N° 1.2.
PRUEBAS EN MINA A NIVEL LABORATORIO PESADO DE HIPOCLORITO DE CALCIO (COMARSA)



FIGURA N° 1.3
ACONDICIONADO DE LA MUESTRA DE CIANURO- PRUEBAS A
NIVEL LABORATORIO (COMARSA)



FIGURA N° 1.4.
EQUIPO DE PRUEBAS –AGITADOR MAGNÉTICO



FIGURA N° 1.5
EQUIPO DE PRUEBAS PILOTO (COMARSA)



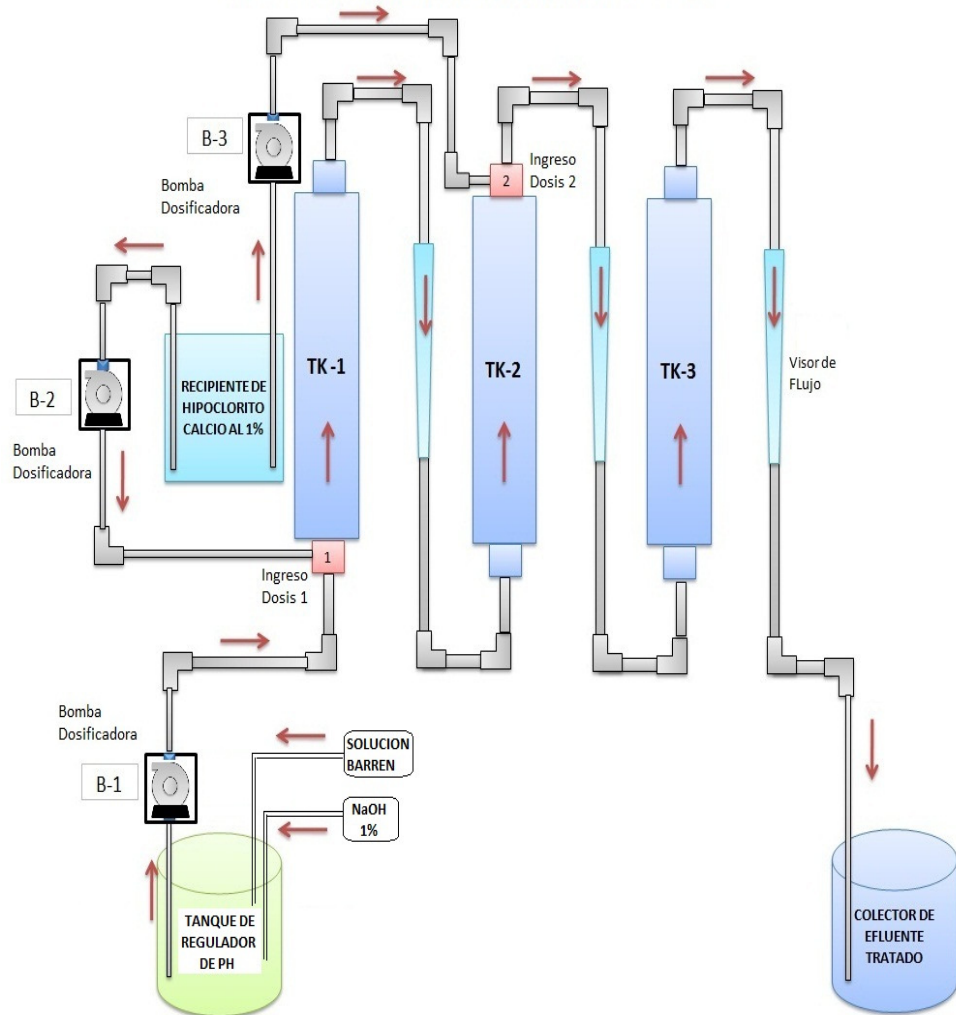
FIGURA N° 1.6
TITULACIÓN EN CAMPO DE PRUEBAS (COMARSA)



El desarrollo de las pruebas en planta piloto se llevó a cabo con el equipo proporcionado para tal fin por la minera COMARSA.

FIGURA N° 1.7
ESQUEMA DE PRUEBAS A NIVEL PILOTO (COMARSA)

EQUIPO DE PRUEBAS PARA DETOXIFICACIÓN DE EFLUENTES CIANURADOS
VÍA CLORACIÓN ALCALINA - HIPOCLORITO DE CALCIO



Condiciones de la prueba:

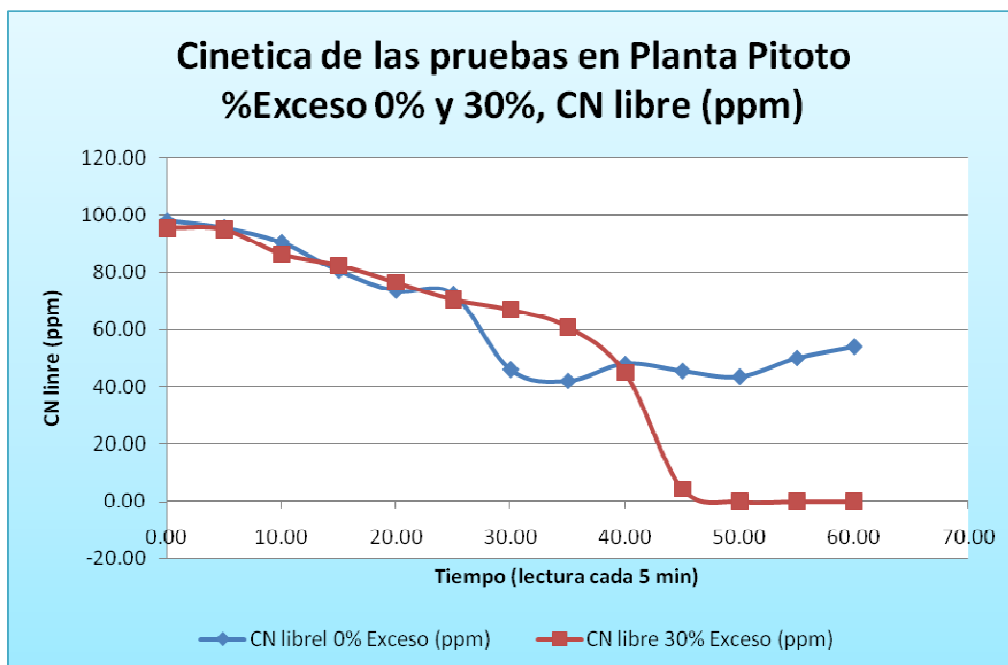
CUADRO N° 1.3
FLUJOS DE LAS BOMBAS DOSIFICADORAS

B - 1	300	ml/min
B - 2	10.48	ml/min
B - 3	0.32	ml/min

CUADRO N° 1.4
CONDICIONES DE LA PRUEBA PILOTO

	0% Exceso	30% Exceso	
% dilución de Ca(ClO) ₂	1	1	%
CN libre inicial	99.5	99.5	ppm
pH inicial (Sol. Barren)	10.28	10.24	
pH inicial (Sol. Barren + NaOH)	11.13	11.12	optimo [11.0 - 11.5]
Vol. NaOH al 1% para regular el pH	7	7	ml/litro sol barren

FIGURA N° 1.8
CINETICA DE LAS PRUEBAS A NIVEL PLANTA (COMARSA)



CUADRO Nº 1.5
CINÉTICA DE LA DETOXIFICACIÓN DE LA SOLUCIÓN BARREN

TIEMPO (min)	CN libre 0% Exceso Esteq.(ppm)	CN libre 30% Exceso Esteq. (ppm)
0,00	98,00	95,50
5,00	95,50	95,00
10,00	90,50	86,50
15,00	80,50	82,50
20,00	73,50	76,50
25,00	72,50	70,50
30,00	46,00	67,00
35,00	42,00	61,00
40,00	48,00	45,00
45,00	45,50	4,50
50,00	43,50	0,00
55,00	50,00	0,00
60,00	54,00	0,00

CUADRO Nº 1.6
RESULTADOS FINALES DE LA MUESTRA DETOXIFICADA

ITEM	% Exceso	CN libre inicial (ppm)	CN libre final (ppm)	CN Total inicial (ppm)	CN Total final (ppm)*	CN Wad inicial (ppm)	CN Wad final (ppm)*	% dilución Hipoclorito de Calcio	pH final
1	30	99,5	< 0.5	2,94	0,03	2,38	0,02	1%	11.32

*Límites Máximos Permisibles (LMP) en CN Total es 1ppm.

*Los resultados fueron evaluados por minera COMARSA y enviados a correo Quimpac.

Las conclusiones de estas pruebas fueron las siguientes:

- Se evaluó a **0% de exceso** estequiométrico (línea azul - ver figura Nº1.8), a raíz de los resultados obtenidos de las pruebas en laboratorio; no obteniendo el resultado esperado llegando a remover en promedio hasta 50ppm en CN libre. Esto es debido a que en los efluentes

cianurados, existen compuestos que necesitan de un % exceso de cloro para poder removerlos químicamente.

- Se **incremento el % de exceso a 30%** (línea roja - ver figura N°1.8), llegando a reducir los niveles de CN libre por debajo de 0.5ppm (resultado obtenido en laboratorios COMARSA).

SIMULACIÓN DE CONDICIONES EN PLANTA

Con los resultados obtenidos de las pruebas en laboratorio y piloto podemos efectuar una simulación a las mismas condiciones para una concentración inicial de 50ppm de CN libre.

CUADRO N° 1.7
SIMULACION DE PRUEBAS A NIVEL PLANTA

	CONDICIONES		
	FLUJO MÍNIMO (estiaje)	FLUJO MÁXIMO (lluvias)	UNIDAD
Flujo a tratar (m3/h)	50	100	m3/h
Flujo a tratar (m3/día)	1200	2400	m3/día
Consumo de Hipoclorito de Calcio al 70%	9.42	18.85	TM/mes
Consumo de Soda 99% para elevar el pH>11	5.35	10.69	TM/mes
Equivalente de NaOH en Cal al 80%	4.63	9.26	TM/mes

EVALUACIÓN DE COSTOS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CIANURADOS

Se evaluó el uso de Soda Cáustica 99% como regulador de pH [11.0 – 11.5] así como su equivalente básico con Cal al 80%, ambos con el uso del Hipoclorito de Calcio. Finalmente el uso del Cloro Líquido y Soda, como una mejor alternativa económica.

CUADRO N° 1.8
EVALUACIÓN EMPLEANDO HIPOCLORITO DE CALCIO + SODA
CÁUSTICA

Producto	Costo (US\$/Ton)	Consumo Mínimo (TM/mes)	Costo Mensual Mínimo (US\$/mes)	Consumo Máximo (TM/mes)	Costo Mensual Máximo (US\$/mes)
Hipoclorito de Calcio (70%)	1,900	9.42	17,903	18.85	35,806
Soda Cáustica (99%)	650	5.35	3,475	10.69	6,949
Costo de Tratamiento TOTAL (US\$/mes)			21,378		42,755

CUADRO N° 1.9
EVALUACIÓN DE FLUJOS A TRATAR

	Mínimo (m3/h)	Máximo (m3/h)
Flujo a Tratar	50	100
Costo Detoxificación (\$/m3)		0.59

EVALUACIÓN EMPLEANDO HIPOCLORITO DE CALCIO + CAL

El principal inconveniente con el uso de la cal son los insolubles que presentan además de Sulfatos que generan Sulfato de Calcio (caliche) que se incrusta en las tuberías o filtros dificultando la operación.

CUADRO N° 1.10
EVALUACIÓN EMPLEANDO HIPOCLORITO DE CALCIO + CAL

Producto	Costo (US\$/Ton)	Consumo Mínimo (TM/mes)	Costo Mensual Mínimo (US\$/mes)	Consumo Máximo (TM/mes)	Costo Mensual Máximo (US\$/mes)
Hipoclorito de Calcio (70%)	1,900	9.42	17,903	18.85	35,806
Cal (80%)	250	4.63	1,158	9.26	2,315
Costo de Tratamiento TOTAL (US\$/mes)			19,061		38,122

**CUADRO N° 1.11
EVALUACIÓN DE FLUJOS A TRATAR**

	Mínimo (m3/h)	Máximo (m3/h)
Flujo a Tratar	50	100
Costo Detoxificación (\$/m3)	0.53	

EVALUACIÓN EMPLEANDO CLORO LÍQUIDO + SODA CÁUSTICA

Una consideración muy importante que tiene un gran impacto económico en el proceso de detoxificación de efluentes cianurados, es el hecho de poder emplear Cloro Líquido al 99% en reemplazo del uso del Hipoclorito de Calcio solamente efectuando el cálculo del equivalente en cloro útil, por ello se realiza de igual manera la evaluación económica del uso del Cloro Líquido y Soda Cáustica como una alternativa económicamente viable.

**CUADRO N° 1.12
EVALUACIÓN EMPLEANDO CLORO LÍQUIDO + SODA CÁUSTICA**

Producto	Costo (US\$/Ton)	Consumo Mínimo (TM/mes)	Costo Mensual Mínimo (US\$/mes)	Consumo Máximo (TM/mes)	Costo Mensual Máximo (US\$/mes)
Cloro Líquido (99%)	300	6.66	1,999	13.33	3,998
Soda Caústica (99%)	650	5.35	3,475	10.69	6,949
Costo de Tratamiento TOTAL (US\$/mes)			5,473		10,947

**CUADRO N° 1.13
EVALUACIÓN DE FLUJOS A TRATAR**

	Mínimo (m3/h)	Máximo (m3/h)
Flujo a Tratar	50	100
Costo Detoxificación (\$/m3)	0.15	

CONCLUSIONES FINALES

El proceso de CLORACIÓN ALCALINA logra efectivamente la destrucción del contenido de cianuro en la solución barren, por debajo de los límites máximos permisible de emisiones para las unidades minero metalúrgico: CN total < 1.0 ppm y CN Wad < 0.2 ppm

CUADRO N° 1.14
EVALUACIÓN EMPLEANDO CLORO LÍQUIDO + SODA CÁUSTICA

	Inicio (ppm)	Final (ppm)	% eficiencia
CN Libre	99.5	0.50	99.50
CN Total	2.94	0.03	98.98
CN Wad	2.38	0.02	99.16

Existen 3 alternativas económicas que garantizan una buena remoción de compuestos cianurados dentro de las cuales la que es económicamente viable es el uso del Cloro Líquido y Soda Cáustica.

CUADRO N° 1.15
RESUMEN DE COSTOS DE TRATAMIENTO

Tipo de Tratamiento	Costo de Tratamiento \$/m3
Hipoclorito de calcio + soda cáustica	0.59
Hipoclorito de calcio + cal	0.53
Cloro líquido + soda cáustica	0.15

1.3 Formulación del Problema

1.3.1 Problema General

No se ha determinado el efecto conjunto del pH, porcentaje de exceso estequiométrico del agente oxidante (hipoclorito de calcio) en la detoxificación de efluentes cianurados, agente coagulante (cloruro férrico) y agente quelante (sulfhidrato de sodio) para la remoción de elementos metálicos, en la degradación oxidativa de efluentes

líquidos cianurados procedentes de operaciones mineras auríferas vía cloración alcalina, con el objetivo de lograr la reducción de la concentración de cianuro y metales a los niveles permisibles según la normas ambientales vigentes (D.S. 010-2010 MINAM Anexo 01).

1.3.2 Problema Específico

- No se conoce el porcentaje en exceso óptimo del agente oxidante (hipoclorito de calcio) en la degradación oxidativa de efluentes mineros líquidos cianurados en el país. Así como evaluar el valor del pH óptimo en la degradación oxidativa de efluentes mineros líquidos cianurados en el país.
- No se conoce la dosis optima del agente coagulante cloruro férrico en la remoción de metales pesados.
- No se conoce la dosis optima del agente quelante en la remoción de metales pesados.

1.4 Justificación de la Tesis

El control ambiental sobre los diferentes efluentes industriales y en específico los mineros, es un tema que gana día a día protagonismo en el mundo, y es necesario desarrollar medios con los cuales se pueda dar el respectivo tratamiento a estos efluentes para que al final de su ciclo de vida no se conviertan en un problema que con el tiempo repercuta de manera irreversible en el medio ambiente.

Los compuestos cianurados están constituidos principalmente del Anión Monovalente de representación CN^- , estos tienen la capacidad de formar complejos con metales de transición, 28 elementos en diferentes estados de oxidación pueden formar 72 estructuras complejas con el Ion Cianuro, incluidos el oro y la plata principalmente estos últimos los de mayor valor en el mercado.

La extracción de metales preciosos en la industria minera es crucial, sin embargo esto nos lleva a la generación de contaminación ambiental pues el Cianuro es considerado dentro de los componentes químicos uno de los de más alta peligrosidad por ser venenosos, por lo que su impacto medioambiental es crítico.

El tratamiento de efluentes cianurados se viene realizando usando procesos químicos para tal fin, los cuales a su vez de causar contaminación ambiental no llegan a los LMP (límite máximo permisible), imprescindibles para su vertimiento aguas abajo. Por ésta razón, se debe buscar la forma de realizar un proceso de destrucción de efluentes cianurados que tenga como resultado un efluente con características tales que pueda ser utilizado como agua de riego o simplemente no genere impacto ambiental considerable, la respuesta en éste caso, puede ser la Cloración Alcalina, que consiste en atacar químicamente el efluente en medio básico usando para ello Hipoclorito de Calcio, para que al final del proceso se obtengan efluentes que sean capaces de ser vertidos aguas abajo o reutilizados en regadío; siendo la Cloración Alcalina el método aplicado con mayor versatilidad y por su eficiencia el indicado para la realización de tal operación.

En conclusión el presente trabajo pretende disminuir el contenido de cianuro en los efluentes de plantas mineras a niveles iguales o menores que 1 ppm, con el objetivo de minimizar el impacto medioambiental y asegurar una atmósfera libre de emanaciones de HCN.

1.5 Objetivos de la Tesis

1.5.1 Objetivo General

Evaluar desde el punto de vista técnico, económico, ambiental y viabilidad de cloración alcalina, utilizando hipoclorito de calcio comercial como método eficiente de gestión para la destrucción de cianuros alcalinos altamente peligrosos a partir de soluciones concentradas con cianuro y a su vez remover el contenido de metales pesados con el uso de cloruro férrico y sulfhidrato de sodio.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Determinar la influencia del pH, el porcentaje en exceso de hipoclorito de calcio, concentración del cloruro férrico y sulfhidrato de sodio, en el rendimiento de las reacciones de oxidación, sistemas de coagulación y quelación.

- Definir los fundamentos tecnológicos básicos del proceso de eliminación de cianuros alcalinos altamente peligrosos en soluciones concentradas utilizando el método de cloración alcalina con hipoclorito de calcio comercial como agente oxidante.
- Valorar desde el punto de vista técnico, económico y ambiental la viabilidad de la cloración alcalina con hipoclorito de calcio como método efectivo para la eliminación de cianuros alcalinos altamente peligrosos a partir de soluciones concentradas de cianuro.

1.6 Hipótesis de la Tesis

Basado en lo anteriormente descrito, se plantean las siguientes hipótesis de este trabajo de investigación.

1.6.1 Hipótesis General

La adición de un agente oxidante como lo es el hipoclorito de calcio influye en la oxidación de compuestos cianurados a compuestos menos tóxicos, es importante considerar que es necesario previo a una oxidación las condiciones de pH en la reacción de oxidación, la concentración de cloruro férrico y el sulfhidrato de sodio, son factores influyen en la eficiencia de la degradación oxidativa de efluentes líquidos cianurados de efluentes mineros vía cloración alcalina.

1.6.2 Hipótesis Específicas

- Existe una concentración óptima del agente oxidante (hipoclorito de calcio) en la degradación oxidativa de efluentes líquidos cianurados de efluentes mineros vía cloración alcalina.
- Existe una condición óptima de pH en la degradación oxidativa de efluentes líquidos cianurados de efluentes mineros vía cloración alcalina.
- Existe una condición óptima de la concentración del cloruro férrico: $\text{FeCl}_{3(\text{ac})}$ como agente precipitador en la degradación

oxidativa de efluentes líquidos cianurados de efluentes mineros vía cloración alcalina.

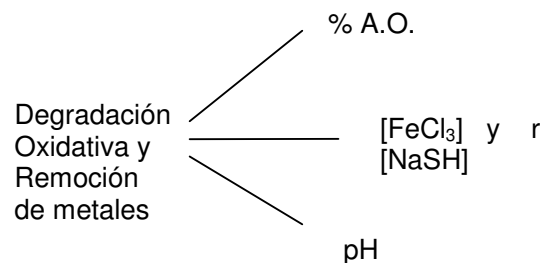
- Existe una condición óptima de la concentración sulfhidrato de sodio: $\text{NaSH}_{(\text{ac})}$ como agente precipitador en la degradación oxidativa de efluentes líquidos cianurados de efluentes mineros vía cloración alcalina.

1.7 Diseño Metodológico

1.7.1. Tipo de Estudio

El presente estudio es de tipo experimental, pues la investigación está basada en la observación, registro y análisis de data recolectada en pruebas de laboratorio para su posterior análisis, interpretando cómo se comportan las variables analizadas en la degradación oxidativa de efluentes líquidos cianurados de efluentes mineros vía cloración alcalina; y también correlacionarlas, pues se requiere medir la intensidad de la asociación de las variables estudiadas con la degradación o reducción de la concentración de cianuro para las propias características de los efluentes mineros del país.

FIGURA N° 1.9
DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN



Elaboración propia.

Donde:

[A.O.] = Porcentaje en exceso del agente oxidante: hipoclorito de calcio.

[FeCl_3] = Concentración del agente coagulante, cloruro férrico.

[NaSH] = Concentración del agente quelante, sulfhidrato de sodio.

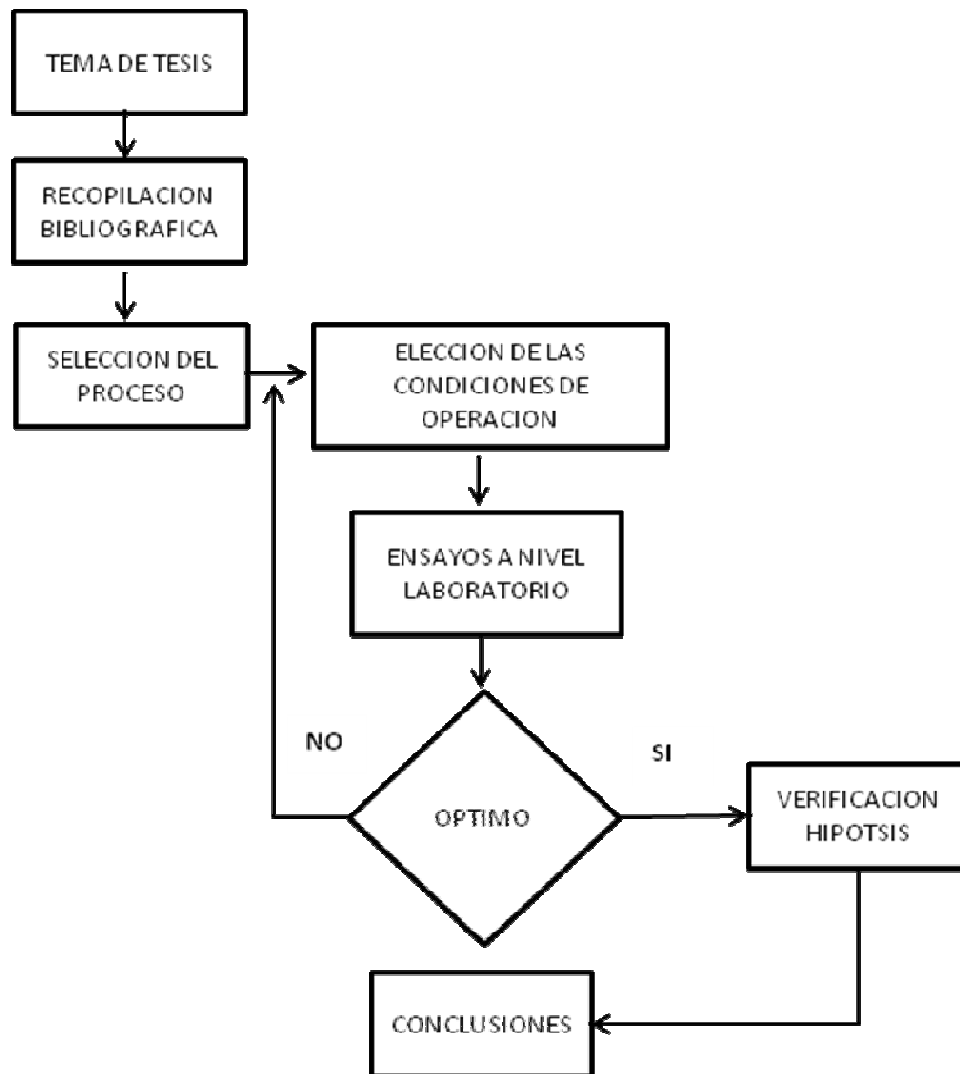
pH = Condición de pH .

r = Nivel de relación.

1.7.2. Metodología de Investigación

La metodología de investigación se aprecia en la figura siguiente:

FIGURA N° 1.10
METODOLOGIA DE INVESTIGACION



Fuente : Elaboración Propia.

a. Recopilación bibliográfica

La recopilación bibliográfica abarcó tanto fuentes primarias como secundarias referentes a la problemática del impacto ambiental de los residuos de los efluentes cianurados presentados en la extracción de minerales auríferos principalmente y los procesos de tratamiento de estos efluentes, especialmente la degradación oxidativa vía cloración alcalina. Así mismo, se revisó información referida a la situación actual del tratamiento de efluentes cianurados, tendencias y perspectivas, para determinar la viabilidad técnica y económica de la implementación del proceso de degradación oxidativa vía cloración alcalina de efluentes cianurados **propuesta en la unidad minera La Zanja (Cajamarca).**

b. Selección de proceso

Se utilizó la recopilación bibliográfica con énfasis en el tratamiento de efluentes cianurados, detallando los diferentes procesos que hay en la actualidad, y de esta forma seleccionar el proceso más adecuado para realizar las pruebas a escala laboratorio, teniendo en cuenta aspectos de viabilidad técnica. El proceso seleccionado fue la degradación oxidativa vía cloración alcalina, debido que esta técnica es la que presenta menores costos de implementación a nivel industrial y se obtiene concentraciones de cianuro debajo de los niveles permisibles según la norma peruana. Además, cabe mencionar que la unidad de la minera La Zanja está considerando la viabilidad de la implementación del proyecto sustentado en la tesis para el presente año.

c. Selección de muestra

El tema estudiado en este trabajo es una de las variantes para el tratamiento de efluentes cianurados. En nuestro país, existen diversas minas auríferas importantes que utilizan diversos procesos para el tratamiento de sus efluentes como la Minera La

Zanja S.R.L., las cuales deben cumplir con la norma actual vigente sobre la emisión de efluentes.

Sin embargo La Minera La Zanja S.R.L., opera con un proceso diferente para el tratamiento de sus efluentes. El proceso de oxidación de sus efluentes cianurados es a través de la utilización del peróxido de hidrogeno.

El siguiente cuadro nos muestra la concentración inicial de los efluentes y como éstas son degradadas a una concentración menor mediante los procesos de tratamiento anteriormente descritos. Sin embargo, debido a la competitividad por mejorar los procesos y la reducción de los costos, la compañía minera solicitó un estudio técnico de viabilidad a través de la unidad de Investigación de la empresa Quimpac S.A. para la reducción de costos en sus procesos de tratamiento de efluentes cianurados.

CUADRO N° 1.16
CONCENTRACIONES DE CIANURO EN MINERA LA ZANJA

Compañía Minera	Concentración de Cianuro Total inicial (ppm)	Concentración de Cianuro Total final (ppm)
MINERA LA ZANJA	50	1.8

Datos proporcionados por Minera La Zanje S.R.L.

FIGURA N° 1.11
RECOPIACIÓN DE MUESTRAS EN LA UNIDAD MINERA LA ZANJA



La Minera La Zanja S.R.L. envió sus muestras a través de los almacenes de Buenaventura, ubicado en la urbanización de Campoy, en el distrito de San Juan de Lurigancho.

Se realizó un análisis cuantitativo de la muestra a través de la empresa SGS del Perú S.A.C., obteniéndose los siguientes resultados:

d. Ensayos de laboratorio

Los ensayos se realizaron en el Laboratorio N° 21 de la Facultad de Ingeniería Química y Textil así como también la determinación de la concentración del cianuro libre (ppm) mediante el análisis volumétrico. Los reactivos y materiales a utilizar en las pruebas experimentales son:

- Muestra de la Minera La Zanja.
- Solución de Nitrato de plata (0.217 g/l o 0.0217 g/l)

- Solución de $\text{NaOH}_{(ac)}$ 1%
- Indicador Rhodamina (1 gr rhodamina/litro acetona)
- Solución de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ al 2%.
- Matraces Erlenmeyer 100mL
- Probetas de 25 ml.
- Buretas graduadas grado de precisión de +/- 0.01ml.
- Lentes de protección color claro.
- Guantes quirúrgicos.
- Equipo de prueba de jarras
- 01 pHmetro portátil

Los análisis de identificación del producto se encargaron como servicios externos a los laboratorios mencionados de la empresa SGS del Perú S.A. Los experimentos realizados se resumen a continuación:

- Determinación de la concentración inicial de cianuro libre (ppm) de la muestra de la Minera La Zanja.
- Efecto de la concentración del cloruro férrico.
- Efecto del pH
- Efecto de la concentración del sulfhidrato de sodio: NASH.
- Determinación de la concentración final de cianuro libre (ppm) de la muestra de la Minera La Zanja.

Las principales pruebas, materia de este estudio, corresponden al estudio de la reacción propiamente dicha: degradación oxidativa del cianuro vía cloración alcalina.

Estas pruebas se llevaron a cabo en las instalaciones del Laboratorio N° 21 de la Facultad de Ingeniería Química y Textil y tienen por objetivo determinar el efecto del exceso del hipoclorito de calcio en la degradación oxidativa del cianuro. Así como también el efecto de la participación del cloruro férrico ($\text{FeCl}_3(ac)$), el sulfhidrato de sodio y el pH de la reacción.

Las pruebas de la degradación oxidativa se realizaron en un equipo floculador portátil (comúnmente denominado equipo de prueba de jarras)

Este equipo tiene unas dimensiones de 25x32x25 cm y puede desarrollar velocidades de agitación de hasta 200 rpm. El manual de operación de este equipo se adjunta en el anexo N° 1.

FIGURA N° 1.12
EQUIPO DE PRUEBA DE JARRAS

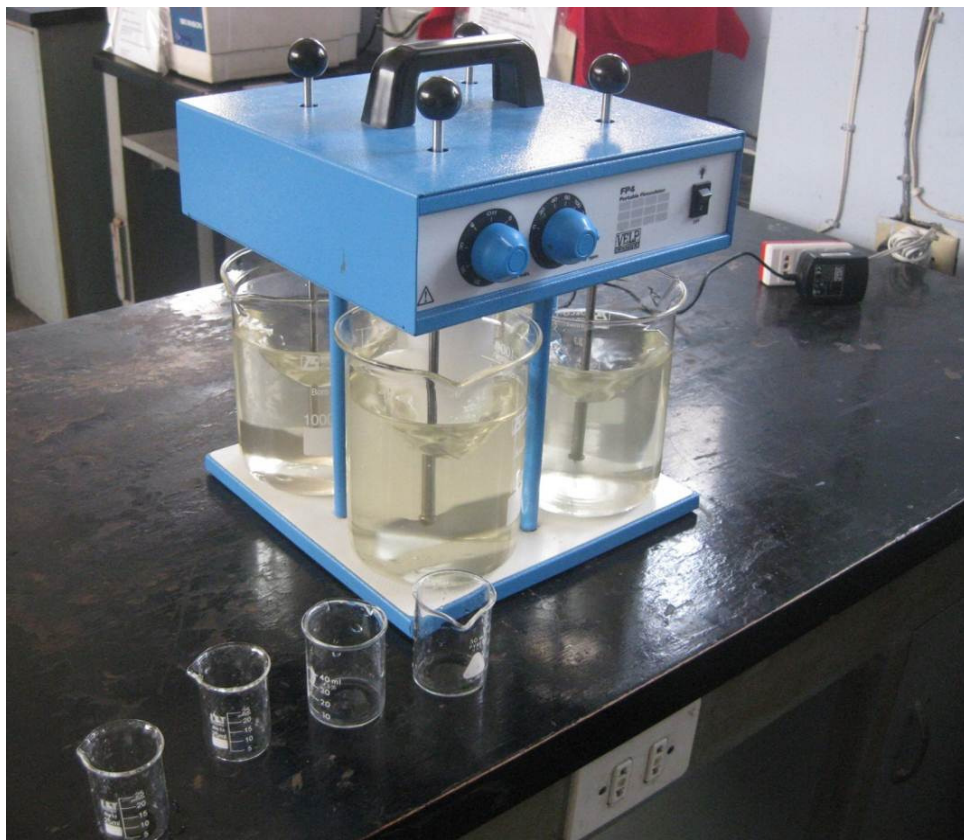


FIGURA N° 1.13
TRABAJO EN EL LABORATORIO

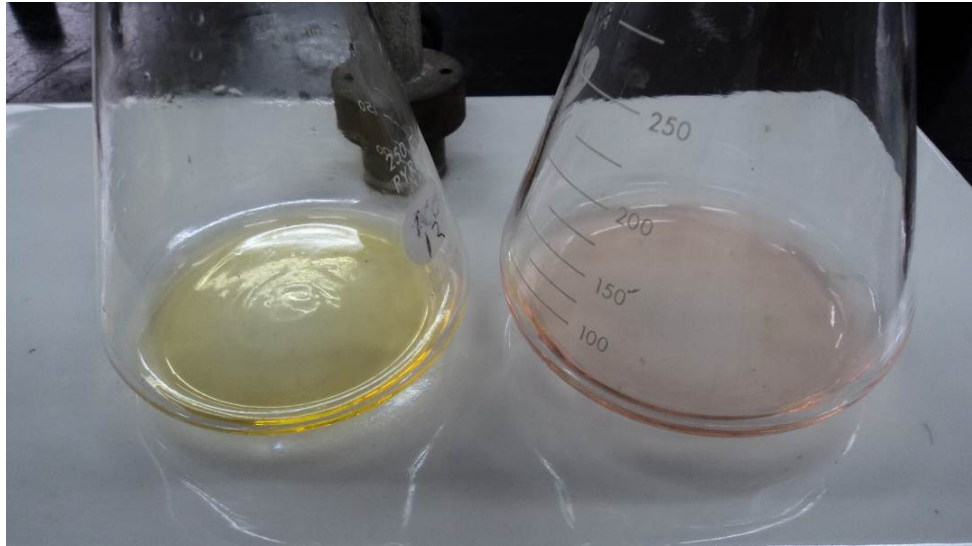


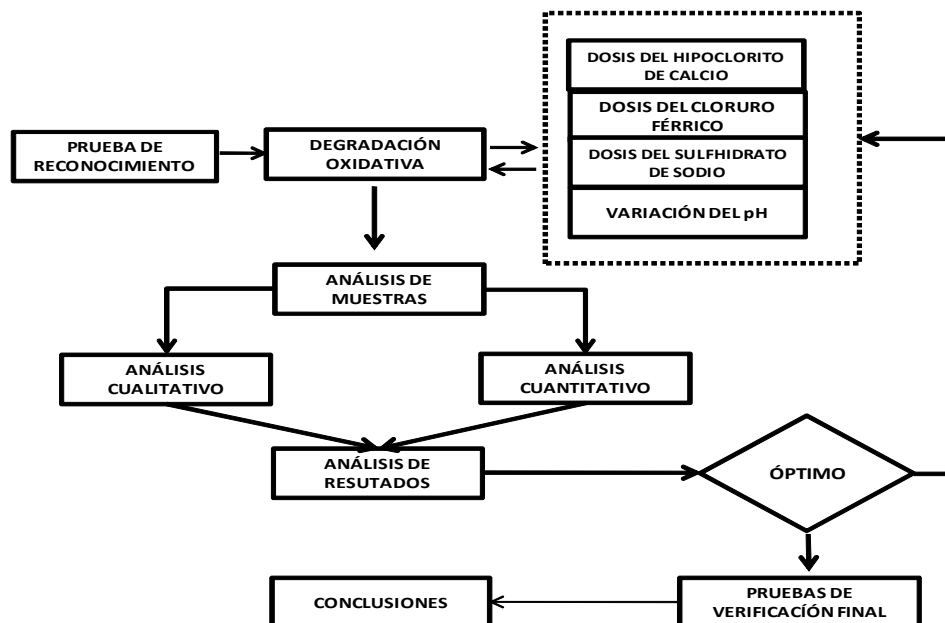
FIGURA N° 1.14
TRABAJO EN EL LABORATORIO



e. Retroalimentación

Esta etapa se divide en dos etapas: la primera es una recopilación de los datos de la etapa de experimentación, luego se analizaron los datos para determinar cuál será la mejor condición de los parámetros y volver a la etapa experimental utilizando esta relación y variando la dosis del hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$), del cloruro férrico ($\text{FeCl}_{3(\text{ac})}$), del sulfhidrato de sodio (NaSH) y el pH. En la segunda etapa, se determinó inicialmente la cinética de la reacción mediante pruebas experimentales a diferentes dosis del agente oxidante, en este caso el hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$). Posteriormente, se trabajó con 02 valores (valor máximo y valor mínimo) de pH, de las dosis del cloruro férrico ($\text{FeCl}_{3(\text{ac})}$), de las dosis del sulfhidrato de sodio (NaSH) y variando las dosis del hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{ac})}$). Finalmente, con estos parámetros se realizaron varias pruebas para determinar las mejores condiciones para lograr degradar la concentración total de cianuro a límites permisibles según la legislación actual.

FIGURA N° 1.15
ESQUEMA DEL DISEÑO EXPERIMENTAL



CAPÍTULO II

APLICACIÓN DEL CIANURO EN LA INDUSTRIA MINERA

2.1 Evolución, Estructura e Importancia en el Sector Minero

2.1.1 Evolución del Consumo y de la Producción

Una de las razones para el alto valor adjudicado al oro es su resistencia al ataque de la mayoría de los químicos. Una excepción es el cianuro o, más específicamente, una solución que contiene cianuro y que disuelve el metal precioso. El cianuro se utiliza en minería para extraer oro (y plata) del mineral, en particular mineral de baja ley y mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y la separación por gravedad.



Fuente: Plan Referencial de Minería 1994-2003, Ministerio de Energía y Minas 1994.

En la industria minera peruana, el cianuro de sodio es empleado para la lixiviación del oro en el proceso conocido como cianuración. También se utiliza como depresor de sulfuros en la flotación de minerales. En el año de 1994, el cianuro era empleado por 30 plantas de cianuración según se muestra en el cuadro donde también se indica el departamento de ubicación de estas plantas así como su respectiva capacidad de tratamiento.

CUADRO N° 2.1

PLANTAS DE CIANURACIÓN DEL PERÚ

(Fuente Inventario y Control de Plantas de Beneficio a 1995 M.E.M.)

Compañía Minera	Departamento	Capacidad TM/día
Cía Minera San Nicolás	Cajamarca	200
Cía Minera Conlanso S.A.	Cajamarca	120
Minera Yanacocha S.A.	Cajamarca	50,000
Aurífera Igor S.A.	La Libertad	100
Cía Minera Aurífera Marañón	La Libertad	50
Cía Minera Poderosa S.A.	La Libertad	450
Pablo Tarnawiecki	La Libertad	15
Consorcio Minero Horizonte	La Libertad	400
Minera Aurífera Retamas S.A	La Libertad	700
Cía Aurífera Real Aventura	La Libertad	25
Oblitas Herrera	La Libertad	25
Aurífera Marañón S.A.	La Libertad	200
Cía Min. Aurífera Santa Rosa	La Libertad	100
Cía Minera San Nicolás Otoca	Ayacucho	40
Aurífera Korijaqui S.A.	Ayacucho	150
Cía Minera Zorro Plateado S.A	Ica	20
Aurífera Carolina del Sur S.A	Ica	15
Cía Minera Caraveli S.A.	Arequipa	20
Alvarez Sanez Claudio	Arequipa	50
Cía Minera Aurífera Bonanza	Arequipa	50
Cía Minera Santa Kame S.A.	Arequipa	15
Minera Belén S.A.	Arequipa	11
Inversiones Mineras del Sur	Arequipa	200
Minera Aurífera Calpa S.A.	Arequipa	600
Minera Laytaruma S.A.	Arequipa	18
Minas Ocoña S.A.	Arequipa	700
Molino de Oro S.A.	Arequipa	700
Minera Sucahuaylla S.A.	Apurímac	50
Cía Minera Nueva California	Ancash	100

Fuente: Plan Referencial de Minería 1994-2003, Ministerio de Energía y Minas 1994.

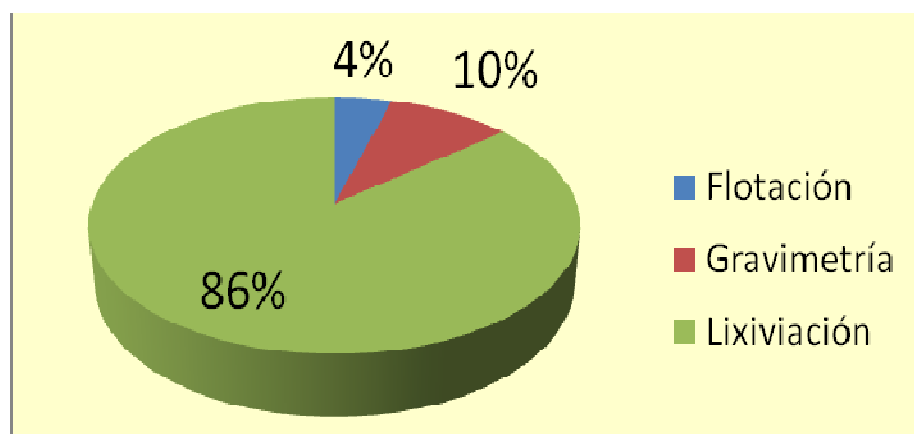
La industria moderna del oro utiliza el cianuro casi exclusivamente como agente lixiviador del oro. Se han utilizado otros agentes acomplejantes como la tiourea, los cloruros y otros haluros para extraer oro del mineral, pero generalmente no son rentables y presentan problemas particulares para el ambiente y la salud. Los complejos de cianuro son más estables y eficaces y no necesitan otras sustancias químicas agresivas para realizar la recuperación del oro.

El cianuro ha sido utilizado en minería desde hace más de un siglo. Una vieja técnica para la recuperación del oro, que ha dejado de utilizarse en las modernas plantas de extracción de oro, es la amalgama con mercurio líquido. En algunos países en desarrollo, los mineros artesanales siguen utilizando el mercurio líquido para complejar el oro proveniente de pequeñas explotaciones mineras.

Sin embargo, se ha desalentado esta práctica debido a que el deficiente manejo del mercurio líquido y del vapor que surge al volatizar el mercurio provoca serios problemas de salud a los mineros artesanales.

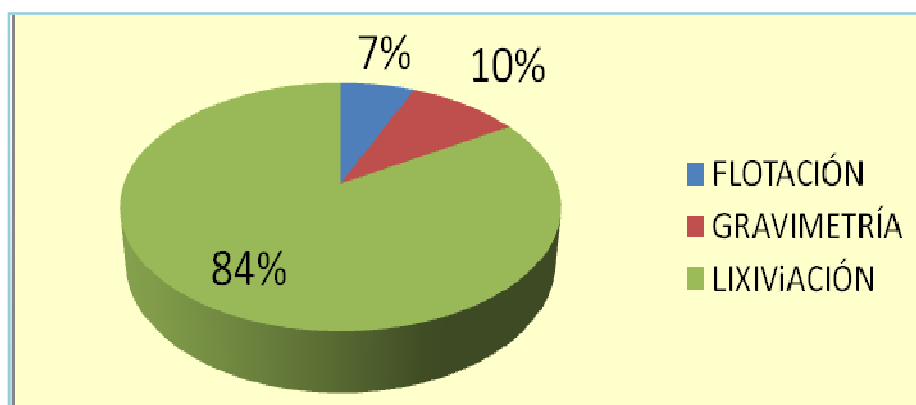
El proceso de lixiviación es un método de recuperación de metales relativamente nuevo en el Perú, que ha ganado espacio debido a sus menores costos de tratamiento en comparación con otros métodos. Así, en el 2010, el 86% de la producción de oro fino fue obtenida empleando el método de lixiviación. Y en el 2011 fue del 84%, como se muestran en los siguientes gráficos:

FIGURA N° 2.2
PRODUCCIÓN DE ORO POR TIPO DE PROCESO 2011



Fuente: Aduanas (2011)

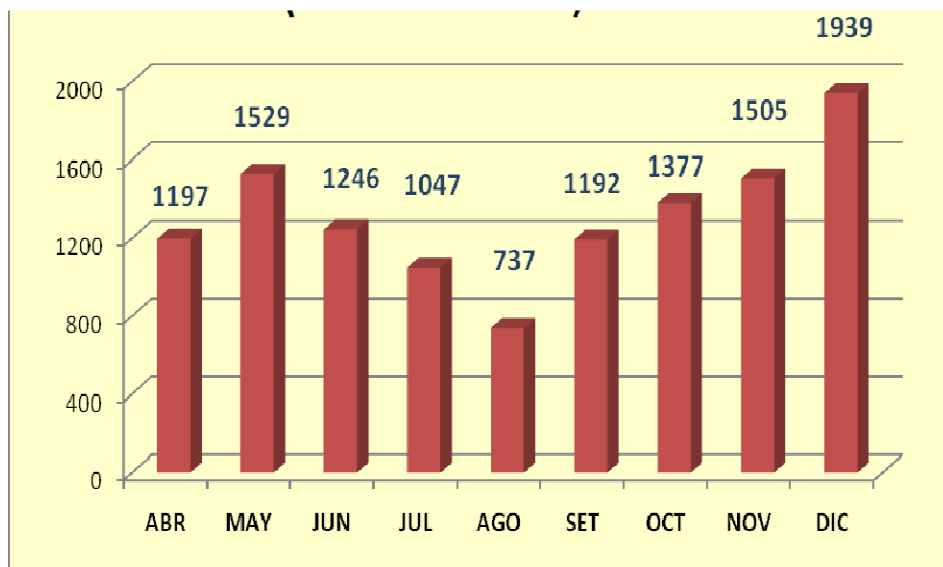
FIGURA N° 2.3
PRODUCCIÓN DE ORO POR TIPO DE PROCESO 2011



Fuente: Aduanas (2011).

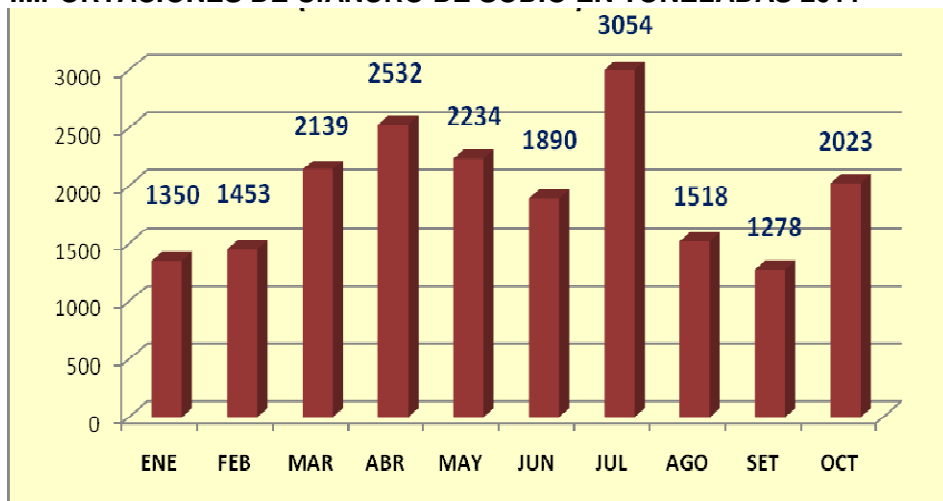
Por lo tanto la importancia del empleo del cianuro en la minería peruana es relevante pues se observa que prácticamente la producción de minerales auríferos es a través del proceso de lixiviación en donde se utiliza el cianuro de sodio en soluciones diluidas para disolver los metales preciosos. Esto se puede comprobar con información de las importaciones de cianuro de sodio durante el año 2010 y 2011:

FIGURA N° 2.4
IMPORTACIONES DE CIANURO DE SODIO EN TONELADAS 2010



Fuente: Aduanas (2010).

FIGURA N° 2.5
IMPORTACIONES DE CIANURO DE SODIO EN TONELADAS 2011



Fuente: Aduanas (2011)

Los cuadros anteriores muestran un incremento del consumo de cianuro de sodio con respecto al año 2010, especialmente en el mes de Julio. Además, existen nuevos proyectos de extracción de minerales preciosos como el oro lo cual originaría un mayor

consumo del cianuro y por lo tanto una mayor cantidad de efluentes cianurados.

2.1.2 Transporte y Almacenamiento del cianuro

La industria minera, en particular la industria minera del oro, ha estado utilizando el cianuro en sus procesos productivos durante muchas décadas. Aunque generalmente se piensa que el cianuro es una sustancia mortal, en realidad es una sustancia química ampliamente utilizada, esencial para el mundo moderno. La clave para su uso seguro es la implementación de sólidas prácticas de manejo. Aunque la preocupación pública por el cianuro es válida y sin duda comprensible, gran parte de la reciente atención de la prensa y la reacción pública respecto del uso del cianuro en operaciones mineras ha surgido debido a la falta de comprensión sobre la naturaleza del cianuro y sus efectos sobre la salud y el ambiente.

El cianuro utilizado en minería, se fabrica y se distribuye en distintas formas físicas y químicas, como por ejemplo, briquetas y escamas de cianuro y cianuro líquido. El cianuro de sodio se comercializa en briquetas y líquido, mientras que el cianuro de calcio se comercializa en forma de escamas y líquido. La fuerza de los reactivos de cianuro es de 98% en las briquetas de cianuro de sodio, 44-50% en las escamas de cianuro de calcio, 28-33% en el cianuro de sodio líquido y 15-18% en el cianuro de calcio líquido. La elección del reactivo está generalmente sujeta a disponibilidad, medios de transporte, la distancia de las minas y el costo.

Las operaciones de gran escala que se encuentran cerca de las instalaciones de producción suelen usar cianuro líquido. Las operaciones de menor tamaño, en cambio, utilizan cianuro sólido, más que nada por el riesgo que implica transportar líquido por distancias muy largas y por el costo que eso genera.

El cianuro líquido se transporta a las minas por camiones tanque (cisterna) o vagones tanque y se lo descarga en tanques de almacenamiento.

El tanque del camión o el vagón puede tener una o dos paredes de separación, y la ubicación y el diseño del equipo de descarga varían según el tipo de vehículo utilizado.

Las briquetas de cianuro o las escamas de cianuro se transportan a las minas en tambores metálicos, bolsas de plástico, cajas y contenedores ISO. El equipo que se utiliza para disolver el cianuro en las minas se diseña de acuerdo a la forma en la que se embala o empaqueta el reactivo, para poder ofrecer las más altas medidas de seguridad.

Las compañías mineras almacenan cianuro de sodio en áreas seguras que se mantienen secas, frías, oscuras y ventiladas. En el área de almacenamiento, los paquetes de cianuro se colocan sobre cajas, paleta en sus contenedores originales encima de pisos impermeables, generalmente de concreto, con adecuada contención para el caso improbable de derrame. Sin tener en cuenta su tipo, los contenedores vacíos se lavan y el agua de enjuague se utiliza en la planta de recuperación de oro del emplazamiento (para aprovechar las pequeñas cantidades de cianuro que podría contener) o se procesa mediante el sistema de tratamiento de efluentes residuales antes de descargarla al ambiente en condiciones controladas y permitidas. Las compañías mineras mantienen programas especiales de capacitación para todos los empleados que trabajan con el cianuro o cerca de él. También tienen planes de seguridad y manipulación de materiales que han sido preparados por higienistas industriales calificados y supervisados por funcionarios de seguridad del proyecto.

Estos planes de salud y seguridad asignan responsabilidades a los empleados y controlan el manejo y el uso del cianuro de sodio desde su llegada al emplazamiento de la mina y durante todo el proceso metalúrgico. Monitores de gas de área, adecuada vestimenta protectora, aparatos respiratorios autónomos y puestos de primeros auxilios equipados con lavajos y duchas son utilizados en las operaciones de manipulación de cianuro en las minas.

Los programas de higiene industrial de las compañías incluyen capacitación anual, acceso a todas las Hojas de Seguridad y monitoreo del aire para garantizar la seguridad de los trabajadores, así como procedimientos para documentar toda la información sobre salud y seguridad y los incidentes en las minas.

Los programas modernos de higiene industrial en las operaciones mineras del oro han sido eficaces para reducir al mínimo el envenenamiento accidental con cianuro en los emplazamientos mineros. En efecto, una búsqueda en los registros de accidentes industriales en Australia, Canadá, Nueva Zelanda y los Estados Unidos ha revelado sólo dos muertes accidentales en las que estuvo involucrado el cianuro en minas de oro durante los últimos 100 años, el primero de los cuales no estuvo directamente relacionado con la recuperación de oro y el segundo tuvo lugar cuando una persona entró a un espacio cerrado, un error fatal (El manejo del cianuro en la extracción de oro, 2001).

FIGURA Nº 2.6
DEPÓSITO DE TAMBORES QUE CONTIENEN
CIANURO DE SODIO.



El pH de las soluciones que contienen cianuro en el momento de la disolución debe ser siempre mayor a 12 para evitar la volatilización

de los gases tóxicos de cianuro de hidrógeno. La solución resultante es luego bombeada a tanques de almacenamiento antes de ser agregada al proceso.

La solución de cianuro es introducida en el proceso metalúrgico desde el tanque de almacenamiento en proporción a la masa de sólidos secos. La cantidad de cianuro agregada es constantemente controlada para mantener un nivel de cianuro óptimo según el mineral que está siendo tratado. Es obligatorio llevar un inventario de los reactivos de cianuro para poder mantener una continuidad en las operaciones y para limitar la frecuencia de las descargas que son consideradas operaciones críticas en materia de seguridad.

Si bien las formas en las que se produce el cianuro varían, una vez que forma parte del proceso los métodos utilizados para recuperar oro son las mismas.

FIGURA Nº 2.7

CIANURO DE SODIO EN BRIQUETAS

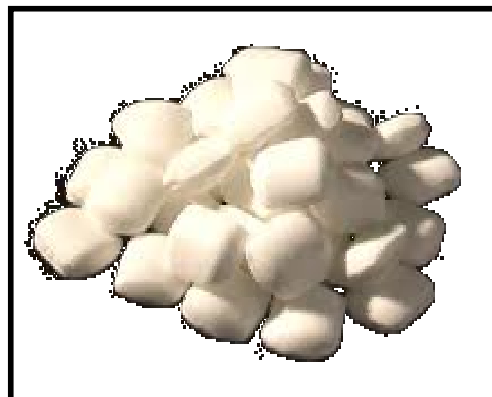


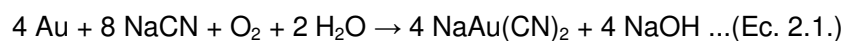
FIGURA N° 2.8
PRESENTACIÓN DE CIANURO DE SODIO EN CILINDROS



2.1.3 Proceso de Lixiviación

Las operaciones de minería del oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio (NaCN), típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón). El proceso de disolución de metales se denomina lixiviación. El cianuro de sodio se disuelve en agua donde, en condiciones ligeramente oxidantes, disuelve el oro contenido en el mineral. La solución resultante que contiene oro se denomina “solución cargada”. Luego se agrega zinc o carbón activado a la solución cargada para recuperar el oro extrayéndolo de la solución. La solución residual o “estéril” (es decir, carente de oro) puede recircularse para extraer más oro o enviarse a una instalación para el tratamiento de residuos.

La lixiviación es un proceso que se aplica al tratamiento de minerales auríferos, desde hace muchos años. Se basa en que el oro nativo, plata o distintas aleaciones entre estos, son solubles en soluciones cianuradas alcalinas diluidas, regidas por la siguiente ecuación:



Esta fórmula es conocida como la ecuación de ELSNER. El oro es lixiviado por conversión desde la fase sólida (oro libre o en el mineral) a oro en solución (En la forma de complejo aurocianurado). Adicionalmente podemos observar de la reacción que tanto el oxígeno como el cianuro son necesarios para que proceda la reacción.

Existen dos enfoques generales para la lixiviación del oro de un mineral mediante el cianuro: la lixiviación en tanque y la lixiviación en pila (por percolación).

2.1.3.1 Lixiviación en tanque

La lixiviación en tanque es el método convencional por el cual el mineral aurífero se tritura y se muele hasta reducirlo a menos de un milímetro de diámetro. En algunos casos se puede recuperar parte del oro de este material finamente molido como partículas discretas de oro mediante técnicas de separación por gravedad. En la mayoría de los casos, el mineral finamente molido se lixivia directamente en tanques para disolver el oro en una solución de cianuro. Cuando el oro se recupera en una planta convencional de lixiviación en tanque, la solución estéril se recogerá junto con los residuos sólidos (relaves).

En un sistema de depósitos de relaves. Allí, parte de la solución permanecerá dentro de los poros de los relaves sedimentados y parte se decantará y se recogerá en un estanque encima de los relaves, desde donde se la recicla y se la envía nuevamente a la planta.

En la mayoría de las plantas, debido a la acumulación de impurezas, algunas de las soluciones que contienen cianuro deben ser bombeadas a un sistema de tratamiento para su eliminación.

FIGURA N° 2.9
LIXIVIACIÓN EN TANQUES (MINERA YANACOCCHA)



2.1.3.2 Lixiviación en pila

Los recientes avances técnicos permiten la lixiviación en pila de algunos minerales auríferos. Con este método, el mineral se tritura y se reduce a unos pocos centímetros de diámetro y se lo coloca en grandes pilas o montones. Una solución de cianuro se hace pasar lentamente a través de estas pilas para disolver el oro.

Cuando se utiliza la tecnología de lixiviación en pila para extraer oro, la solución estéril se recoge en un estanque que generalmente se recarga con cianuro y se recicla de regreso al sistema de lixiviación.

FIGURA N° 2.10
LIXIVIACIÓN EN PILAS (MINERA YANACOCCHA)



2.2 Factores Claves en la Cianuración

2.2.1 El rol del oxígeno

El oxígeno es requerido para la disolución del oro. La velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de oxígeno disuelto en la solución. Otros constituyentes minerales (por ejemplo sulfuros) en la pulpa tratada son consumidores de oxígeno. Por ello el suministro de oxígeno debe ser mantenido con una adecuada aireación para que la extracción proceda a una velocidad razonable.

2.2.2 El efecto del PH

El pH al cual se realiza la cianuración de los minerales debe ser alto (entre 10 y 11) para evitar la pérdida de cianuro por hidrólisis (generación de gas cianhídrico, HCN, altamente venenoso) y para neutralizar los componentes ácidos presentes en el mineral. Para ello se emplea cal (CaO) que se adiciona para mantener la concentración de CaO libre en la solución por encima 100 g/m³.

2.2.3 Otros factores

La velocidad de disolución del oro depende también de otros factores tales como:

- Concentración de cianuro
- Tamaño de la partícula
- Grado de liberación
- Contenido de plata.

Es práctica común, remover el oro grueso (partículas de más de 150 mallas o 0.105 mm), tanto como sea posible, mediante concentración gravimétrica antes de la cianuración, de manera de evitar la segregación y pérdida del mismo en varias partes del circuito.

Aparte de determinar la naturaleza de los minerales de oro, es importante poder identificar la mineralogía de la ganga, ya que ésta puede determinar la efectividad o no de la cianuración, debido a que algunos minerales de la ganga pueden reaccionar con el cianuro o

con él oxígeno, restando así efectividad a los reactivos necesarios para llevar adelante la disolución del oro.

Las soluciones enriquecidas con oro y plata obtenidas tanto de la cianuración en tanques como en pilas son tratadas para recuperar los metales valiosos preferentemente por:

- Adsorción con Carbón activado
- Cementación de oro con Zinc

FIGURA Nº 2.11
COLUMNAS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO
MINERA YANACOCCHA



FIGURA Nº 2.12
FILTROS PARA PRECIPITACIÓN DEL ORO
MINERA YANACOCCHA



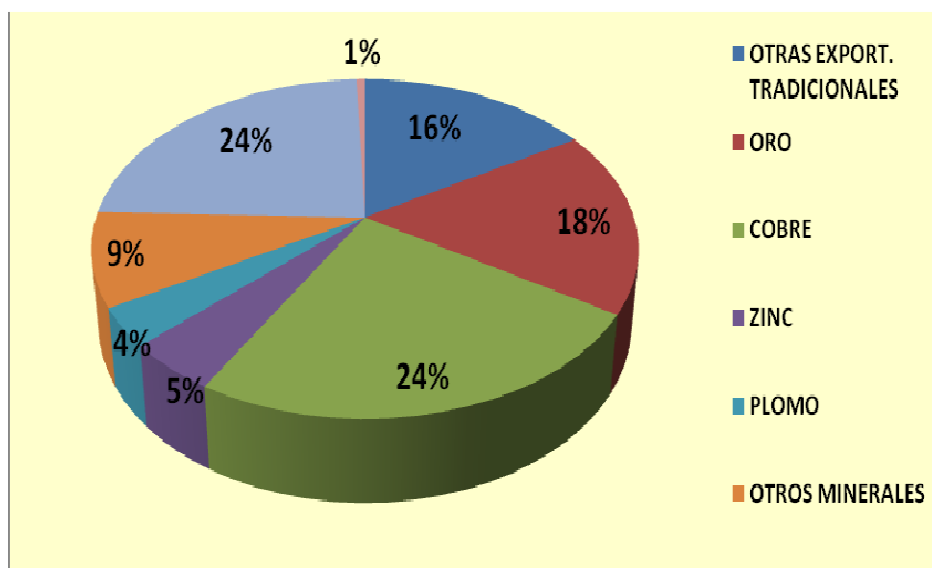
2.3 Perspectivas del Sector Minero

La minería es un sector importante en la actividad económica peruana, cuya participación es especialmente significativa en la exportación de productos. El valor agregado generado por la minería representa alrededor del 5% del producto bruto interno peruano.

Además en el año 2010, el 59% del valor total de las exportaciones peruanas correspondió a minerales (principalmente cobre y oro).

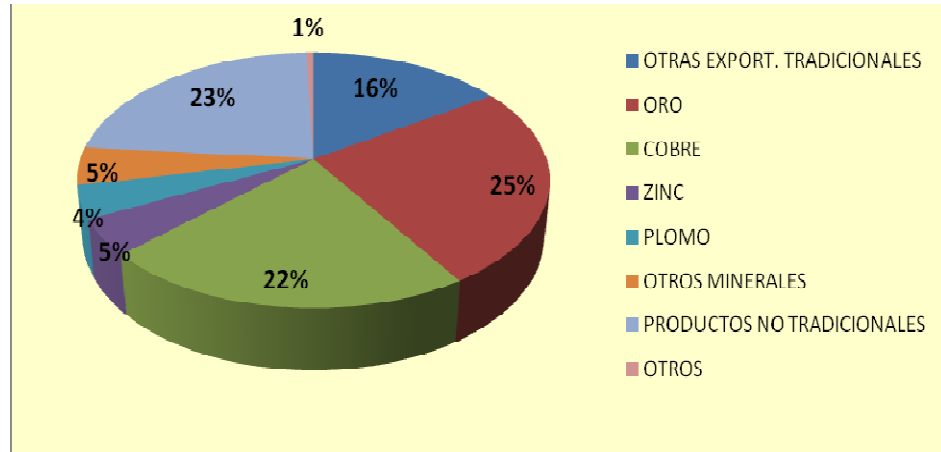
En particular, se exportó oro por un valor total de 5 588 millones de dólares (en precios FOB), lo cual representó el 18% del total de exportaciones peruanas en el año 2010 y el 30% de las exportaciones mineras.

FIGURA Nº 2.13
EXPORTACIONES PERUANAS 2010 VALOR FOB (\$)



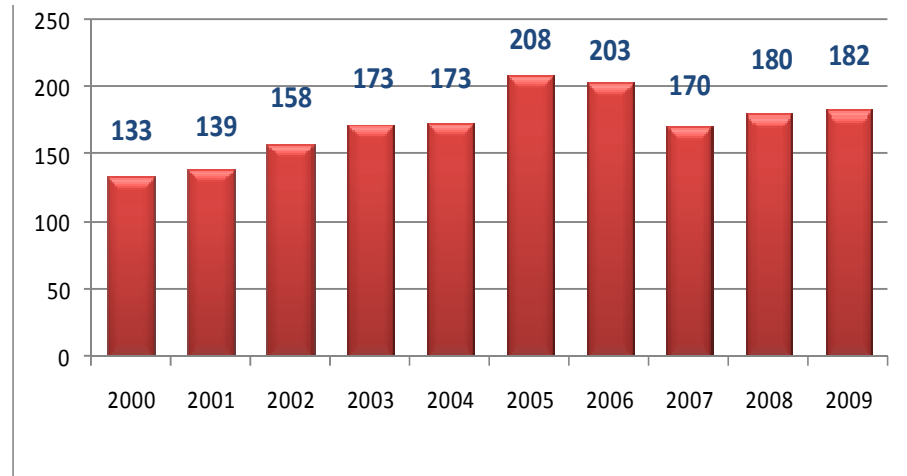
Fuente: Aduanas (2011).

FIGURA N° 2.14
EXPORTACIONES PERUANAS 2011 VALOR FOB (\$)



Fuente: Aduanas (2011)

FIGURA N° 2.15
EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE ORO
(MILLONES DE GRAMOS FINOS)



Respecto de los procesos empleados para el beneficio del mineral con contenido aurífero, destaca la lixiviación. A través de este proceso, usado principalmente en la explotación de yacimientos de diseminados de oro, en el año 2010 se obtuvo el 86% de la producción de oro en el Perú.

Mediante el proceso de flotación, empleado en minas subterráneas de oro, se produjo 4% del total de oro. De otro lado, usando el proceso de gravimetría, aplicando en la pequeña minería y minería artesanal, se produjo 10% del total nacional. A la vez existen grandes varios proyectos de exploración y explotación de minerales auríferos lo cual conllevará a una mayor producción y exportación del oro y una mayor participación de la minería en el PBI nacional.

2.4 Impacto Ambiental

El proceso de explotación de minerales diseminados de oro requiere que las empresas tengan en cuenta la responsabilidad ambiental y social, ya que los trabajos de extracción, beneficio y refinación del metal puedan generar impactos negativos al ambiente. En las áreas de operación de las unidades mineras se encuentran contaminantes que, ante la falta de adecuada prevención, pueden ser derivados al ambiente y degradar las fuentes de agua subterránea, el agua superficial, el suelo y la calidad del aire.

Los materiales contaminantes asociados con la actividad minera son, principalmente, compuestos de cianuro e iones de metales pesados.

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 sólo 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.

El cianuro es un veneno de acción rápida 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.

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, 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.

La forma más tóxica del cianuro es el HCN gaseoso. La Conferencia Norteamericana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) establece el límite de umbral tope de HCN en 4.7 ppm.⁷ En concentraciones de 20 a 40 ppm de HCN en el aire, se puede observar cierto malestar respiratorio después de varias horas. La muerte ocurre en pocos minutos con concentraciones de HCN por encima de aproximadamente 250 ppm en el aire.

FIGURA Nº 2.16
DETECTOR DE HCN UTILIZADO EN OPERACIONES



Para el cianuro libre, la dosis letal en humanos por ingestión o inhalación varía entre 50 y 200 mg (1 a 3 mg de cianuro libre por kg. de masa corporal). La dosis letal por absorción dérmica es considerablemente mayor, alrededor de 100 mg por kg. de peso corporal (El manejo del cianuro en la extracción de oro,2001)

Las evaluaciones de riesgos incluyen no sólo los impactos sobre la población en general, sino también los impactos sobre quienes tienen mayor probabilidad de estar expuestos al peligro, como quienes trabajan en un sitio específico. 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 CN^- en las

soluciones del proceso. En tales condiciones, la volatilidad del cianuro de hidrógeno (HCN) de las soluciones es baja, de manera que el riesgo de inhalación para los trabajadores es manejable.

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. 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. 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.

Sin embargo, los materiales peligrosos afectan no sólo 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. Evaluaciones del gobierno en los Estados Unidos demostró que los diseños de contención estándar y un buen control de ingeniería han mitigado eficazmente los riesgos para los mamíferos, los reptiles y los anfibios.

La principal preocupación respecto de las aves silvestre siempre ha sido la exposición al cianuro en estanques abiertos, especialmente para las aves migratorias que pasan a través de regiones relativamente áridas como el oeste de los Estados Unidos, donde el uso del cianuro en minería se ha hecho bastante común. Sin embargo, se debe observar que la mortalidad de las aves en Nevada debido a la exposición a soluciones de cianuro se ha reducido notablemente de aproximadamente 1,300 en 1995 a 220 en 2000, o sea, una disminución del 83%. Esta mejora se debe en gran parte a

la limitación a menos de 50 ppm en la concentración de cianuro débil en estanques descubiertos. Esta concentración de cianuro WAD no es agudamente tóxica para los patos, que han demostrado ser muy sensibles al cianuro en comparación con otras aves y vida silvestre.

Como resultado de normas eficaces y las buenas prácticas de manejo en la actividad minera, se han dado pasos específicos para limitar aún más las concentraciones de cianuro y la exposición a las aves silvestres en estanques abiertos. La colocación de redes ha resultado útil para cubrir pequeños estanques donde se realiza el proceso, pero la colocación de redes en depósitos de relaves de gran escala está limitada por el peso de las redes, especialmente cuando se acumula nieve o hielo en climas fríos y debido a que los animales silvestres quedan atrapados accidentalmente en ellas.

Sin embargo, en la actualidad se siguen colocando redes para cubrir estanques en los que se deben mantener concentraciones máximas con fines metalúrgicos. Otros métodos para mantener a las aves lejos de las soluciones de cianuro de los estanques son el uso de cañones de aire, dispositivos que producen ruido, pelotas plásticas u otros dispositivos flotantes que se utilizan en forma creciente para cubrir toda la superficie de los pequeños estanques de procesamiento. Este último método también ayuda a reducir la pérdida de cianuro libre debido a la volatilización.

FIGURA Nº 2.17
PELOTAS FLOTANTES PARA PÁJAROS” CUBREN LA SUPERFICIE
DE UN ESTANQUE DE CONTENCIÓN DE SOLUCIONES EN LA MINA
DE ORO CORTEZ, UNA JOINT-VENTURE ENTRE PLACER DOME Y
KENNECOTT. EN NEVADA, ESTADOS UNIDOS.



Peces jóvenes de agua fría, como los salmónidos, parecen ser una de las especies acuáticas más sensibles al cianuro. Los insectos acuáticos como las moscas piedra, las frigáneas, las moscas de mayo o cachipollas y los escarabajos, generalmente son menos sensibles a la sustancia. Son las formas débiles disociables ácidas del cianuro las que se consideran como las más “significativas toxicológicamente”. Estudios de laboratorio y de campo han demostrado que incluso las especies acuáticas, como la trucha, pueden tolerar bajos niveles de cianuro débil.

Muchos permisos de descarga y estándares normativos se basan en el cianuro débil. Además, se han promulgado estándares para sitios específicos para el cianuro WAD utilizado en operaciones mineras en jurisdicciones como los Estados Unidos y Nueva Zelanda.

En este contexto, los problemas potenciales de contaminación pueden ser mitigados o prevenidos a través de prácticas de ingeniería adecuadas y controles ambientales. Una buena ingeniería no causa problemas ambientales. Por lo cual OSINERGMIN ha definido once (11) componentes para evaluar el cumplimiento de las obligaciones ambientales de las unidades mineras que extraen minerales diseminados de oro. Estos puntos se muestran en la siguiente figura:

FIGURA N° 2.18
COMPONENTES PARA EVALUAR EL CUMPLIMIENTO DE LAS OBLIGACIONES AMBIENTALES DE LAS UNIDADES MINERAS



Fuente: Gerencia de Fiscalización Minera -OSINERGMIN

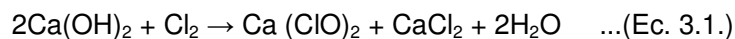
CAPÍTULO III HIPOCLORITO DE CALCIO

3.1 Producción de Hipoclorito de Calcio

3.1.1 Insumos Utilizados en la Producción del Hipoclorito de Calcio

El hipoclorito de calcio se fabrica a partir de una cal hidratada especial. El proceso tiene como etapa principal la reacción química del cloro gas con la cal, lo que da como resultado un sólido en polvo, el cual es envasado bajo criterios de hermeticidad y seguridad.

Proceso de elaboración del hipoclorito de calcio:



3.2 La Química del Hipoclorito de Calcio

El hipoclorito de calcio es un compuesto del producto químico con fórmula $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Es ampliamente utilizado para tratamiento de aguas y como agente blanqueador (polvo de blanquear). Este producto químico se considera ser relativamente estable y tiene mayor cloro disponible que el hipoclorito del sodio (blanqueo líquido), por lo tanto es un mejor agente oxidante

3.3 Propiedades del Hipoclorito de Calcio

3.3.1 Propiedades Físicas

El hipoclorito de calcio es un poderoso agente desinfectante, germicida y bactericida de aspecto granulado y color blanco. Es soluble en el agua y tiene una densidad aparente de 0.8 - 0.9 g/cc.

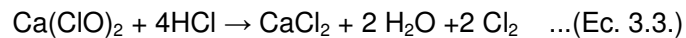
3.3.2 Propiedades químicas

Es un sólido blanco amarillo de el cual tiene un olor fuerte a cloro. El hipoclorito de calcio no es altamente soluble en agua. Por esa razón debe ser utilizado preferiblemente en suavidad al agua dura media. Hay dos tipos de hipoclorito de calcio - una forma seca y una forma hidratada. La forma hidratada es más segura de dirigir.

El hipoclorito de calcio reacciona con bióxido de carbono a la forma carbonato de calcio emanando cloro:



El hipoclorito de calcio reacciona con ácido hidroclórico a la forma cloruro de calcio:



El cuidado debe ser utilizado en la manipulación de este producto. Mantenga siempre un lugar seco fresco lejos de cualquier material orgánico. Al mezclarlo con agua, es el más seguro agregar el hipoclorito de calcio al agua. Este material es sabido que experimenta la calentamiento del mismo y la descomposición rápida acompañada por el lanzamiento del gas tóxico de cloro.

3.4 Usos y Aplicaciones

Es un agente oxidante fuerte, germicida, bactericida, desinfectante efectivo en potabilización del agua, tratamiento de aguas residuales, para piscinas y otras. También es utilizado en la desinfección de equipos para el procesamiento de bebidas, alimentos, etc. y en el control microbiológico en la agricultura (frutas, papas, vegetales, etc.) así mismo en el saneamiento de equipos y ambientes de las industrias lecheras, pesqueras, cárnicas, granjas avícolas, etc. por su alto contenido de cloro disponible, facilidad de disolución, menor contenido de insolubles y facilidad de manejo.

3.5 Tecnologías de Destrucción de Cianuro

El método más económico y controlable para remover fácilmente es por contacto con cloro alcalino. El cloro se puede agregar como gas libre o como blanqueador (hipoclorito del sodio o hipoclorito de calcio).

La reacción inicial entre el cloro y el cianuro es la formación de cloruro de cianógeno:

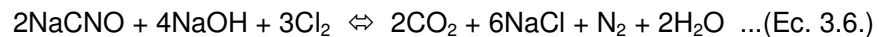


El cloruro del cianógeno continúa reaccionando con el hidróxido del sodio que forma el cianato de sodio.



La oxidación del cianuro es generalmente conducida en lo que se llama "proceso de dos fases".

La segunda fase es la oxidación posterior del cianato a dióxido y nitrógeno de carbón:



La oxidación inicial del cloruro de cianógeno es lenta por debajo de los 8.0 de pH. Por encima de 8.5 la reacción se completa en menos de 30 minutos, incluso puede ser más rápida con un pH mayor. El cloruro de cianógeno es volátil y oloroso. Al alcanzar el aire común es aerotransportado y puede ser un molesto lacrimador (sustancia similar al gas lacrimógeno), muy incómodo a cualquier persona en el área. Puesto que el cloruro del cianógeno llega a ser más soluble a medida que el pH aumenta (menos volátil), el índice de conversión del cianuro aumenta dramáticamente al aumentar el pH, por lo que la reacción de la "primera etapa" deberá ser generalmente en un pH de 11 (Sewage and industrial effluent treatment, 2004).

La oxidación de la "segunda etapa" también depende del pH. En pH 8.5, la reacción es generalmente completada en 10 minutos y en un pH de 10, la reacción requiere generalmente de 40 minutos (Sewage and industrial effluent treatment, 2004).

3.6 Química Básica del Cianuro

La familia del cianuro comprende un grupo de compuestos inorgánicos que se caracterizan por la presencia del grupo $-C\equiv N$. Los compuestos orgánicos que contienen este grupo se denominan nitrilos. En el siguiente cuadro se muestra las propiedades principales del ion cianuro y su significado.

**CUADRO Nº 3.1
PROPIEDADES DEL CIANURO Y SU SIGNIFICADO**

Propiedades	Significado
Forma compuestos complejos, con los iones metálicos pesados	Convierte los iones metálicos en solubles bajo condiciones en las que normalmente precipitarían. Reacciona con los metales de los materiales biológicos impidiendo su buen funcionamiento biológico.
Estabilidad diferente de diversos complejos metálicos	Afecta la facilidad con que el cianuro puede ser separado del metal, permitiendo la destrucción del cianuro y la precipitación del metal.
Formación de un precipitado insoluble con el cobre cuproso y los ferrocianuros de metales pesados.	Puede participar en la eliminación final de cobre, cianuro y ferrocianuro en algunos procesos de destrucción de cianuro. Puede dar origen al cobre coloidal reportado en los efluentes de plantas.
Oxidación a iones cianato y amonio por oxidantes químicos	El cianuro soluble es la forma más tóxica. Constituye una forma de eliminar el cianuro de los efluentes. Producción de ion amonio tóxico en los efluentes tratados de plantas auríferas. El efecto ambiental del cianato no es evidente.
Formación de tiocianato por reacción con compuestos de azufre	Consumo del cianuro necesario en la operación de plantas. Mecanismo de detoxificación biológica
Formación de cianuro de hidrógeno volátil a pH bajo	Se cree que es un mecanismo importante en la degradación natural del cianuro y como método de tratamiento de efluentes. Contribuye a las mermas en el análisis Es la base para los métodos analíticos de destilación La pre aireación reduce la toxicidad en el bioensayo
Fotólisis de los complejos metal-cianuro por luz ultravioleta	Aumenta la separación del cianuro de los iones metálicos Aumenta la toxicidad a través de la liberación del ión de cianuro libre.

Algunos autores han descrito al cianuro como un pseudo halógeno (Chatwin, 1990). Sin embargo, esta analogía no es siempre adecuada, especialmente en términos de formación de complejos metálicos (Cotton y Wilkinson, 1972).

El cianuro posee una estructura electrónica que contiene un par aislado de electrones. Esta estructura es responsable de su reactividad y de su capacidad para formar complejos con metales.

El cianuro puede encontrarse en solución formando diversos compuestos cuyas concentraciones no son siempre fáciles de cuantificar. Cada compuesto tendrá un nombre específico y un comportamiento químico propio.

3.7 Terminología del Cianuro

En el Ecological Analysts Inc. (1979) y en el trabajo de Leduc y otros (1982) se resume la terminología que describe al cianuro y a sus compuestos:

Ion Cianuro: como se indicó previamente, este término se refiere únicamente al anión CN^- libre en solución.

HCN Molecular: El HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno.

Compuestos Simples de Cianuro: Son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Son sales que provienen de reacciones ácido-base (por ejemplo el cianuro de sodio).

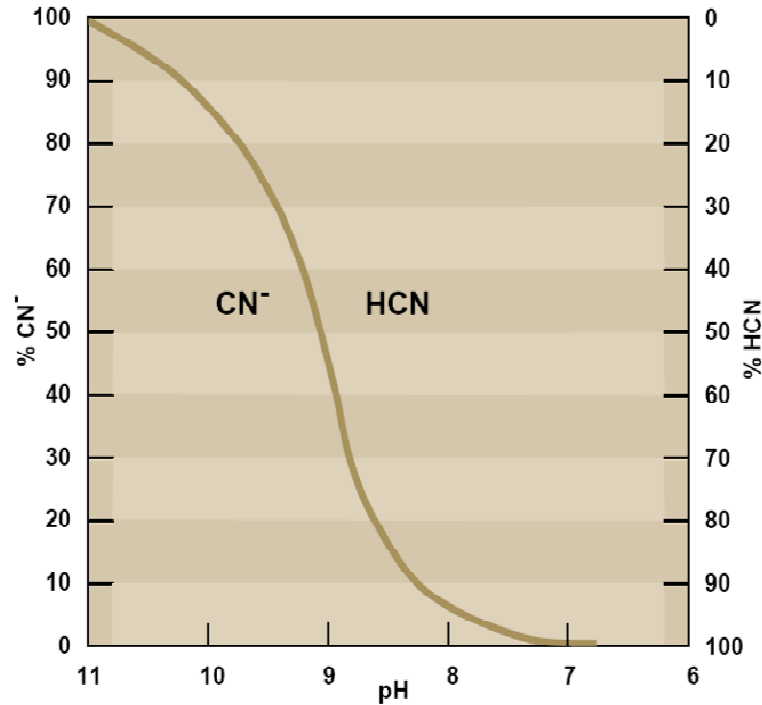
Compuestos Complejos de Cianuro: Son compuestos que se disocian en el agua liberando un catión y un anión que contiene ion cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose produciendo en última instancia un catión y varios iones cianuro (por ejemplo, el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ o triciano cuprito).

Organocianuros: Son compuestos orgánicos que contiene el grupo $-C\equiv N$; se los denomina nitrilos o cianuros. Las cianhídricas ($R_2C(OH)CN$) y los glucósidos cianogénicos ($R_1R_2C(OR_3)CN$) son nitrilos que pueden liberar iones cianuro en condiciones apropiadas, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. Otros organocianuros, como el acrilonitrilo (CH_2CHCN) y el acetonitrilo (CH_3CN), se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente de las formas inorgánicas del cianuro.

Cianuro Libre: Esta denominación comprende tanto al HCN molecular como al ion de cianuro. Esta terminología se emplea para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad.

El Cianuro libre es el término utilizado para describir tanto el ion de cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. Las briquetas sólidas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ion de sodio y el anión de cianuro (CN^-). El anión de cianuro se combina luego con el ion de hidrógeno para formar HCN molecular. La concentración del ion de hidrógeno en el agua del proceso se expresa mediante el conocido parámetro pH.3 Casi todo el cianuro libre está presente como HCN cuando hay abundantes iones de hidrógeno presentes, es decir, a un valor de pH de 8 o menos. Este HCN, entonces, puede volatilizarse y dispersarse en el aire. Cuando el pH es superior a 10.5, hay pocos iones de hidrógeno presentes y casi todo el cianuro libre está presente como CN^- . En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4 (El manejo del Cianuro en la extracción de oro, 2001).

FIGURA N° 3.1
EQUILIBRIO DE CN⁻/HCN CON EL PH



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

Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante elaborados procesos de tratamiento y mecanismos naturales de atenuación. Los procesos biológicos, químicos y físicos que afectan a las concentraciones de cianuro en el agua, el suelo y el aire han sido extensamente estudiados durante las dos décadas pasadas, de modo que su comportamiento en el ambiente es bien conocido.

Una de las reacciones más importantes que afectan a la concentración de cianuro libre es la volatilización de HCN, que, al igual que la mayoría de los gases, se separa del agua y escapa al aire.

El cianuro libre no es persistente en la mayoría de las aguas superficiales porque el pH de dichas aguas generalmente es de 8, de modo que el HCN se volatiliza y dispersa.

La volatilidad del cianuro de hidrógeno y su posterior transformación en compuestos benignos en el aire son importantes porque actúan como un mecanismo natural que controla las concentraciones de cianuro libre en los efluentes residuales y de los procesos en las minas.

Los procesos naturales pueden reducir por sí solos a valores muy bajos la concentración de cianuro libre de las soluciones en lugares al aire libre en las instalaciones de producción de oro, tales como estanques para procesamiento y depósitos de relaves, a menudo a niveles por debajo de lo establecido en los reglamentos o incluso por debajo de los límites de detección. Sin embargo, en la planta de extracción de oro, los operadores mantienen el pH de la solución a valores cercanos a 10.5 con el fin de impedir la volatilización. Esto preserva

el cianuro en el sistema de extracción de oro, donde es necesario y, al mismo tiempo, limita el riesgo de inhalación por parte de los trabajadores de altas concentraciones de HCN gaseoso en un espacio cerrado.

Cianuro Total (TCN): Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El “cianuro total real” de una solución puede o no concordar con el “cianuro total” determinado por una técnica analítica particular.

Cianuro Disociable con Ácido Débil (WAD CN): 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.

3.8 La Química del Cianuro y de los Complejos del Cianuro

En las siguientes secciones se describirá las propiedades químicas de los compuestos de cianuro que pueden presentarse en solución. Las especies en discusión comprenden el ion cianuro, el cianuro de hidrógeno, cianuros simples, cianuros complejos, así como los compuestos que se forman por descomposición, tales como el cianato, tiocianato y amoníaco.

3.8.1 Cianuro de Hidrógeno

El cianuro de hidrógeno (HCN) o ácido cianhídrico es un líquido o gas incoloro con un punto de ebullición de 25.7 °C. Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de 4.365×10^{-10} pKa=9.31 a 20°C según Broderius (1970) para una reacción de equilibrio de:



En la figura 3. , se muestran las concentraciones de HCN y del ion CN^- en función del pH. Sólo el CN^- forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas.

El pKa del HCN disminuye con un aumento de la temperatura, llegando a un pKa= 8.88 a 40°C.

A pH 7.0 y 20 °C, más del 99% de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN.

La ley de Henry, describe la concentración de HCN gaseoso en el aire, en contacto con una solución acuosa de HCN.

$$y^* = Hx \quad \dots(\text{Ec. 3.8.})$$

Donde:

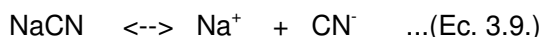
y^* : presión parcial del HCN en la fase gaseosa.

x^* : fracción molar del HCN en la fase líquida.

H: constante de Henry, atm/fracción molar de HCN.

3.8.2 Cianuros Simples

Los cianuros simples son sales formadas por la reacción del cianuro de hidrógeno con una base como NaOH o Ca (OH)₂. Los cianuros simples se disocian en agua formando ion cianuro y cationes metálicos solubles:



El CN⁻ puede entonces hidrolizarse para formar HCN y OH⁻, de la siguiente manera:



El cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de calcio (Ca(CN)₂) son cianuros simples que se utilizan comúnmente en el procesamiento de minerales auríferos. En el cuadro 2.2, se muestran las propiedades físicas y químicas de varios cianuros simples. Los cianuros simples con cationes de los metales del Grupo I y II como el calcio y el sodio, son por lo general muy solubles y se hidrolizan espontáneamente en agua, mientras que los cianuros simples con cationes del Grupo de Transición (como el cobre, cadmio y plata) muestran baja solubilidad.

Los metales del Grupo de Transición pueden formar complejos estables de cianuro en presencia de un exceso de iones cianuro. En los casos donde se forman complejos que consuma el ión cianuro disponible, dejando una porción del catión para que se hidrolice y precipite como un hidróxido (Sharpe, 1976).

Con estos metales y a un nivel bajo de PH, el ion cianuro disociado podría asociarse con el ion hidrógeno disponible debido a la naturaleza débilmente ácida del cianuro de hidrógeno, incrementando el pH y fomentando la hidrólisis del metal.

3.8.3 Cianuros Complejos

Un ion complejo es aquel que contiene un ion central enlazado a otros átomos, iones o moléculas denominados ligantes (Liptrot, 1971). Cuando los ligantes son fácilmente separados, se dice que el complejo es inestable, en cambio se le considera estable si los ligantes son difíciles de separar. Cuanto más estable sea un complejo, mayor será la tendencia del metal a mantenerse en solución. La propiedad química por la cual el ion cianuro es utilizado en aplicaciones industriales, es su capacidad para formar complejos con varios iones metálicos.

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque d de la tabla periódica y sus vecinos como son Zn, Cd y Hg (Cotton y Wilkinson, 1972). Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos (IEC Ltd., 1979). Los complejos mixtos, como $[M(CN)_5X]^{n-}$, donde X puede ser H₂O, NH₃, CO, NO, H o un halógeno son bastante conocidos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, el que a su vez reacciona con el ion cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ion cianuro libre.

Convencionalmente, los químicos en cianuro distinguen entre los complejos “débiles” y “fuertes” de cianuro. Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácidos débiles” o cianuros (WAD), pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. Los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc.

El grado al cual se disocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución. Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro se degradan mucho más lentamente que el cianuro WAD en condiciones químicas y físicas normales. 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 para la extracción del oro del mineral. Una vez que el oro entra a la solución ligado al cianuro, permanece complejado con el cianuro hasta que las condiciones del proceso se cambian con el fin de removerlo de la solución.

El cobalto está presente únicamente en trazas, pero el hierro está virtualmente presente en todos los materiales geológicos. Para la mayoría de las situaciones mineras, los complejos fuertes de cianuro son predominantemente cianuros de hierro. La velocidad a la cual los complejos se disocian y liberan cianuro libre en la solución depende de varios factores, entre ellos, la concentración inicial del complejo de cianuro, la temperatura, el pH de la solución y la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta.

Los cianuros que se “disocian en ácido débil” o también llamados cianuros WAD incrementan la concentración de cianuro libre en la solución. Los metales que forman el cianuro WAD son Cadmio, Cobre, Niquel, Plata y Zinc. El grado de su disociación depende en gran medida del pH de la solución. Los complejos de metales fuertes con el cianuro, lo conforman metales como el Oro, Cobalto, Hierro. Los cuales son estables en la solución. La estabilidad de estos complejos depende del pH, temperatura, intensidad de la luz, especialmente la radiación ultravioleta (Characterization, Treatment and Environmental Impacts, 2004)

CUADRO N° 3.2
CLASIFICACIÓN DE CIANUROS Y COMPUESTOS DE CIANURO
EN LA SOLUCIÓN DE CIANURACIÓN, EN FUNCIÓN DE LA
ESTABILIDAD.

Clasificación	Compuestos
1. Cianuro libre	CN^- , HCN
2. Cianuros simples	
a) fácilmente solubles	NaCN , KCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
b) sales neutras insolubles	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, CuCN , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
3. Cianuros complejos débiles	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^{-1}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
4. Cianuros complejos moderadamente fuertes	$\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$
5. Cianuros complejos fuertes	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^{-1}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$

Fuente: Scott e Ingles, 1987.

CUADRO N° 3.3
PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE ALGUNOS CIANUROS
SIMPLES

Compuesto	Unidades	Cianuro de Hidrógeno	Cianuro de Sodio	Cianuro de Potasio	Cianuro de Calcio	Cianuro de Bario	Cianogéno
Fórmula		HCN	NaCN	KCN	Ca(CN) ₂	Ba (CN) ₂	(CN) ₂
Peso Fórmula		27.03	49.01	65.11	92.12	189.4	52.4
Estado sólido		Gas	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Gas
Color		Sin color	Blanco	Blanco	Sin color o Blanco	Blanco	Sin color
Olor		a almendra ligeramente amargo	Sin olor	a almendra ligeramente amargo	a almendra ligeramente amargo		
Gravedad Específica			1.60	1.553		1.8 - .9	
Densidad g/L (gas)		0.901					2.335
Punto de Fusión °C		-13.24	563.7	634.5			-27.9
Punto de Ebullición °C		25.7	1496				-20.7
Solubilidad en Agua Miscible			48 g/100mL @ 10°C	71.6 g/100mL @ 25°C	Soluble con evol. gradual de HCN	Soluble	Soluble
Solventes Orgánicos		Sol. etOH	Sol. etOH y Formamide	Sl.sl. etOH		Sol.etOH	Sol.etOH

Compuesto	Unidades	Cloruro de cianogeno	Cianuro cuproso	Cianuro de Cadmio	Cianuro de Zinc	Cianuro de Plata	Cianuro Mercurico
Fórmula		CNCl	CuCN	Cd(CN) ₂	Zn(CN) ₂	Ag CN	Hg(CN) ₂
Peso Fórmula		61.47	89.56	164.45	117.41	133.84	252.59
Estado sólido		Gas	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Color		Sin color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Olor		Altamente irritante					
Gravedad Específica			2.92		1.852	3.95	
Densidad g/L (gas)		1.186					
Punto de Fusión °C		-6.0	d473(en N ₂)	d200	d800	d320	
Punto de Ebullición °C		12.66					
Solubilidad en Agua		Soluble	Insoluble	0.0247 partes /100@18°C	5 mg/L	0.23 mg/L	Soluble
log Ksol			-19.52		-15.5	-15.66	
Referencias			Sharpe (1976)		Smith (1976)	Smith(1976)	
Solventes Orgánicos		Sol. etOH y eter etílico	Insoluble etOH		Insoluble etOH	Insoluble etOH	Sol.meOH etOH

Leyenda

d - se descompone @ °C

etOH - alcohol etílico

meOH - alcohol metílico

mg/l - miligramos por litro

Referencia: Servicio de Salud Pública de los Estados Unidos (1989)

3.8.4 Disociación e Intercambio

El grado de disociación de un complejo en el equilibrio es inverso a su estabilidad, o constante de formación.

Los cianuros complejos no llegan rápidamente al equilibrio y este puede verse afectado por variables externas no consideradas durante la medición de las constantes de formación. Un complejo inestable alcanzará el equilibrio con el cianuro libre rápidamente, mientras que no sucedería lo mismo con un complejo cinéticamente estable.

Se utiliza trazadores radioactivos para caracterizar la velocidad de intercambio de los ligantes marcados con los no marcados en soluciones en equilibrio. Los estudios presentados por MacDiarmid y Hall (citados en IEC Ltd., 1979), con C14, determinaron que la velocidad de intercambio con respecto a los complejos de cianuro de níquel y cuprocianuro no depende de la concentración del cianuro, pero aumenta con una disminución del pH y con el incremento de la luz ultravioleta o de la temperatura. A estos complejos se los caracterizaría como cinéticamente inestables. El cuadro 2.3 proporciona los datos experimentales de los periodos de tiempo necesarios para llegar al equilibrio en el caso de los complejos que se encuentran comúnmente en los efluentes de procesamiento de minerales.

En cambio, tanto el ferrocianuro como el ferricianuro tienen velocidades de intercambio muy lentas. Sin embargo 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 (esto parece representar una desviación del equilibrio así como una mejora en la cinética de intercambio). 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.

En consecuencia, la exposición a la luz ultravioleta puede aumentar la cantidad de cianuro libre asociado a estos complejos, los cuales

normalmente sin cinéticamente estables mejorando la separación / destrucción mediante hidrólisis gradual y precipitación. Si bien el ion cianuro liberado contribuye a la toxicidad de las soluciones, es susceptible de ser destruido mediante hidrólisis y/u oxidación.

CUADRO N° 3.4
TIEMPO PARA LOGRAR EL EQUILIBRIO DE LOS COMPLEJOS
METAL-CIANURO

Complejo	TCN mg/l	pH	Tiempo a concentración constante de HCN (horas)
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	5	6.5	200
	5	7.1	23
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-1}$	7-10	6-8.5	<48
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ferrocianuro	500	7.1	4,000 (oscuro). Oxidado a
	5	6.8	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a 1,600 (oscuro)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ferricianuro	500	7.1	No se llega al equilibrio
	5	6.8	después de 5,000 (oscuro)
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-1}$	5	6.5	500
	15	7.1	114
	25	7.1	115

Referencia: Broderius (1973)

3.8.5 Precipitados Metal-Cianuro de Complejos Metálicos

Los complejos metal-cianuro, como el ferrocianuro, poseen la capacidad de formar precipitados insolubles con dos cationes metálicos. Con excepción del plomo, la mayoría de los metales que se encuentran en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos precipitan como ferrocianuro y ferricianuro. El ferricianuro de plomo es ligeramente soluble. En general los compuestos metálicos de los ferrocianuros parecen ser menos solubles que los compuestos metálicos de los ferrocianuros.

La formación de precipitados insolubles de cuproferrocianuro es parte integral del proceso de eliminación del ferrocianuro tanto en el proceso Inco SO₂ – 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.

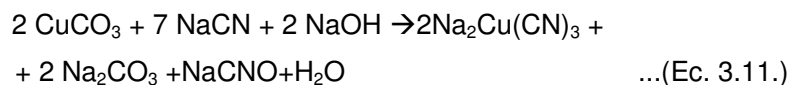
En comparación con los complejos de cianuro de hierro, los complejos de cianuro de cobre muestran una menor tendencia a precipitar en presencia de cationes como el hierro, el cobre o zinc pero son estables en presencia de otros metales, por lo que se encuentra con frecuencia en las canchas de relaves y las aguas subterráneas.

3.8.6 Productos de descomposición y compuestos afines

Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (compuestos que contienen el grupo CNO⁻) cuando se les somete a procesos de oxidación, como ocurre con el tratamiento de efluentes. Además pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro. A continuación, se explica la química de estos dos productos de descomposición.

Cianato

El cianato (CNO⁻) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ion cianuro libre y el ion cúprico, o durante el tratamiento de efluentes que contienen por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito. La formación del cianato, a partir de un mineral que contiene carbonato cúprico, puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato se puede hidrolizar para formar un ion amonio:



No se ha llegado a entender del todo los factores que afectan la velocidad de la hidrólisis del cianato.

Un estudio dirigido por Wastart(sin fecha) sobre la estabilidad del cianato indicó que éste era muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, pero que mostraba cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales.

El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro (pH 8 a 9, tiempo de reacción de 1.5 horas, Scott e Ingles, 1981).

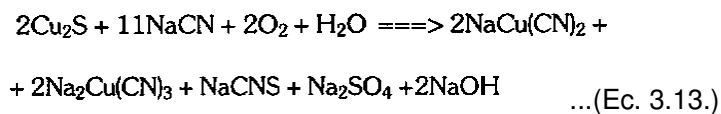
El cianato es estable en condiciones alcalinas pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio (Resnick y otros, 1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). Los estudios muestran la degradación natural del cianato en las canchas de relaves(Schmidt y otros, 1981), pero no se ha investigado los mecanismos involucrados.

La degradación/adsorción del cianato parece ser relativamente rápida en la napa freática (Napier, 1991). Los suelos investigados por Chatwin (1989) demostraron una gran capacidad para adsorber cianato. Los recientes trabajos efectuados por Internacional Corona para evaluar la capacidad de diversos suelos y reducir las concentraciones de cianuro, pusieron en evidencia reducciones superiores al 90%. Aparentemente, no se produjo el consiguiente incremento de amoníaco.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos (Resnick y otros,1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). La literatura especializada ofrece muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico. Asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoniaco y carbonato puede ser una simplificación excesiva y amerita una investigación más profunda.

Tiocianato

El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Las especies que contienen azufre pueden hallarse en forma de minerales o polisulfuros. La formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita (CuS_2) puede describirse por la siguiente reacción:



Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa. El tiocianato puede degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiooxydans*, el cual lo oxida formando amoníaco y sulfato. Ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno, lo cual ocurre sólo después de agotarse todo el amoníaco disponible.

Los mecanismos de descomposición química son lentos; el tiocianato es resistente a la fotodescomposición. El tiocianato es un pseudohalógeno, forma sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición.

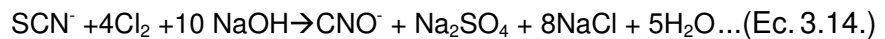
Sin embargo, estos complejos se disocian en solución en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro.

.Por lo general, el tiocianato persistirá en una cancha de relaves o en aguas subterráneas, en especial cuando el tiempo de retención es breve (de 2 a 3 meses)

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro es su conversión en tiocianato por acción de enzimas del cuerpo como la rodanasa (Servicio de Sanidad Pública de los EEUU, 1989).

La revisión bibliográfica efectuada por IEC Ltda(1980) resume la química del tiocianato: Existe en solución principalmente como ion

SCN⁻. El tiocianato de hidrogeno (HSCN) posee una constante de disociación de 1.4×10^{-1} (pKa= 0.85), para valores de pH superiores a 2.0, el tiocianato se disocia por completo. El tiocianato puede ser oxidado químicamente por una diversidad de agentes para formar cianato. El cloro y el ozono pueden oxidar totalmente el tiocianato, en tanto los agentes oxidantes con potenciales rédox mas bajos normalmente oxidan solo una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de resistencia y la dosificación. La reacción de oxidación en la que interviene el cloro es:

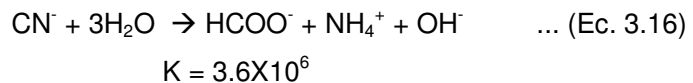


El cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoniaco, de acuerdo con la reacción:



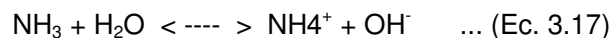
Amoniaco

El cianuro se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion formiato y amonio:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro y por lo tanto formación del amonio durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, es decir, pH: 10.5. Sin embargo, la presencia de amoniaco es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la ecuación 2.6, aunque este mecanismo no se favorecido a un pH alto.

En solución acuosa, el amoniaco libre (NH₃) existe en equilibrio con el ion amonio (NH₄⁺):



El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compete eficazmente como agente para la formación de complejos, con el cianuro o con el tiociano (Higgs, 1990)

La concentración de amoníaco libre ($pK_a = 9.25$ y 25°C) aumenta con el pH y la temperatura. El amoníaco libre es tóxico para los peces. El amoníaco se volatilizará en el aire a un nivel elevado de pH pero permanecerá en solución al igual que el ion amonio en condiciones neutras de pH. Los principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas.

3.9 Usos y Aplicaciones

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química debido a su composición de carbono y nitrógeno, ambos elementos comunes, y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias.

Anualmente se utiliza más de un millón de toneladas de cianuro, que representan alrededor del 80% de la producción total, en la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon y los plásticos acrílicos. Otras aplicaciones industriales incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el endurecimiento del acero, las aplicaciones fotográficas y la producción de goma sintética.

Los cianuros de hierro se utilizan con frecuencia como aditivo antiaglutinante en la sal usada para derretir el hielo en los caminos.

El cianuro de hidrógeno gaseoso se ha utilizado ampliamente para exterminar a los roedores y depredadores grandes, y en la práctica hortícola, para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas.

Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial.

Los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen las cicatrices.

El 20% restante de la producción de cianuro se utiliza para fabricar cianuro de sodio, una forma sólida de cianuro cuya manipulación es relativamente fácil y segura. De este porcentaje, el 90%, es decir, el 18% de la producción total, se utiliza en minería en todo el mundo, mayormente para la recuperación de oro.

El cianuro es la sustancia química elegida para la recuperación de oro pues es uno de los pocos reactivos químicos que disuelven el oro en agua. Es una sustancia química industrial común que se consigue fácilmente a un precio razonablemente bajo. Por razones técnicas y económicas, el cianuro es la sustancia química elegida para la recuperación del oro del mineral.

El cianuro ha sido utilizado en la extracción de metales desde 1887 y actualmente se le utiliza y maneja en forma segura en la recuperación de oro en todo el mundo. Las operaciones mineras para la extracción de oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio, típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón). La mayor parte del cianuro producido se utiliza como compuesto básico para la industria química.

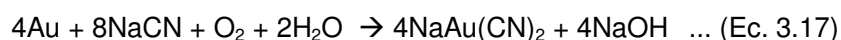
El cianuro se produce en grandes cantidades (alrededor de 1.4 millón de toneladas por año) como uno de los pocos compuestos básicos que se utilizan principalmente para sintetizar una amplia gama de químicos orgánicos industriales, como el nylon y los acrílicos. La recuperación de oro utiliza aproximadamente el 18% de la producción mundial de cianuro. Además, el cianuro se utiliza en concentraciones bajas como un reactivo de flotación para ayudar a recuperar metales base como el plomo, el cobre y el zinc.

3.10 Química de los compuestos de Cianuro en el Procesamiento de los minerales

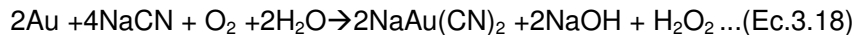
3.10.1 Lixiviación de Metales Preciosos

Tanto el oro como la plata metálica pueden ser recuperados de los minerales por procesos lixiviación que utilizan cianuro para formar

complejos estables. Para ello se requiere un agente oxidante, según la siguiente ecuación general conocida como ecuación de Elsner (Hedley y Tabachnick, 1968):

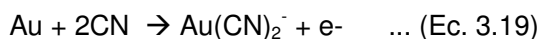


Habashi(1967) revisó los estudios efectuados acerca de los mecanismos de cianuración y propuso la ecuación para la reacción de disolución:

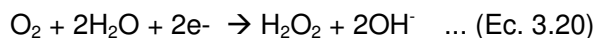


La reacción describe un proceso de corrosión en el cual el oxígeno absorbe los electrones en una zona catódica sobre la superficie metálica, mientras que en una zona anódica del metal éste cede electrones e ingresa a la solución como complejos de cianuro. De este modo, se producen dos reacciones electroquímicas de semicelda, que se balancean mutuamente:

Reacción Anódica:



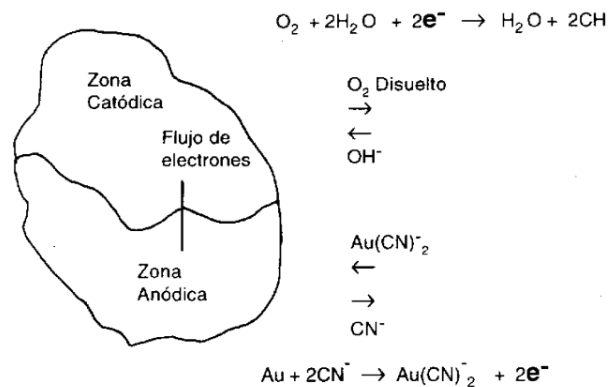
Reacción Catódica:



Este proceso se representa en forma esquemática en la figura 3.3: En condicionada por la cantidad disponible de oxidante. Por ello se ha introducido en el proceso, oxígeno o aire enriquecido con oxígeno mediante reactivos como el peróxido de hidrógeno (Lorosch y otros, 1990), años recientes se ha considerado que la velocidad de lixiviación está las pruebas de laboratorio citadas por Habashi (1967) muestran que si este reactivo es añadido en exceso la velocidad de la cianuración disminuye debido a la oxidación del cianuro (Ver FIGURA N° 3.3).

Durante la lixiviación, de los metales preciosos deben entrar en contacto con la solución de cianuro para ser disueltos. Si no se puede crear una adecuada superficie de contacto mediante la molienda fina, el mineral será considerado como "refractario". Esta misma denominación se aplica a los minerales en los cuales el oro se encuentra finamente diseminado en matrices de sulfuros o ganga oxidada. En este caso, procesos como la tostación, oxidación acuosa a alta temperatura o la oxidación biológica pueden emplearse para que la solución de cianuro entre en contacto con los metales preciosos.

FIGURA N° 3.3
ILUSTRACIÓN DE PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE ORO



Las soluciones de cianuro para la lixiviación de metales preciosos, se preparan por lo general con cianuro de calcio o cianuro de sodio de uso comercial. La estabilidad de estas soluciones depende de su pH; un pH más bajo favorece la pérdida de cianuro por formarse HCN:



Un ejemplo significativo de esta reacción tiene lugar cuando el ion hidrogeno es generado por la absorción del CO_2 atmosférico por parte de la solución:

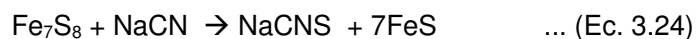


Con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de cianuro de hidrogeno en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los iones hidrogeno. Las adiciones de cal también pueden contribuir a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación cuando se concluye las reacciones.

Durante el proceso de cianuración de minerales que contienen metales preciosos, se producen varias reacciones secundarias, los productos de estas reacciones aparecen en los efluentes de la planta, con importantes consecuencias para el medio ambiente. Los constituyentes del mineral que participan en estas reacciones consumiendo cianuro, se denominan cianicidas. A continuación, se describen las reacciones de los cianicidas más importantes y los productos que pueden aparecer en los efluentes. En el Cuadro 2.4 se muestran los resultados experimentales sobre solubilidades de los minerales en soluciones de cianuro. Debido a que la información ha sido extraída de diversas fuentes y bajo diversas condiciones, deberá ser considerada como una guía cualitativa.

3.10.2 Minerales Sulfurados

Un gran número de concentrados y minerales de metales preciosos que son procesados contienen sulfuros. Los sulfuros pueden inhibir la cianuración combinándose directamente con el cianuro o consumiendo oxígeno necesario para disolver los metales preciosos. Cuando se produce la reacción del azufre con el cianuro, el producto es el tiocianato. Por ejemplo, para la pirrorida un esquema para la producción de tiocianato sería:

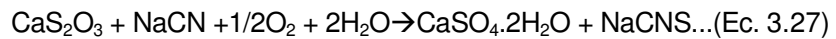
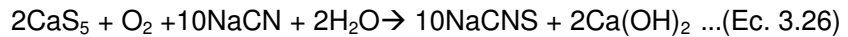


Si bien el tiocianato es un poderoso agente complejante, es mucho menos efectivo que el cianuro para lixiviar los metales preciosos y su formación reduce el rendimiento del proceso.

El tiocianato puede aparecer como resultado de otros mecanismos de reacción en ambientes alcalinos en los que se utiliza el cianuro. Los sulfuros como la pirrorida pueden descomponerse para producir iones que contienen azufre parcialmente oxidado y soluble como los polisulfuros y el tiosulfato:



Al estar disueltos el polisulfuro y el tiocianato, reaccionan fácilmente con el cianuro para producir tiocianato:



CUADRO N° 3.5
SOLUBILIDAD DE METALES Y MINERALES EN SOLUCIONES
DE CIANURO

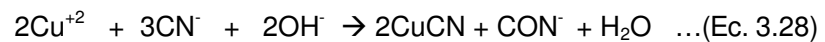
Metal	Mineral	Fórmula	Porcentaje disuelto en 24 horas
Oro	Calaverita	AuTe ₂	Fácilmente soluble
Plata	Argentita	Ag ₂ S	Fácilmente soluble
	Cerargirita	AgCl	Fácilmente soluble
Cobre	Proustita	Ag ₃ AsS ₃	Difícilmente soluble
	Pirargirita	Ag ₃ SbS ₃	Difícilmente soluble
	Azurita	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	94,5
	Malaquita	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	90,2
	Calcocita	Cu ₂ S	90,2
	Cuprita	Cu ₂ O	85,5
	Bornita	FeS·2Cu ₂ S·CuS	70
	Enargita	3CuS·As ₂ S ₅	65,8
	Tetrahedrina	4Cu ₂ S·Sb ₂ S ₃	21,9
	Zinc	Crisocola	CuSiO ₃
Calcopirita		CuFeS ₂	5,6
Smithsonita		ZnCO ₃	40,2
Cincita		ZnO	35,2
Hidrocincita		3ZnCO ₃ ·2H ₂ O	35,1
Franklinita		(Fe,Mn,Zn)O·(Fe,Mn) ₂ O ₃	20,2
Esfalerita		ZnS	18,4
Gelamina		H ₂ Zn ₂ SiO ₄	13,4
Willermita		Zn ₂ SiO ₄	13,1
Hierro		Pirrotita	FeS
	Pirita	FeS ₂	Difícilmente soluble
	Hematita	Fe ₂ O ₃	Difícilmente soluble
	Magnetita	Fe ₃ O ₄	Prácticamente insol.
	Siderita	FeCO ₃	Prácticamente insol.
Arsénico	Oropimente	As ₂ S ₃	73
	Rejalgar	As ₂ S ₂	9,4
	Arsenopirita	FeAsS	0,9
Antimonio	Estibina	Sb ₂ S ₃	21,1
Plomo	Galena	PbS	Soluble a pH alto

Fuente: *The Management of Cyanide in Gold Extractio*, Mark J. Logsdon, MSc

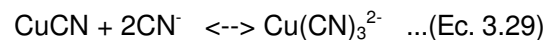
El número de reacciones y especies que pueden formarse es bastante grande por lo que las ecuaciones anteriores únicamente son ejemplos ilustrativos. En resumen, los sulfuros en solución alcalina darán lugar a la formación de una serie de iones que contienen azufre, los cuales pueden reaccionar con el cianuro para formar tiocianato. Es también posible que produzca una reacción directa entre el cianuro y los sulfuros produciendo tiocianato.

3.10.3 Minerales de cobre

Al igual que los metales preciosos, el cobre forma complejos estables con el cianuro. Si bien se considera que el cobre tiene dos estados de oxidación en solución, el ion cúprico es inestable en presencia del cianuro por lo que parte de este se reducirá, para luego precipitar como cianuro cuproso:



Si existe suficiente cianuro en la solución, el ion no precipitará estabilizándose en solución (predominantemente en concentraciones bajas) como el triciano cuprito:



Los resultados experimentales muestran que los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita, cuprita, crisocola), sulfuros (calcocita, calcoprita, bornita), sulfosales (enargita, tetraedrita) y cobre nativo reaccionarán con las soluciones de cianuro para producir complejos de cianuro de cobre en solución (Hedley y Tabachnik, 1968). De estos, la crisocola, la calcopirita y la tetraedrita son los menos reactivos. Se observa que las soluciones que contienen cobre poseen menos poder lixivante de metales preciosos, probablemente debido a que el cobre y los metales preciosos compiten por el cianuro disponible.

Luego del proceso de cianuración, el cobre es recuperado junto con el oro formando parte del dore que se obtiene en la planta. Su separación de los metales preciosos puede ser difícil, disminuyendo el pago efectuado por las refinерías.

El cobre disuelto en el proceso de cianuración o añadido como parte de un proceso de destrucción de cianuro deberá precipitarse como cianuro cuproso o hidróxido cuproso/cuprito una vez que el cianuro libre haya sido eliminando a un nivel suficientemente bajo. Sin embargo, la experiencia demuestra, que el cobre puede persistir en efluentes tratados provenientes del procesamiento de minerales de oro en niveles superiores a los calculados para el equilibrio con el cianuro presente (Higgs, 1990). Existen dos posibles explicaciones para ello:

El cobre se precipita como un coloide y se presenta como un cobre disuelto en el procedimiento analítico.

Otros iones (posiblemente orgánicos) han formado complejos con el cobre, que pueden o no incluir cianuro.

3.10.4 Minerales de Hierro

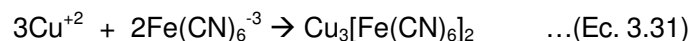
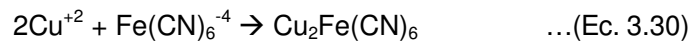
El hierro se halla presente en mayor o menor medida en casi todos los minerales sometidos a procesos que involucran el uso de cianuro.

Afortunadamente, las soluciones de cianuro ejercen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre la mayoría de los minerales de hierro.

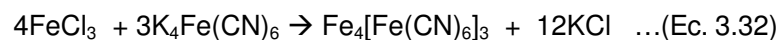
Al igual que con otros metales del grupo de transición, el hierro (férrico y ferroso) forma complejos estables con el cianuro. Sin embargo, los complejos de cianuro de hierro se distinguen de otros complejos, como por ejemplo los complejos de cianuro cúprico por su estabilidad cinética. Debido a esta estabilidad, pueden permanecer como tales durante largos periodos en condiciones en las cuales, en virtud de las consideraciones de equilibrio termodinámico, deberían descomponerse.

Los complejos de cianuro de hierro se denominan ferrocianuros (si el hierro se encuentra en estado ferroso) o ferricianuros (si el hierro se encuentra en estado férrico). Las formas estables involucran complejos con seis iones cianuro como ligantes. Los ferricianuros y los ferrocianuros alcalinotérreos y de metales alcalinos son solubles en agua, los ferricianuros y los ferrocianuros de metales pesados no lo son. También existen ferricianuros y ferrocianuros mixtos. Sin embargo, el cianuro ligado al hierro en el ferricianuro no puede ser destruido por cloración, y el ferricianuro no será eliminado mediante procesos basados en la oxidación del cianuro. El ion debe disociarse para lograr la destrucción del cianuro, la lentitud de este proceso no permite su aplicación en procesos industriales. La disociación de los complejos de cianuro de hierro en los efluentes a velocidades elevadas requiere la radiación ultravioleta (Scott, 1989).

Los procesos de tratamiento de efluentes utilizan metales como el cobre para la eliminación del ferrocianuro y ferricianuro. El cobre es añadido a estos procesos como un catalizador redox, cuando el cianuro remanente no puede mantenerlo en solución, los complejos de cianuro de hierro precipitarán de acuerdo a las siguientes reacciones:

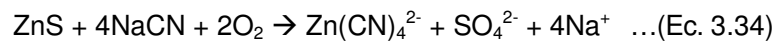


Los procesos de eliminación también se han basado en la precipitación de azul prusiano (ferrocianuro férrico) o el azul de Turnbull (ferricianuro ferroso):



3.10.5 Minerales de Zinc

El zinc puede hallarse en las soluciones de cianuro del procesamiento de minerales, como resultado del ataque del ion cianuro a los minerales de zinc o por la adición zinc en polvo para precipitar metales preciosos como una operación unitaria del proceso. Por ejemplo, el ataque de la esfalerita se presenta como:



En algunas aplicaciones de flotación se utiliza mezclas de sulfato de zinc con cianuro para evitar la flotación de esfalerita.

La solubilidad de los minerales de zinc como la smithsonita, la hidrocincita, la zincita y la calamina en soluciones de cianuro origina una rápida acumulación del zinc a menos que se agregue una cantidad adicional de cal, con el fin de garantizar la precipitación del zinc como zincato.

En la formación de complejos se consumen de 1.5 a 4.0 de NaCN por kilogramo de zinc disuelto.

La descomposición del cianuro de zinc por la adición del exceso de cal puede expresarse de la siguiente manera:

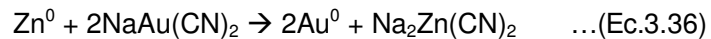


A diferencia de otros metales, el zinc no compite con el oro en la formación de complejos de cianuro. Una solución de $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ que contiene cal y oxígeno posee casi el mismo poder disolvente para el oro que una de NaCN y fuerza equivalente (Hedley y Tabachnik, 1968).

El poder disolvente se reduce por una dosificación inadecuada de cal, lo cual sugiere que en condiciones de pH más elevadas el complejo de cianuro de zinc se convertirá en zincato, liberando cianuro, el cual reaccionará con el otro. Estos resultados también sugieren que el grado de disolución de la plata que se alcance es proporcional a la cantidad de cianuro que se ha agregado

adicionalmente a la cantidad necesaria para formar complejos con el zinc disuelto.

En el proceso Merrill Crowe, la pulpa de lixiviación se filtra obteniéndose una solución rica de color claro. El oro es precipitado de la solución con polvo de zinc y filtrado en un litro de prensa. La precipitación con polvo de zinc se produce de la siguiente manera:



3.11 Cloruro Férrico

3.11.1. Conceptos Básicos del Cloruro Férrico

El cloruro férrico es una solución acuosa del compuesto químico correspondiente a la fórmula química FeCl_3 . Se presenta en forma de líquido viscoso de color café oscuro.

Es un producto químico altamente versátil con propiedades únicas. Posee un alto poder de formación de floculos, característica que es utilizada para diversas aplicaciones. Por ejemplo, es un eficiente coagulante en el tratamiento de aguas residuales, aguas industriales y agua potable. Además, el cloruro férrico ha sido utilizado por muchos años como un acondicionador de lodos, etapa previa a la filtración.

También es ampliamente utilizado como agente lixivante, para la obtención y purificación de molibdeno, para el abatimiento de metales pesados como arsénico, para el grabado y tratamiento de superficies metálicas, etc.

La utilización del cloruro férrico se va extendiendo al presentar ventajas técnicas y económicas con relación a otros productos utilizados en la coagulación de muchas aguas, especialmente en aquellas que poseen un elevado pH de floculación.

Se comercializa como solución al 42%, a granel en camiones cisterna. También se utilizan tambores de HDPE-HMW e IBCs (Intermediate Bulk Containers) del mismo material.

3.11.2. Producción del Cloruro Férrico

La producción industrial de cloruro férrico (FeCl_3) en solución, se obtiene por la reacción de óxidos de hierro con ácido clorhídrico (HCl) y la posterior concentración del cloruro ferroso diluido (FeCl_2) resultante, mediante la adición de cloro gas (Cl_2) y hierro (Fe^0). Finalmente, la solución concentrada de FeCl_2 es oxidada con cloro gas, según las reacciones:

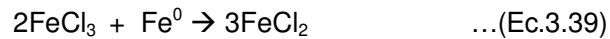
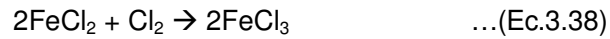
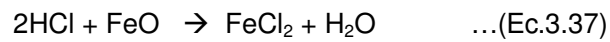
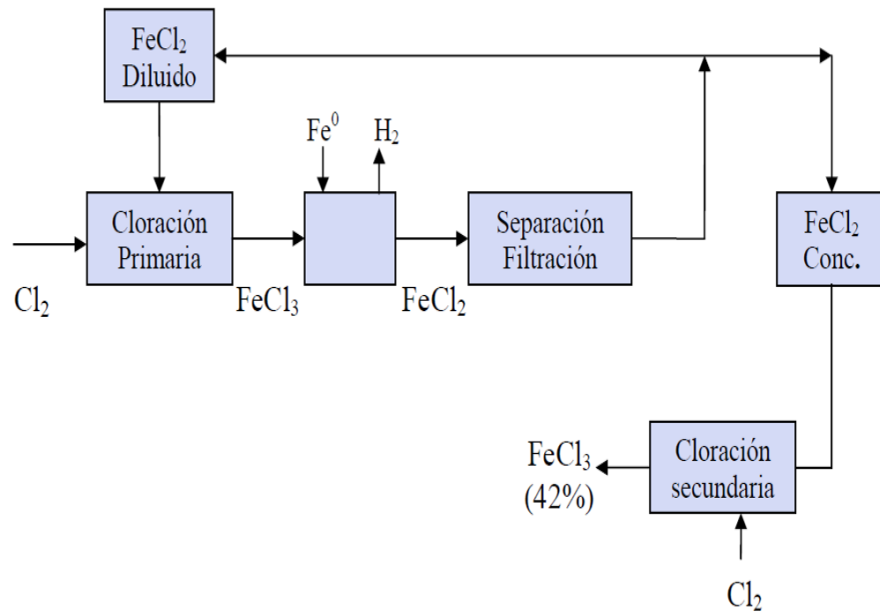


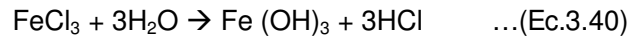
FIGURA N° 3.4
DIAGRAMA DE BLOQUE DEL PROCESO



Fuente: Manual de procesos de Cloruro Férrico Quimpac

3.11.3. Propiedades del Cloruro Férrico

El FeCl_3 es una sal de base débil que hidroliza con agua, formando hidróxido férrico insoluble.



El producto en solución debe mantenerse con cierta cantidad de acidez libre (aproximadamente 0,5%) como HCl para prevenir la formación de precipitado.

Poderoso agente oxidante que reacciona con los metales más comunes: hierro, cobre, níquel, plomo, mercurio, etc.

Al ser calentado, hasta su descomposición, emite vapores altamente tóxicos de cloruro de hidrógeno.

Cataliza la polimerización del óxido de etileno que es altamente explosivo.

Forma mezclas explosivas sensibles al impacto con el potasio y el sodio.

Con el cloruro de alilo tiene reacciones violentas.

CUADRO N° 3.6
CARACTERÍSTICAS FISICO – QUÍMICAS

Características Físico-Químicas		Unidades
Fórmula química	FeCl_3 .	
Concentración	39 % a 45 %	
Color	Líquido café oscuro	
Peso molecular	162,2	
Densidad (20°C)	1,405-1,485	gr/cc
pH	<1	
Presión de vapor (20°C)	40	mmHg
Punto de cristalización	-10	°C
Calor de dilución de 40 a 1 %	38 56	kJ/mol kcal/kg
Viscosidad cinemática	8	mm ² /s

3.11.4. Aplicaciones del Cloruro Férrico

En el tratamiento de aguas residuales industriales y domiciliarias:

- Remoción de fosfatos.
- Reducción de sólidos en suspensión.
- Precipitación de metales pesados.
- Deshidratado de lodos.

En el tratamiento de agua potable:

- Reducción de turbiedad.
- Remoción de color asociado a compuestos orgánicos.
- Abatimiento de arsénico

En la minería:

- Agente lixivante de los concentrados de cobre.

En la industria química:

- Materia prima para colorantes.
- Agente decolorante en el refinado de aceites y grasas.
- Agente oxidante en la industria orgánica.

En el acondicionamiento de superficies metálicas:

- Decapado de metales.

Otros:

- Textiles.
- Circuitos impresos.
- Manufactura de artículos metálicos.

3.12 Aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales:

3.12.1 Remoción de fosfatos

Los fosfatos son nutrientes que aceleran la eutrofización del agua. Muchas veces se necesita remover los fosfatos de aguas residuales para controlar este efecto. El cloruro férrico reacciona con bicarbonatos alcalinos y con fosfatos solubles, éstos últimos

son transformados en fosfato férrico insoluble los cuales precipitan, como muestra la siguiente reacción:

En el tratamiento de aguas residuales el producto puede ser agregado en el tratamiento primario y/o secundario, posteriormente el precipitado es removido durante la sedimentación y filtración. Se ha visto que el cloruro férrico es más eficiente en la remoción de fosfatos que otras sales como alúmina (Al_2O_3), ver Fig. N°2.

Consideraciones de pH:

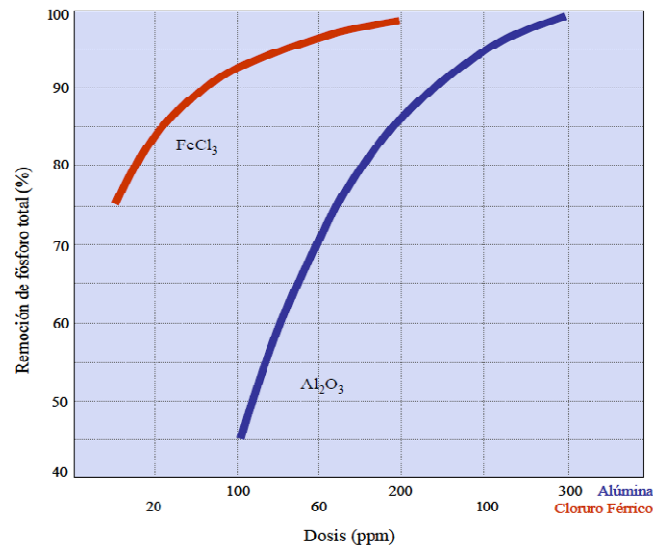
El pH óptimo requerido para la remoción de fosfatos es de 5 aproximadamente, aunque se obtienen buenos resultados a pH 7, sin embargo se debe incrementar la dosis de FeCl_3 debido al incremento de la solubilidad del fosfato férrico.

Dosis:

Para estimar la dosis de FeCl_3 que produce una eficiente remoción de fosfatos es necesario realizar la prueba de jarras.

En diversos tratamientos de agua residuales se han utilizado 45 a 90 mg/l de cloruro férrico para reducir un 80-90% de los fosfatos presentes.

FIGURA N° 3.5
REMOCIÓN TOTAL DE FOSFATOS V/S DOSIS DE COAGULANTE



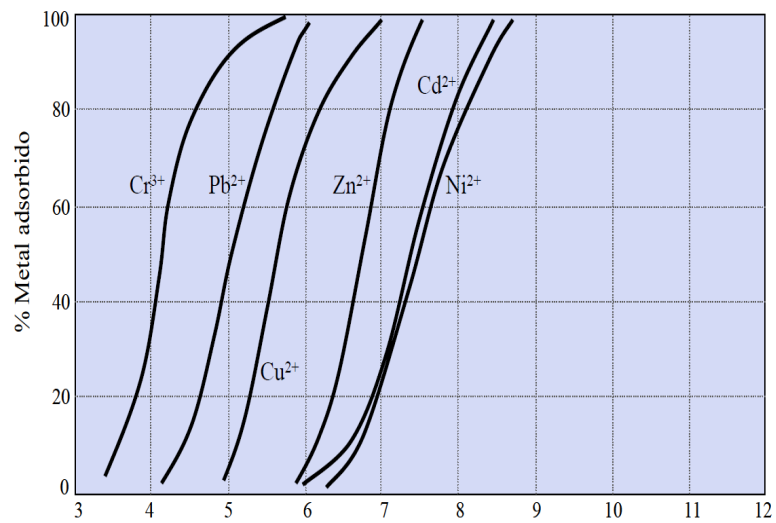
Fuente: Manual de cloruro férrico Quimpac S.A.

3.12.2 Co-precipitación de trazas de metales

Cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas. Los ejemplos de metales pesados incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), plomo (Pb), etc. La presencia de metales pesados en aguas residuales es entonces peligrosa para el medio ambiente.

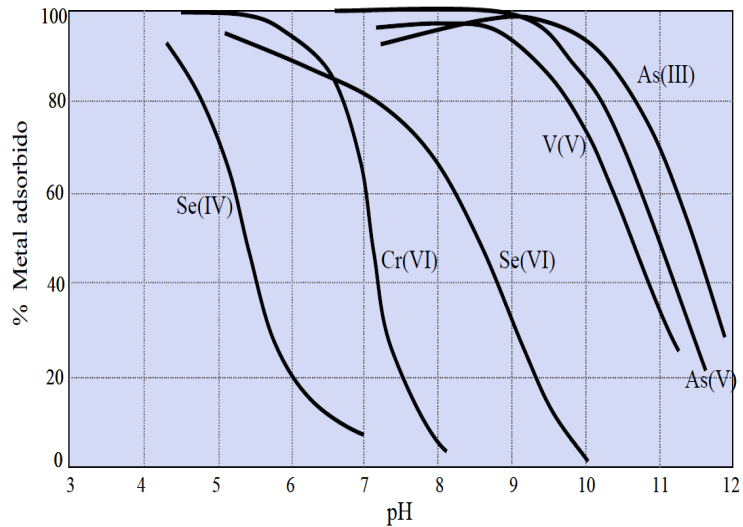
El cloruro férrico puede remover una significativa cantidad de estos metales por adsorción superficial y co-precipitación. Es importante tener presente que el comportamiento de remoción de metales debe ser desarrollado para cada tipo de agua residual. Las figuras 3.7 y 3.8 muestran la eficiente remoción con cloruro férrico de variados iones metálicos en función del pH del medio.

FIGURA N° 3.6
ADSORCIÓN CATIONICA



Fuente: Manual de cloruro férrico Quimpac S.A.

FIGURA N° 3.7
ADSORCIÓN ANIÓNICA



Fuente: Manual de cloruro férrico Quimpac S.A.

3.13 Sulfhidrato de Sodio

3.13.1 Conceptos Básicos del hidrosulfuro de sodio

El hidrosulfuro de sodio, también conocido como bisulfuro de sodio o mercaptano de sodio es un sólido cristalino (como la arena) de color incoloro limón de olor a huevo podrido. Se utiliza en la producción de agua pesada para los reactores nucleares, como intermediario químico y agente de pulpación en la fabricación de papeles, y en la elaboración de tintes y otras sustancias químicas.

3.13.2 Propiedades químicas y físicas

Aspecto	Escamas muy delicuescentes, de color amarillo verdoso. Bloque fundido del mismo color.
Olor	Característico de huevos podridos.
pH solución acuosa al 5%, 20 °C	12,5
Temperatura de ebullición, °C	160
Temperatura de fusión, °C	52-55
Temperatura de inflamación, °C	No aplicable
Temperatura de autoignición °C	No aplicable
Límites inflamabilidad en el aire	No aplicable
Presión de vapor, 20 °C	10,7 mm Hg
Densidad aparente, 20 °C	1440 Kg/m ³ (bloque) 550 Kg/m ³ (escamas)
Solubilidad en el agua, 20 °C	600 gr/l
Higroscopicidad.	Muy alta.
Tamaño típico escamas	Entre 3 y 20 mm el 95%

3.13.3 Estabilidad y reactividad

Condiciones a evitar	Mantener alejado de fuentes de calor. Evitar la humedad.
Materiales incompatibles	Con los agentes oxidantes reacción violentamente. Con los ácidos reacciona liberándose ácido sulfhídrico gas. Es corrosivo para los metales aluminio, cobre y zinc. Ataca al cemento.
Productos peligrosos de la descomposición	Ácido sulfhídrico gas muy toxico e inflamable.

CAPÍTULO IV

TECNOLOGIA DEL TRATAMIENTO DEL CIANURO

4.1 Perspectiva Histórica

Antes de mediados de la década del setenta, la única forma de tratar residuos de la industria minera era la degradación natural de los desechos de las canchas de relaves. Hasta la fecha, este método sigue siendo el más común (Scott, 1989), aunque ahora con más frecuencia se complementa con otros procesos.

Dada la importancia que ha adquirido la preservación del medio ambiente, muchas instalaciones mineras nuevas y las ya existentes tuvieron que diseñar y construir sistemas de tratamiento para los desechos con contenido de cianuro.

La cloración alcalina fue el primer proceso químico que se utilizó a escala comercial para tratar el cianuro contenido en los desechos mineros. El siguiente avance significativo fue la introducción del proceso Inco SO^2 -aire (Devuyt y otros, 1989). El tercer método que obtuvo aceptación comercial fue la oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) desarrollada por Degussa y Du Pont. Originalmente fue planteado en 1971 por Du Pont como el proceso "Kastone", orientado al tratamiento de desechos de talleres de galvanoplastia. Implicaba el uso de formaldehído y temperatura elevadas, condiciones que no son fácilmente aplicables a desechos mineros.

El alto costo del peróxido de hidrógeno evitó la difusión de su uso en la industria minera, sin embargo, con la expansión de la capacidad de producción del peróxido de hidrógeno en Norteamérica para su aplicación en la industria de la pulpa y el papel, el proceso se ha hecho más competitivo (Vickell, 1991). El primer sistema industrial de peróxido de hidrógeno que se utilizó en la industria minera fue instalado por Degussa en 1984 para tratar los relaves de OK Tedi (Knorre y Friffiths, 1984).

En las actualidades prácticamente todas las plantas de cianuración vienen desarrollando experimentalmente algún método de tratamiento de relaves o soluciones.

4.2 Procesos Alternativos y Aplicaciones

A continuación se enumeran en forma general, las aplicaciones para el grupo principal de procesos para el tratamiento de efluentes cianurados:

La degradación natural puede aplicarse en forma universal, aunque su eficacia se limita a concentraciones bajas de cianuro y al tratamiento de complejos hierro-cianuro.

Los procesos de oxidación se aplican con ciertas limitaciones: la clorinación alcalina no puede eliminar en forma efectiva los compuestos de hierro-cianuro que se encuentran en los residuos. Por lo general, el peróxido de hidrógeno no es aplicable al tratamiento de las pulpas debido al alto consumo de reactivos. Por el mismo motivo puede tener una aplicación limitada por el alto costo de capital y la necesidad de generar ozono in situ usando electricidad que generalmente es costosa en lugares remotos.

Los procesos de adsorción y precipitación no están en condiciones de producir un efluente adecuado sin un proceso complementario.

La adsorción en carbón activado por lo general sólo tiene utilidad en aplicaciones especiales de baja concentración.

El tratamiento biológico está limitado a aplicaciones de baja concentración de CN en las que se dispone de una fuente de calor.

La tecnología de reciclaje de cianuro que implica acidificación, volatilización y neutralización (AVR), así como electrolisis e intercambio iónico depende de las concentraciones, la química de la solución y de la recuperación potencial de productos derivados: Puede ser aplicada para operaciones en las que el consumo de cianuro de sodio es alto.

La selección de un proceso de tratamiento para una aplicación en particular depende de los siguientes factores:

- ✓ Concentración de cianuro en la solución
- ✓ Presencia o ausencia de sólidos
- ✓ Forma de cianuro en la solución (libre, complejos, metales presentes)

- ✓ Concentración de cianuro de hierro en la solución.
- ✓ Volumen a ser tratado.
- ✓ Presencia y tipo de otros contaminantes, tales como: tiocianato, amoníaco, arsénico, compuestos orgánicos.
- ✓ Potencial de recuperación de sub-productos valiosos.
- ✓ Costo de tratamiento.

4.3 Degradación Natural

La degradación natural puede definirse como la remoción de cianuro y de complejos metal-cianuro por medios físicos/químicos naturales, a través de una exposición prolongada a elementos naturales. Los principales mecanismos de remoción de cianuro responsables de la degradación natural son:

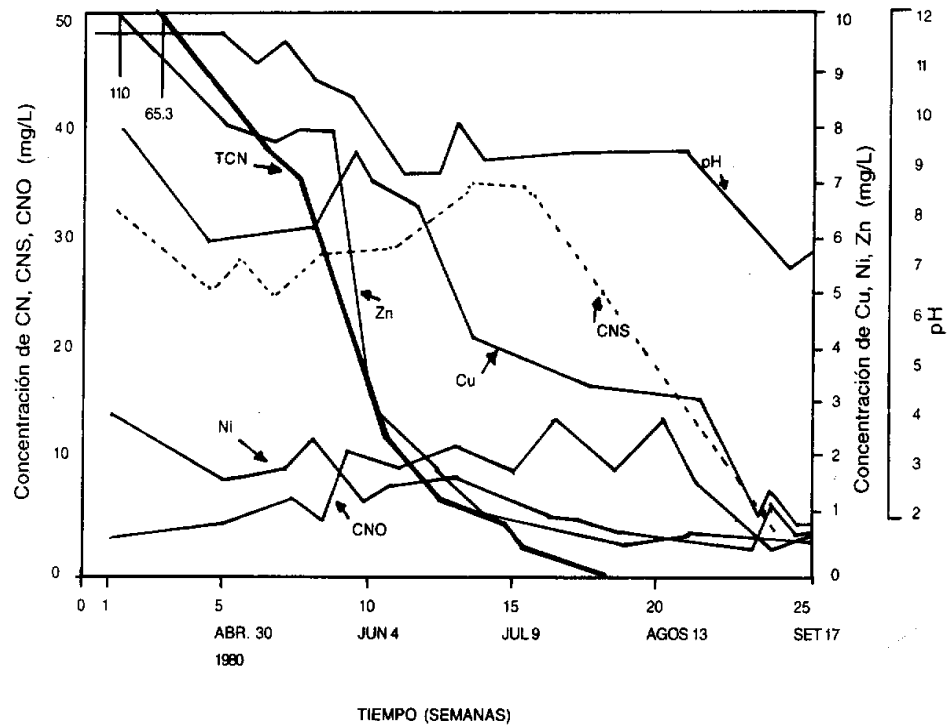
- ✓ Disminución del pH debido a absorción de CO_2 .
- ✓ Vitalización de cianuro de hidrógeno (HCN).
- ✓ Disociación de complejos de metal con liberación del ion cianuro.
- ✓ Fotólisis del cianuro de hierro.
- ✓ Precipitación de los complejos metálicos

En una revisión realizada para Environment Canada IEC se llegó a la conclusión que la neutralización y la volatilización son, al parecer, los principales mecanismos responsables de la remoción de cianuro de las canchas de relaves (IEC Ltd, 1979). Esta revisión sugirió que probablemente la biodegradación y la fotólisis no son factores significativos en las pozas de relaves debido a la turbidez y temperatura de la solución sobrenadante.

Wastewater Technology Centre (WTC) de Environment Canadá realizó una serie de proyectos de investigación en el campo y el laboratorio con la finalidad de llegar a comprender mejor el proceso de degradación natural. El primero de estos estudios implicó una evaluación del sistema de canchas de relaves en las minas Dome ubicadas en South Porcupine, Ontario (Schmidt y otros, 1981), donde se analizó la concentración de cianuro del efluente de una poza de purga de hielo. Los resultados del estudio mostraron que la concentración de cianuro disminuyó de 68.7 a 0,008 mg/L, durante un periodo de 15 semanas desde el 30 de abril hasta

el 6 de agosto de 1980. El primer mecanismo activo que tuvo lugar después del deshielo de primavera fue la disminución del pH debido a la absorción del dióxido de carbono del aire y la precipitación de carbonato de calcio. El estudio concluyó que la disociación de los complejos cianurados metálicos y la volatilización de HCN era responsables de la reducción del cianuro. También se encontró un pequeño incremento de la concentración de cianato, lo cual puso de manifiesto que se estaba produciendo cierta hidrólisis directa o fotodescomposición del cianuro. En la figura 4.1, se presenta un gráfico de las concentraciones generadas durante el presente estudio.

FIGURA N° 4.1
TENDENCIAS DE CONCENTRACIÓN EN UNA POZA POCO
PROFUNDA DE CONTENCIÓN DE PURGA DE SOLUCIÓN EN DOME
MINES



Fuente: Wastewater Technology Centre (WTC)

4.3.1 Mecanismos de Degradación Natural

4.3.1.1 Especies de Cianuro

El cianuro debe estar presente como HCN para volatilizarse de la solución. “El cianuro libre” de la solución representa el total de iones cianuro (CN⁻) y de cianuro de hidrógeno molecular (HCN). La fracción de “cianuro libre” presente en la solución de forma de HCN molecular depende del pH. En la FIGURA N° 2.1, se presenta el desdoblamiento de “cianuro libre” en HCN molecular y en ion de CN⁻ en función del pH. A un pH de 9.36, las concentraciones de HCN y el ion de CN⁻ son iguales; por lo tanto el pH debe encontrarse por debajo de 9.0 para garantizar que una parte significativa de “cianuro libre” esté presente en forma de HCN.

4.3.1.2 Caída del pH

El proceso de cianuración requiere condiciones bastante elevadas de pH (es decir, pH > 10.5) para reducir la pérdida de cianuro. En consecuencia, los relaves se caracterizan por un pH elevado y un bajo porcentaje de HCN.

En los sistemas de canchas de relaves en los que se ha empleado cal para controlar el pH, el pH de sobrenadante de la cancha caerá a medida que absorba el dióxido de carbono al aire, de la siguiente manera:



En esta reacción, la alcalinidad en forma de hidróxido de calcio, reacciona con el dióxido de carbono absorbido para formar un carbonato de calcio insoluble, el cual se precipita de la solución. Los iones oxidrilo (OH⁻) son consumidos por la reacción, lo que a su vez reduce el pH.

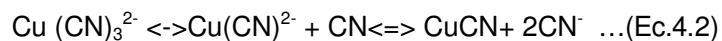
La tasa de absorción de CO₂ depende directamente del grado de contacto entre el aire y la solución. En un sistema de pozas en reposo, esta tasa aumenta proporcionando una relación elevada de área superficial con respecto al volumen de la poza en forma mecánica. El pH de ésta, por lo general disminuye durante la temporada de lluvias.

4.3.1.3 Volatilización

Una vez el pH descendido, se produce la volatilización. La velocidad de volatilización aumenta cuando existe un buen contacto entre el aire y la solución. La aireación y mezclado mecánico también puede usarse para aumentar la volatilización. No obstante, debido a la alta solubilidad del HCN y una menor fuerza de accionamiento, la efectividad de la aireación se ve comprometida para concentraciones bajas de cianuro. Tal como se discute más adelante, la velocidad efectiva de volatilización puede expresarse como un coeficiente de transferencia de masa.

4.3.1.4 Disociación de Complejos Metal-Cianuro

Mecanismo de disociación: El cianuro forma una variedad de complejos metálicos de estabilidad variable, estos complejos metal-cianuro se equilibran con el ion cianuro CN⁻ de la solución. Por ejemplo, con el cobre:



Dependiendo del pH de la solución, el ion cianuro liberado del complejo puede combinarse luego con el ion hidrógeno para formar HCN molecular, el cual se volatiliza de la solución. En vista de que el ion CN⁻ escapa de la solución por volatilización del HCN, el complejo Cu(CN)₃²⁻ liberará un ion CN⁻ adicional en un intento por mantener el equilibrio. De hecho, la disociación se ve afectada por el

pH, ya que éste influye en la forma del cianuro libre. El tricianocuprato es estable en presencia de suficientes iones CN^- .

Velocidad de disociación: en la FIGURA N° 4.2 se presentan las velocidades de disociación para los complejos metal-cianuro, los cuales normalmente se encuentran en los efluentes de plantas de tratamiento de minerales de oro. Estos datos se obtuvieron en experimentos conducidos por Wastewater Technology Centre (Canadá) usando muestra sintéticas que contenían mezclas de complejo cianuro-metal. El trabajo experimental dio como resultado, para el HCN, coeficientes de transferencia de masa por volatilización de 0.0294 y 0.04175 cm/h a un pH de 7 y a temperaturas de 4° y 20° C, respectivamente, en aquellos casos en que el cianuro formaba totalmente complejos con metales (Simovic y Snodgrass, 1989).

La vida media de estos complejos puede calcularse usando las velocidades reportadas en la FIGURA N° 4.2. Por ejemplo, a 20° C y un pH de 7, el $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ tiene una velocidad de disociación, k_1 , de 0,0499 h^{-1} . Por tanto, la vida media, $t_{1/2}$, bajo estas condiciones es igual a $\ln(1/0.049)$ ó 14 horas. Del mismo modo, el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a 4° C y pH 7 genera una vida media, $t_{1/2}$, de 2.5 años.

Si bien los datos contenidos en la FIGURA N° 4.2, pueden usarse para evaluar las tasas relativas de disociación de los complejos individuales, estos podrían no ser directamente aplicables a un sistema de cancha de relaves porque la tasa efectiva de volatilización varía con la concentración de HCN. Además, se esperaría que el complejo cianuro de hierro se precipite en forma de ferrocianuro de cobre o zinc en vez de ser retirado por disociación y volatilización.

A un pH neutro, se asume que la velocidad de disociación del complejo cianuro-metal sea el factor limitante de la velocidad del proceso de degradación natural. Sin embargo, en condiciones de pH alto, en las que una parte significativa del "cianuro libre" está presente como el ion CN^- , la velocidad de volatilización del HCN puede ser controlada (Higgs, 1989). En condiciones ideales, el pH del sobrenadante de la poza debe encontrarse debajo de 8.5 para maximizar el porcentaje de HCN presente.

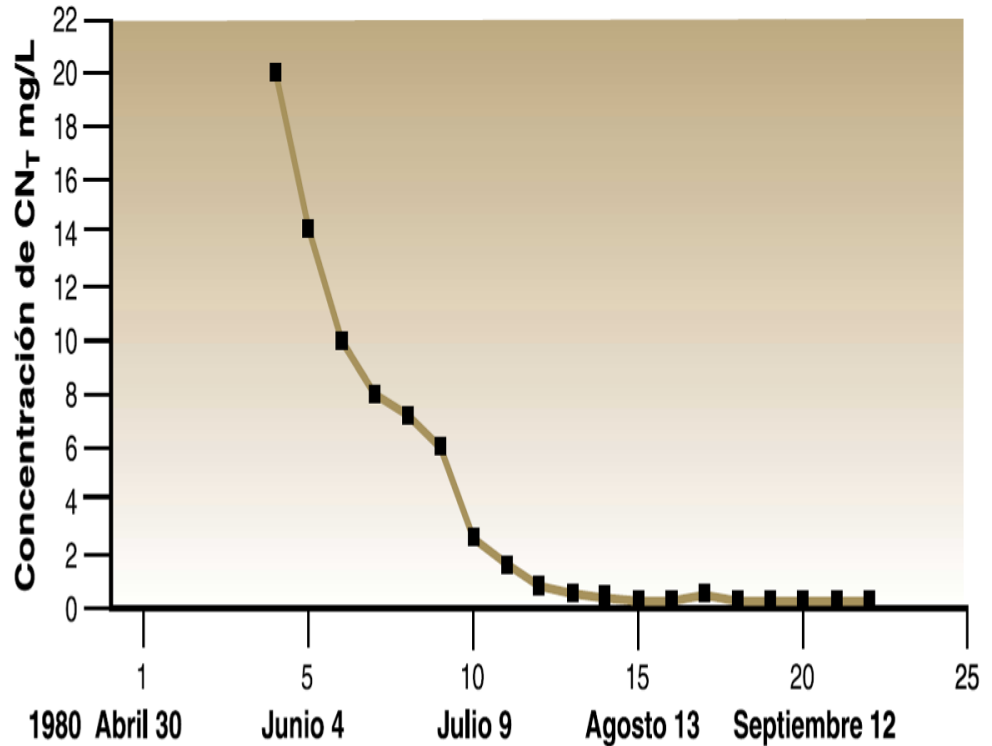
FIGURA N° 4.2
VELOCIDADES DE DISOLUCIÓN (h^{-1}) PARA LOS
COMPLEJOS METAL-CIANURO

COMPLEJO	pH7	pH7	pH 10,5	pH 10,5
	4°C	20°C	4°C	20°C
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$	0,0018	0,0055	0,000071	0,00022
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$	0,023	0,049	0,001	0,0022
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$	0,00042	0,00097	0,000051	0,00012
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$	0,000031	0,00009	0,000003	0,0000097
Coefficiente de volatilización de HCN (cm/h)	0,0294	0,04175		

Fuente: Wastewater Technology Centre (Canadá)

En la siguiente figura se ilustra una situación típica en la cual la mitad del cianuro total (CNT) se degradó naturalmente en menos de tres semanas a partir de la concentración inicial de 20 miligramos por litro. El CNT desapareció casi completamente en aproximadamente 100 días.

FIGURA N° 4.3
DEGRADACIÓN NATURAL DEL CIANURO



Fuente: Adaptado de Schmidth Degradación Natural del Cianuro

4.4 Biodegradación

La biodegradación del cianuro es la base de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales industriales, como los utilizados por Homestake Mining Company en los Estados Unidos e ICI Bioproducts en el Reino Unido. Durante más de una década, se ha empleado un proceso biológico para tratar el cianuro en la Mina Homestake en Lead, Dakota del Sur, con el fin de satisfacer los criterios ambientales de descarga. Las condiciones aeróbicas son mucho más favorables para la degradación del cianuro que las condiciones anaeróbicas, aunque los organismos anaeróbicos pueden ser eficaces para tratar el cianuro en concentraciones de hasta varios miligramos por litro.

Se han creado tanto sistemas activos como sistemas pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas remueven el cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos.

En Homestake, la solución estéril del molino aurífero se canaliza a través de recipientes para reacciones que contienen bacterias. Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos.

Este proceso microbiano es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálico, los iones metálicos de las especies de cianuro WAD y los subproductos intermedios de la oxidación del cianuro.

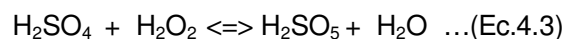
Las ventajas del proceso de tratamiento biológico son su diseño simple y el control del proceso operativo, los bajos costos de las sustancias químicas y la capacidad para tratar todas las formas del cianuro y sus subproductos. Las posibles limitaciones de los sistemas de tratamiento biológico son su reducido rendimiento con temperaturas frías y con concentraciones muy altas de cianuro.

4.5 Degradación con Acido de Caro

4.5.1 Mecanismo de la degradación con acido de caro

El peróxido de acido sulfúrico H_2SO_5 es conocido como acido de caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834-1910) quien fue el primero que lo preparo en 1898.

El Acido de Caro es un conocido agente degradador muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería de oro y de la planta. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el H_2SO_4 y el H_2O_2 ; de lo cual resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia cuyas propiedades físicas se presentan en la siguiente tabla. Debido a su inestabilidad, el Acido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:



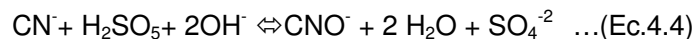
CUADRO 4.1
PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACIDO DE CARO

Punto de fusion	- 30.1 °C
Punto de congelamiento	- 22.1 °F
Punto de ebullicion	< 281 °C (537 °F)
Estado Fisico	claro, incoloro , aceitoso
Olor	Fuerte
Solubilidad en agua	100 %
pH	< 1
Densidad	1.7 g/mL a 25 °C

El ácido de Caro es una alternativa al peróxido de hidrógeno catalizado por metales cuando las concentraciones de cianuros son bajas o cuando este está complejado con otros metales. Su rapidez es muy superior al peróxido, por lo que es posible utilizarlo para los “slurries” generados en la extracción de oro y plata, antes de que estos lleguen a la laguna de descarga.

El Acido de Caro degrada fácilmente los cianuros WAD y los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas en los procesos de extracción de la minería del oro debido a que estos disocian fácilmente a pH 9, este pH resulta porque la adición del Acido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5 y 11.5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración).

La reacción principal del proceso es la que se muestra a continuación:



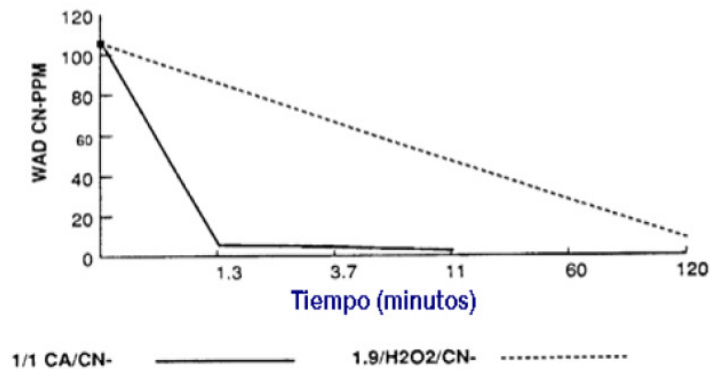
El ácido Caro posee una alta velocidad de oxidación, no requiere el uso de catalizadores, es eficiente en soluciones claras y pulpas.

Para una buena operatividad se necesita un pH de 9.5.

Debido a que este Acido de Caro es más estable que el peróxido de hidrógeno en presencia de determinados metales de transición

y en condiciones de elevada temperatura, es referido al peróxido de hidrógeno en aplicaciones de galvanoplastia o metalúrgicas. Para evitar las emisiones de tóxicos de cianuro de hidrógeno, el tratamiento con ácido de Caro se realiza en conjunción con la adición de álcali para mantener un pH alto. El ácido de Caro se suele preparar en el lugar cuando sea necesario.

FIGURA N° 4.4
RATIO DE DETOXIFICACIÓN DE CN WAD, USANDO ACIDO DE CARO EN UNA PULPA



Fuente: Heinrich Caro (1834-1910)

4.5.2 Montaje para la prueba en planta:

Definir un montaje para la aplicación del ácido de Caro, requiere especial atención sobre parámetros tales como: la forma del reactor, el punto de inyección del ácido de Caro, el volumen de los tanques, el control del caudal para los reactivos y el tiempo de residencia entre otros. El montaje para aplicar el ácido de Caro, debía atender a varias recomendaciones:

La reacción del ácido sulfúrico con el peróxido de hidrógeno es muy exotérmica, y el reactor debería de soportar un incremento de la temperatura.

Inmediatamente se forme el ácido de Caro debe verterse a la pulpa ya que el ácido de Caro es no persistente con el tiempo.

Debe controlarse el caudal de los reactivos para mantener constante la proporción de la mezcla.

FIGURA N° 4.5
MONTAJE PARA LAS PRUEBAS CON ACIDO DE CARO



4.6 Proceso INCO (Metabisulfito de sodio)

Fue desarrollado por INCO limitada en los años 80. El proceso utiliza el SO_2 y el aire en presencia de un catalizador de cobre soluble para oxidar el cianuro o cianato, compuesto menos tóxico (OCN^-).



El proceso eficaz para la oxidación de los cianuros libres y del cianuro disociable en ácido débil. Los cianuros del hierro se eliminan en el proceso a través de la precipitación de los complejos insolubles del cobre-hierro-cianuro.

La cantidad de SO_2 requerida en la reacción se puede proveer como dióxido de sulfuro líquido o como metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

La reacción se realiza en un pH de cerca de 8 a 9 en tanques agitados.

La cal se agrega para neutralizar el ácido (H+) formado en la reacción y para mantener el pH. El cobre (Cu²⁺) que se requiere como catalizador, se agrega en una solución del sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O).

Este proceso es capaz de alcanzar niveles bajos del cianuro y de metales. Generalmente, se usa con soluciones que contienen niveles altos de cianuro y cuando se quiere obtener niveles bajos de cianuro cerca de 1 a 5 mg/l.

Las ventajas que este proceso tiene se muestran a continuación:

- Remoción de ambos, cianuro libre y complejoado
- Cinética muy rápida a temperatura ambiente
- Bajo consumo de reactivo
- Bajo costo de reactivo

Aunque el proceso INCO puede ser muy efectivo en el tratamiento de efluentes cianurados, el proceso tiene una eficiencia muy pobre para remover amonio, cianatos y tiocianatos. Tratamientos con INCO quizás continúen, conteniendo metales y adicionales unidades de tratamiento quizás pueden ser necesarios para alcanzar los límites permisibles. Tratamientos quizás también resulten en un incremento de sólidos disueltos.

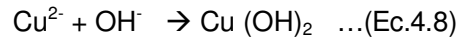
4.7 Degradación con Peróxido de Hidrogeno

4.7.1 Mecanismo de degradación con peróxido de hidrogeno

En presencia de un catalizador de cobre, el peróxido de hidrogeno (H₂O₂) oxida al cianuro y los complejos de metal-cianuro. Las reacciones generales de la oxidación del ion cianuro y del triciano cuprato (Cu(CN₃)²⁻) con peróxido de hidrogeno son las siguientes:

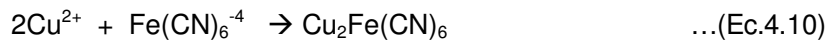
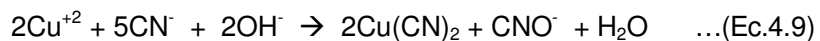


El ion cúprico liberado por la reacción anterior reacciona con el ion hidrogeno y precipita como hidróxido de cobre:

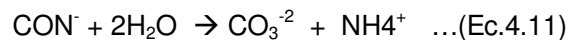


La precipitación de hidróxidos consume alcalinidad debiéndose agregar cal para controlar el pH.

La adición ion cúprico oxidará el ion cianuro libre para producir complejo cianurado de cobre y cianato. El ion cúprico causará también la precipitación del ferrocianuro en forma de ferrocianuro cúprico:

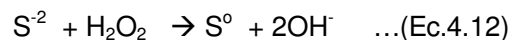


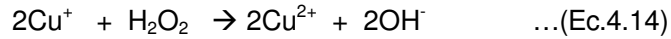
A su vez, el cianuro formado por la oxidación del cianuro se hidroliza, convirtiéndose en amoníaco y dióxido de carbono:



El proceso tiene un rango óptimo de pH de 9.5 a 10.0. La velocidad de la reacción se incrementa rápidamente con la temperatura y con una concentración de cianuro cada vez mayor. Al incrementarse la dosificación de H_2O_2 también se reduce el tiempo de reacción. Tomando como base la ecuación 6.10, la relación estequiometria de peróxido de hidrogeno y cianuro es 1.3: 1.

En la práctica, el consumo de peróxido de hidrogeno es considerablemente más alto debido a la oxidación de metales reducidos y de otras especies en solución. Por ejemplo: la relación se incrementa a 1.5: 1 para la reacción del complejo cuprocianuro, descrita en la ecuación 6.11, ya que la oxidación del ion cuproso consume más H_2O_2 . Otras especies reducidas que aumentan el consumo de H_2O_2 durante la oxidación son los sulfuros, el tiocianato y los sulfitos.



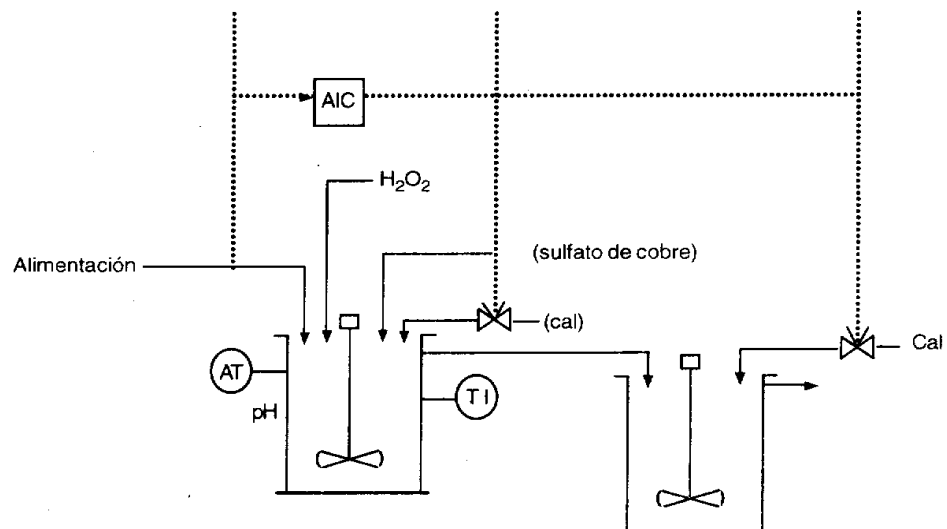


4.7.2 Equipos para el Proceso con Peróxido de Hidrógeno

En la FIGURA N° 4.6, se presenta un diagrama de flujo del proceso de tratamiento con peróxido de hidrógeno para el tratamiento de reboses de canchas de relaves.

Todo el equipo de almacenamiento y transporte empleado para manipular peróxido de hidrógeno debe estar especialmente diseñado y fabricado, así como estar libre de contaminación. El peróxido de hidrógeno es almacenado como una solución al 40% y 70% en tanques de almacenamiento de aluminio pasivado clase I o en depósitos cilíndricos de plástico. Los tanques de aluminio son cuidadosamente fabricados para evitar que los metales pesados se impregnen en la superficie interior. Las tuberías se hacen por lo general de acero inoxidable o aluminio. Todas las tuberías de aluminio deben soldarse, mientras que las tuberías de acero inoxidable pueden estar conformadas por acoplamientos roscados.

FIGURA N° 4.6
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE TRATAMIENTO
CON PEROXIDO DE HIDROGENO



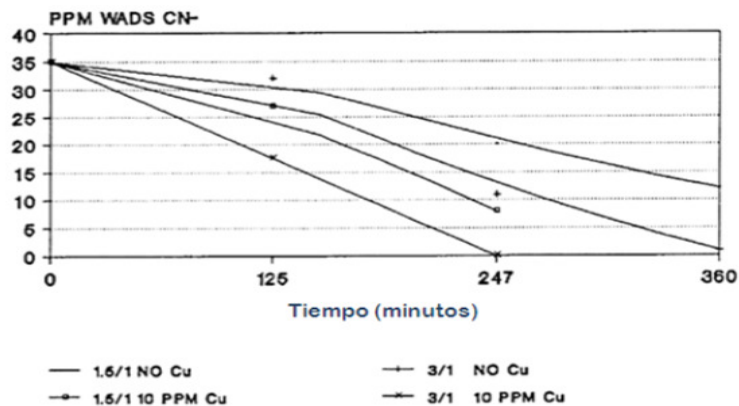
Los agitadores convencionales resultan adecuados, pues su diseño reduce los cortocircuitos. Los tiempos de retención va de 45 minutos a 2 horas para las soluciones claras. Degussa recomienda que los parámetros del diseño, tales como tiempo de retención, configuración del reactor se basan en datos referenciales y a nivel piloto obtenidos para cada aplicación (Vickell y otros 1989).

El proceso requiere de una etapa de clasificación para retirar los metales precipitados, esto va de la mano con la necesidad de retirar el arsénico o el antimonio precipitados usando sulfato férrico o cal. El uso de clarificadores convencionales o de láminas es común en el tratamiento de los reboses de la poza de relaves.

4.7.3 Rendimiento del proceso con peróxido de hidrogeno

El uso de peróxido de hidrógeno para el tratamiento de los residuos altamente concentrados con cianuro es muy eficaz (varios miles de ppm reducidos a menos de 100 ppm). La tasa de eliminación del cianuro con peróxido de hidrógeno varía de horas a minutos, dependiendo de la naturaleza del cianuro (si esta acomplejado o libre), las condiciones de tratamiento (pH y temperatura) y la presencia de otros componentes en las aguas residuales (ver FIGURA N° 4.7)

FIGURA N° 4.7
ELIMINACIÓN DE CIANURO, EFLUENTE DE MINA CON H₂O₂
(pH=10. T=25 °C)



Fuente: Degussa

En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción y el grado de eliminación de cianuro puede ser reforzada por la adición de pocos ppm de catalizadores que consisten en sales de metales solubles, como el cobre (5-10 ppm). Es ventajoso trabajar con un pH de 9-10, justo por encima del pKa de HCN.

4.8 Degradación Vía Cloración Alcalina

La cloración alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones alcalinas (pH=10.5 – 11.5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien como hipoclorito de sodio en forma solida.

Las ventajas de este proceso son la cinética favorable y la capacidad para remover el tiocianato, el cianuro y el amoníaco.

Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente a usarse en el proceso de oxidación. El cloro o el hipoclorito de pueden también generarse in situ electrolíticamente.

4.8.1 Mecanismo de degradación vía cloración alcalina

El método más económico y controlable para remover fácilmente es por contacto con cloro alcalino. El cloro se puede agregar como gas libre o como blanqueador (hipoclorito del sodio o hipoclorito de calcio).

Este proceso es eficaz en tratar el cianuro a niveles bajos.

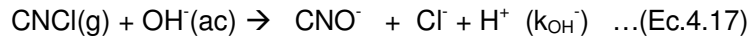
El cianuro es degradado por el hipoclorito de calcio a cianato en condiciones alcalinas:



Un factor muy importante a tomar en cuenta es la hidrólisis del cloruro de cianógeno (CNCl(g)) y su variación con el pH. El CNCl(g) es hidrolizado lentamente en agua.

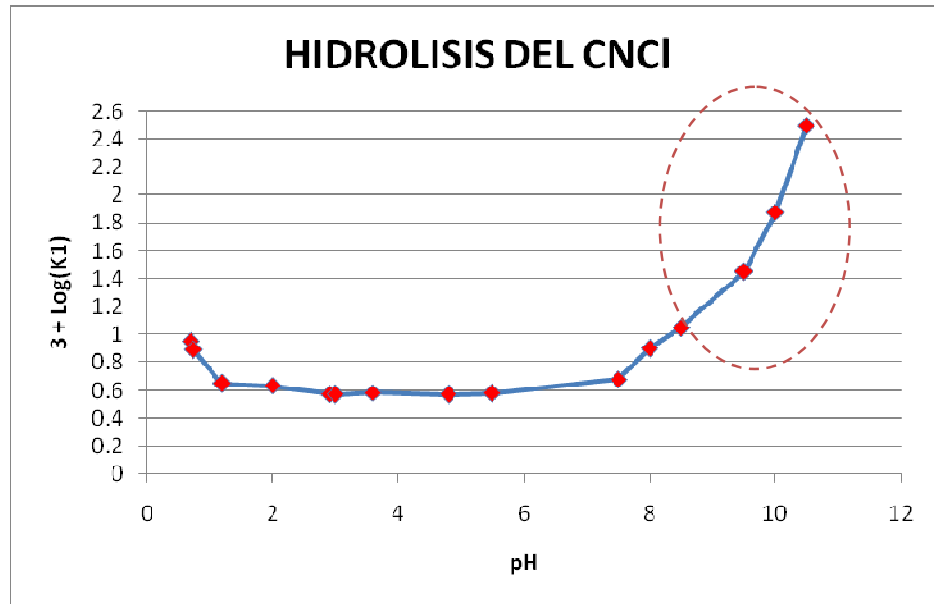


Se puede incrementar bajo condiciones alcalinas:



La siguiente gráfica muestra la influencia del pH en la hidrólisis del cloruro de cianógeno a una temperatura de 25°C:

FIGURA N° 4.8



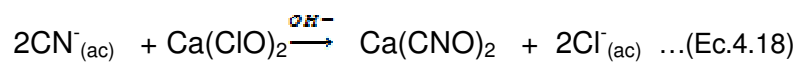
Fuente: Chemical Reactivity Of Cyanogen Chloride In Aqueous Solution, 1963

Donde:

k_1 : Constante de hidrólisis

De la grafica se concluye que la constante de hidrólisis aumenta drásticamente entre los rangos de pH de 8 a 11, por ende hay una mayor disociación del cloruro de cianógeno a cianato a mayor pH por ello es importante su acondicionamiento previo.

Por lo tanto la reacción global considerando un pH mayor a 9 será:



La reacción muestra la destrucción del cianuro bajo condiciones alcalinas realizadas a temperatura y presión ambientales. Esta reacción de oxidación de cianuro a cianato es exotérmica, por lo tanto se recomienda que la concentración del cianuro no debe superar los 2000 mg/L (ppm) para poder prevenir la formación del CNCl(g) debido a la elevación de la temperatura, la cual no debe superar los 38°C , puesto que se trata de una reacción exotérmica (Reference Book on Chemical Engineering,2000).

4.8.2 Condiciones para la Cloración alcalina

La oxidación inicial del cloruro de cianógeno es lenta por debajo de los 8.0 de pH. Por encima de 8.5 la reacción se completa en menos de 30 minutos, incluso puede ser más rápida con un pH mayor. El cloruro de cianógeno es volátil y oloroso. Al alcanzar el aire común es aerotransportado y puede ser un molesto lacrimador (sustancia similar al gas lacrimógeno), muy incómodo a cualquier persona en el área. Puesto que el cloruro del cianógeno llega a ser más soluble a medida que el pH aumenta (menos volátil), el índice de conversión del cianuro aumenta dramáticamente al aumentar el pH, por lo que la reacción de la "primera etapa" deberá ser generalmente en un pH de 11.

La oxidación de la "segunda etapa" también depende del pH. En pH 8.5, la reacción es generalmente completada en 10 minutos y en un pH de 10, la reacción requiere generalmente de 40 minutos.

CAPÍTULO V DISEÑO EXPERIMENTAL

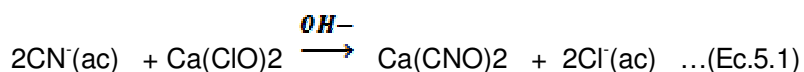
5.1 Descripción de las Pruebas

En una **primera etapa** se analizó el método de detoxificación haciendo uso del siguiente método: Standard Methods 4500-CN-D [11]; ASTM D-2036-91. Para una mayor rapidez y mejor control de las pruebas, se prepararon soluciones patrones con cianuro grado QP (químicamente puro) y agua pura. Estos resultados nos permitieron obtener la cinética operativa del método de degradación oxidativa del cianuro con hipoclorito de calcio así como la estimación del consumo de reactivos y el tiempo que lleva detoxificar compuestos cianurados.

Segunda etapa, una vez probado el método y obtenida la dosis necesaria para remover el cianuro libre en la primera etapa, se procedió a probar el método en soluciones reales procedentes de mina. El efluente fue obtenido de la Unidad Minera La Zanja perteneciente al grupo Cia Minera Buenaventura, ubicado en el distrito Pulan, Provincia de Santa Cruz, Departamento de Cajamarca, quienes nos proporcionaron sus efluentes con la finalidad de realizar pruebas y obtener condiciones óptimas de tratamiento a un menor costo que el tratamiento actual, Los parámetros de control que se analizaron fueron: la concentración de cianuros y metales como cobre y mercurio entre otros, luego éstas fueron sometidas a los diferentes procesos de detoxificación y las concentraciones volvieron a ser analizadas para las mismas sustancias.

5.2 Primera Etapa de las Pruebas

Se realizaron una serie de pruebas para determinar el porcentaje de exceso estequiométrico hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) a emplear, en base a ello se tiene la siguiente reacción química global con la cual se realizaron los cálculos:



Se puede determinar por estequiometría que por cada 2 moles de CN^- se requieren 1 mol de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, o que es lo mismo que por cada 1 gramo CN^- se requieren 2.75 gramos $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Se tomaron como variables de trabajo a evaluar en esta primera etapa:

- 1) Porcentaje de exceso estequiométrico de $\text{Ca}(\text{OCI})_2$ y/o dosis (ppm).
- 2) Concentración de CN libre inicial y final del efluente (ppm).
- 3) El pH inicial y final del efluente.

Los reactivos y materiales utilizados, para degradar el cianuro total fueron tomados del instructivo de trabajo para la determinación del cianuro total de la empresa minera COMARSA, la cual se basa en el método Standard Methods 4500-CN-D [11]; ASTM D-2036-91. Estos son:

- Muestras de Solución Cianurada preparada de 17.32ppm y 27.95ppm (concentraciones de cianuro libre cercanas a los efluentes de la Unidad Minera La Zanja de la empresa Buenaventura).
- Solución de Nitrato de plata AgNO_3 (0.217 g/l y 0.0217 g/l)
- Solución de NaOH 1% (regulador de pH)
- Indicador Rhodamina (1 gr rhodamina/litro acetona)
- Solución de $\text{Ca}(\text{OCI})_2$ al 2%.
- Matraz erlenmeyer 100mL
- Probeta de 25 ml.
- Bureta graduada grado de precisión de +/- 0.01ml.
- Lentes de protección color claro.
- Guantes quirúrgicos.
- Agitador magnético de mesa (FIGURA N° 5.2.1)

La secuencia desarrollada en las pruebas de jarras, de acuerdo al instructivo de trabajo para la determinación del cianuro total de la empresa COMARSA ya mencionado:

- 1 min a 200RPM para acondicionar la muestra.
- Adición del $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ a las cantidades determinadas por los porcentajes de exceso estequiométrico calculados.
- 1 min a 100RPM, mezcla rápida.
- 30 min a 40RPM, mezcla lenta.
- Titulación cada 30 - 60 min de decantación.

Para las pruebas es importante mencionar que es necesario como se menciona en la parte teórica, primeramente, regular el pH de la solución del efluente a tratar a un $\text{pH} > 11$, esto con una doble finalidad: La primera es la de prevenir la generación de gas de Acido Cianhídrico (HCN) que es un gas muy tóxico y la segunda es la de facilitar la hidrólisis del Cloruro de Cianógeno (CNCl) formado en la detoxificación del efluente (ver sección 4.8.1). La presión y la temperatura no son factores de relevada importancia por lo que su control no es crítico en las pruebas de acuerdo al método Standard Methods 4500-CN-D [11]; ASTM D-2036-91.

FIGURA N° 5.2.1
EQUIPO AGITADOR MAGNÉTICO DE MESA - PRUEBAS INICIALES



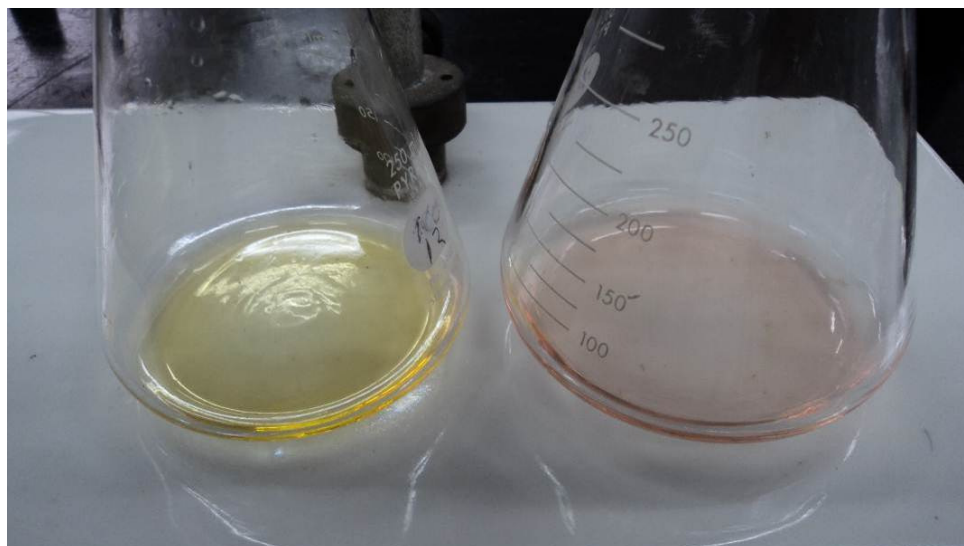
FIGURA N° 5.2.2
PESADO DE RHODAMINA, INDICADOR DE TITULACIÓN



FIGURA N° 5.2.3
EXTRACCIÓN DE MUESTRA PARA TITULACIÓN CON RHODAMINA Y NITRATO DE PLATA



FIGURA N° 5.2.4
INICIO DE LA TITULACIÓN (IZQUIERDA), FINAL DE LA TITULACIÓN
(DERECHA)

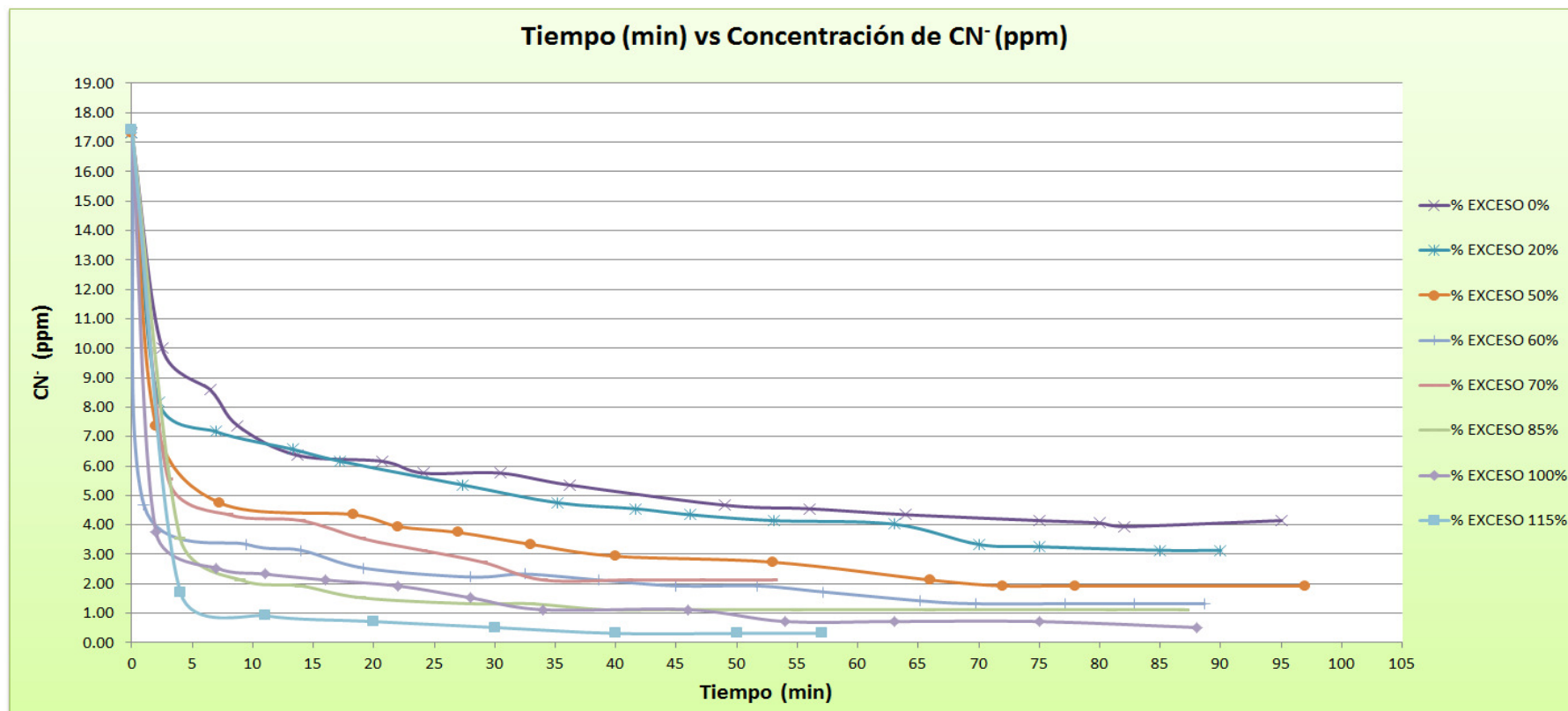


5.2.1 Preparación de Solución Cianurada de 17.32 ppm

Se preparo una solución cianurada de 17.32 ppm de CN^- desde una muestra de CN grado QP (químicamente puro) adquirida a un proveedor local, para luego medir por medio de la titulación la concentración de CN^- en el tiempo con la finalidad de establecer el comportamiento del sistema de tratamiento a diferentes dosis inicial de Hipoclorito de calcio.

Se vario el porcentaje de exceso estequiométrico en aplicación del hipoclorito de calcio desde 0% hasta 115% manteniendo el pH inicial mayor a 11, cuyos resultados se encuentran en la FIGURA N° 5.2.5.:

FIGURA N°: 5.2.5
TIEMPO VS CONCENTRACIÓN DE CN⁻ LIBRE



OBSERVACIONES:

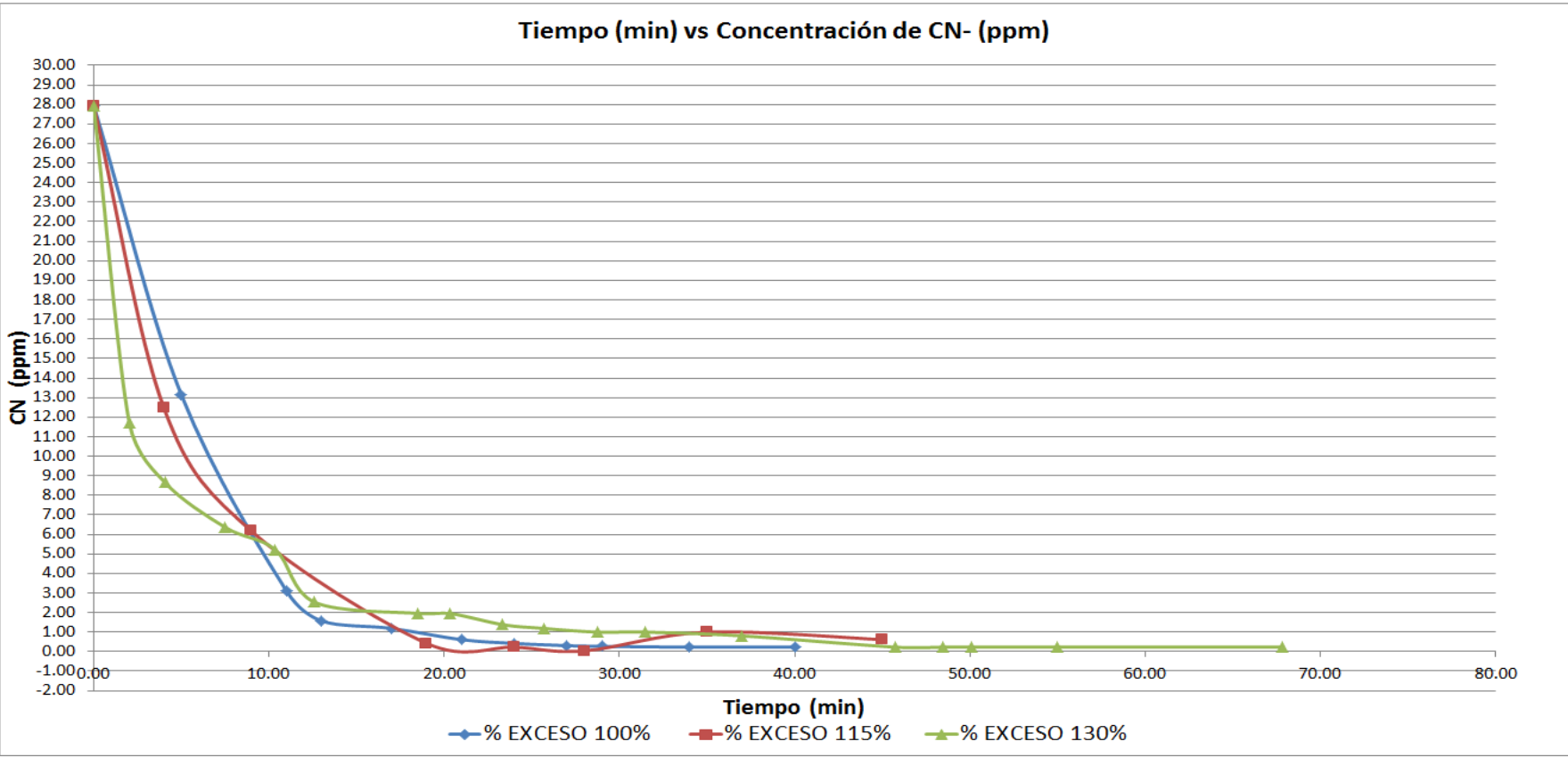
- Según el **D.S. 010-2010 MINAM – Anexo 01**, se requiere que los efluentes cuenten con concentraciones por debajo de los Límites Máximos Permisibles (LMP) dentro de los cuales está el CN total $< 1\text{ppm}$, por lo tanto de los resultados obtenidos el porcentaje en exceso necesario para conseguir valores de CN^- por debajo de los LMP es mayor a los 115%.
- Notamos que para un tiempo de entre 5 – 20 min la concentración cae por debajo de los 1ppm.

5.2.2 Preparación de Solución Cianurada de 27.95ppm

Se preparó una segunda muestra con una concentración inicial de 27.95ppm de CN^- concentración de CN libre un poco mayor a la anterior, se realizaron pruebas desde 100% hasta 130% de exceso.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

FIGURA N° 5.2.6
TIEMPO VS CONCENTRACIÓN DE CN⁻ LIBRE



OBSERVACIONES:

- Es importante notar que se comprueba que para concentraciones de Hipoclorito de calcio mayores a 115% de exceso estequiométrico se logra reducir el contenido de CN^- por debajo de los LMP <1ppm.
- Se aprecia que para un tiempo aproximado de 20-30 min la concentración de CN^- cae por debajo de 1ppm. Esto define el tiempo de tratamiento necesario para las siguientes pruebas con efluente de mina.

5.2.3 Estudio de la Cinética de la Reacción

Como parte del estudio, y con el uso de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares donde se controló la concentración del CN^- libre vs el tiempo, con ello vamos a determinar el orden de la reacción para ello tomaremos como base los datos para un porcentaje de exceso estequiométrico de Hipoclorito de Calcio de 130% y con los resultados se comparó con los modelos cinéticos teóricos establecidos. Previo a la evaluación es necesario definir los modelos cinéticos para cada orden de reacción.

5.2.3.1 Ecuación Cinética de Orden Cero:

El modelo de la ecuación cinética de primer orden está determinado de la siguiente manera:

$$-r_{\text{CN}^-} = \frac{d[\text{C}_{\text{CN}}]}{dt} = -k[\text{C}_{\text{CN}_0}] = -k \quad \dots(\text{Ec. 5.2})$$

$$d[\text{C}_{\text{CN}}] = -k dt \quad \dots(\text{Ec. 5.3})$$

$$\int_{\text{C}_{\text{CN}_0}}^{\text{C}_{\text{CN}}} d[\text{C}_{\text{CN}}] = -k \int_0^t dt \quad \dots(\text{Ec. 5.4})$$

Integrando la ecuación diferencial se obtiene:

$$\boxed{[\text{C}_{\text{CN}^-}] = -kt + [\text{C}_{\text{CN}^-}(\text{inicial})]} \quad \dots(\text{Ec. 5.5})$$

Donde:

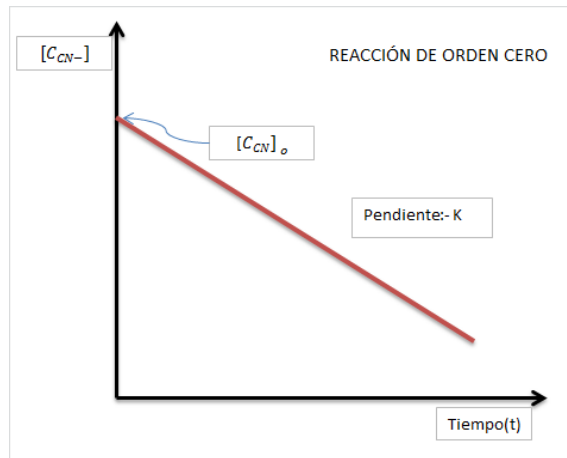
r_{CN^-} : Velocidad de reacción.

$[\text{C}_{\text{CN}^-}]$: Concentración del CN^- en un tiempo t .

$[\text{C}_{\text{CN}^-}(\text{inicial})]$: Concentración inicial del CN^- .

t : tiempo (min).

FIGURA N° 5.2.7
ECUACIÓN CINÉTICA DE ORDEN CERO



5.2.3.2 Ecuación Cinética de Primer Orden:

$$-r_{\text{CN}^-} = \frac{d[\text{C}_{\text{CN}^-}]}{dt} = -k[\text{C}_{\text{CN}^-}] \quad \dots(\text{Ec. 5.6})$$

Integrando la ecuación diferencial similar a la anterior se obtiene lo siguiente:

$$\boxed{\ln[\text{C}_{\text{CN}^-}] = \ln[\text{C}_{\text{CN}^-}(\text{inicial})] - kt} \quad \dots(\text{Ec. 5.7})$$

Donde:

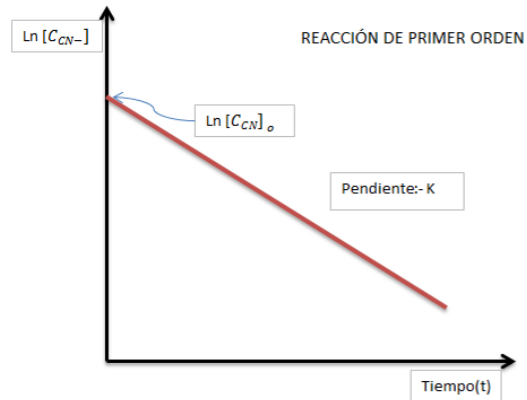
r_{CN^-} : Velocidad de reacción.

$[\text{C}_{\text{CN}^-}]$: Concentración del CN^- en un tiempo t .

$[\text{C}_{\text{CN}^-}(\text{inicial})]$: Concentración inicial del CN^- .

t : tiempo (min).

FIGURA N° 5.2.8
ECUACIÓN CINÉTICA DE PRIMER ORDEN



5.2.3.3 Ecuación Cinética de Segundo Orden:

$$-r_{\text{CN}^-} = \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = -k[\text{CN}^-]^2 \quad \dots(\text{Ec. 5.8})$$

Integrando la ecuación diferencial similar a la anterior se obtiene lo siguiente:

$$\frac{1}{[\text{CN}^-]} - kt + \frac{1}{[\text{CN}^-]_{\text{(inicial)}}} \quad \dots(\text{Ec. 5.9})$$

Donde:

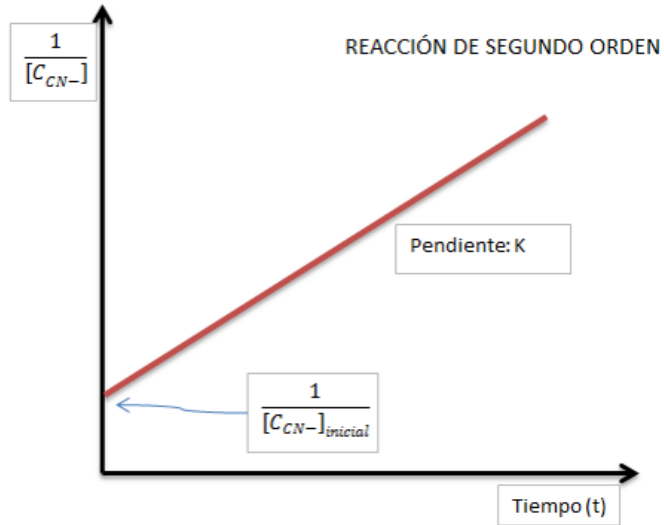
r_{CN^-} : Velocidad de reacción.

$[\text{CN}^-]$: Concentración del CN^- en un tiempo t .

$[\text{CN}^-]_{\text{(inicial)}}$: Concentración inicial del CN^- .

t : tiempo (min).

FIGURA N° 5.2.9
ECUACIÓN CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN



5.2.3.4 Verificación del Modelo Cinético

Tomando como referencia los resultados de CN^- libre obtenidos vs el tiempo, para un porcentaje de exceso estequiométrico del 130% de aplicación de Hipoclorito de Calcio, se verificará el orden de la reacción.

Las condiciones fueron: La reacción se realizó a un pH inicial de 11.31, con una dosis en porcentaje de exceso estequiométrico de 130% o que es lo mismo de 6.32Kg de $Ca(OCl)_2$ / Kg de CN^- , temperatura (25 °C) y presión (1atm) ambiental y concentración Inicial del CN^- libre de 27,95 ppm.

pH	
Inicial	Final
11.31	11.09

CUADRO 5.2.1
PORCENTAJE ESTEQUIOMÉTRICO 130% DE HIPOCLORITO
DE CALCIO PARA EL EFLUENTE PREPARADO

% Exceso Estequiométrico 130% de Hipoclorito de calcio para el efluente preparado			
Tiempo(min)	[CN⁻](ppm)	Ln([CN⁻])	1/[CN⁻]
0,00	27,95	3,33	0,04
2,03	11,73	2,46	0,09
4,07	8,66	2,16	0,12
7,50	6,36	1,85	0,16
10,37	5,21	1,65	0,19
12,60	2,53	0,93	0,39
18,52	1,96	0,67	0,51
20,33	1,96	0,67	0,51
23,33	1,38	0,32	0,72
25,67	1,19	0,17	0,84
28,73	1,00	0,00	1,00
31,50	1,00	0,00	1,00
37,00	0,81	-0,21	1,24

GRÁFICO 5.2.10
COMPARATIVO DE ECUACIÓN DE ORDEN CERO

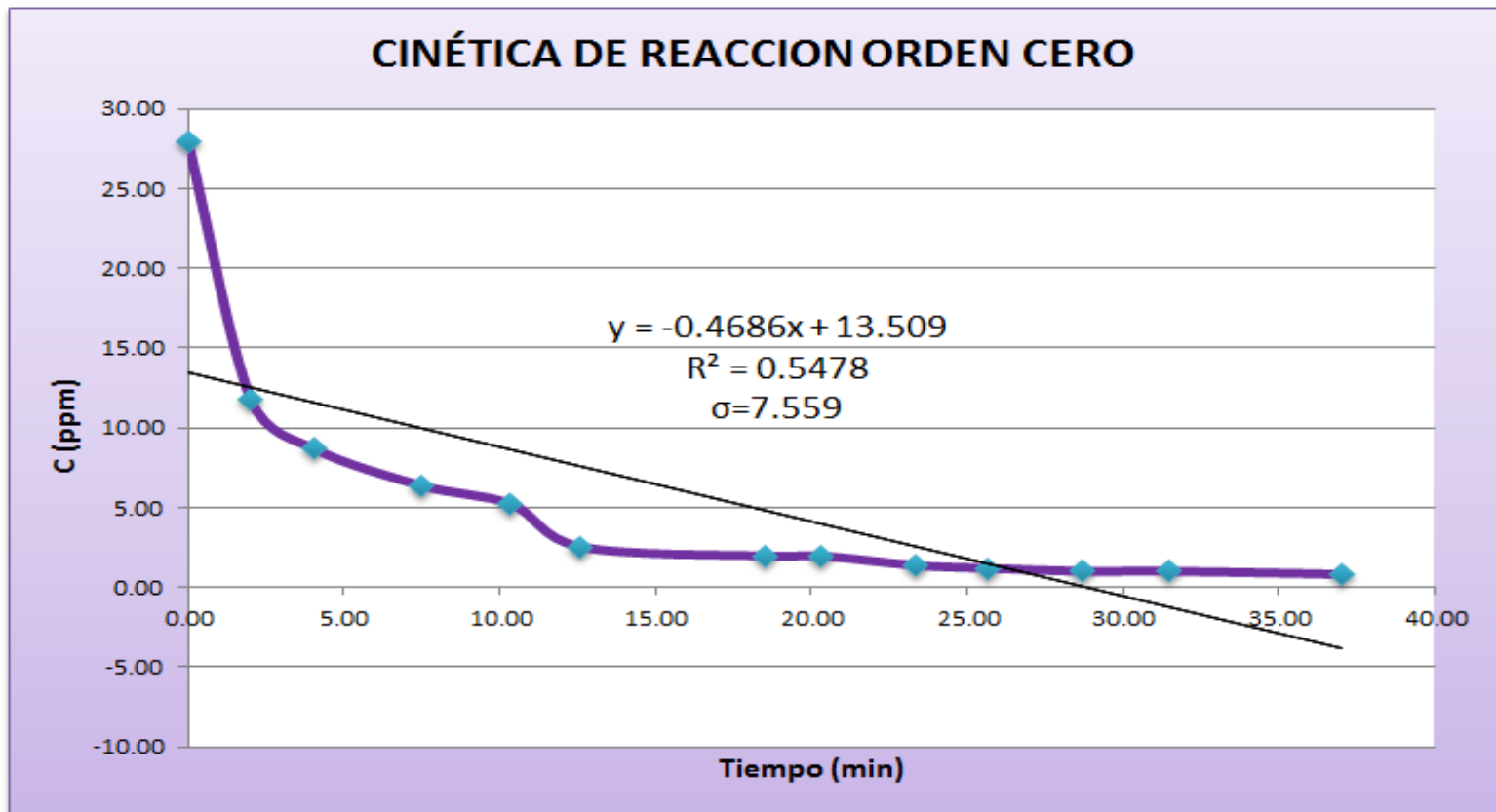


GRÁFICO 5.2.11
COMPARATIVO DE ECUACIÓN DE PRIMER ORDEN

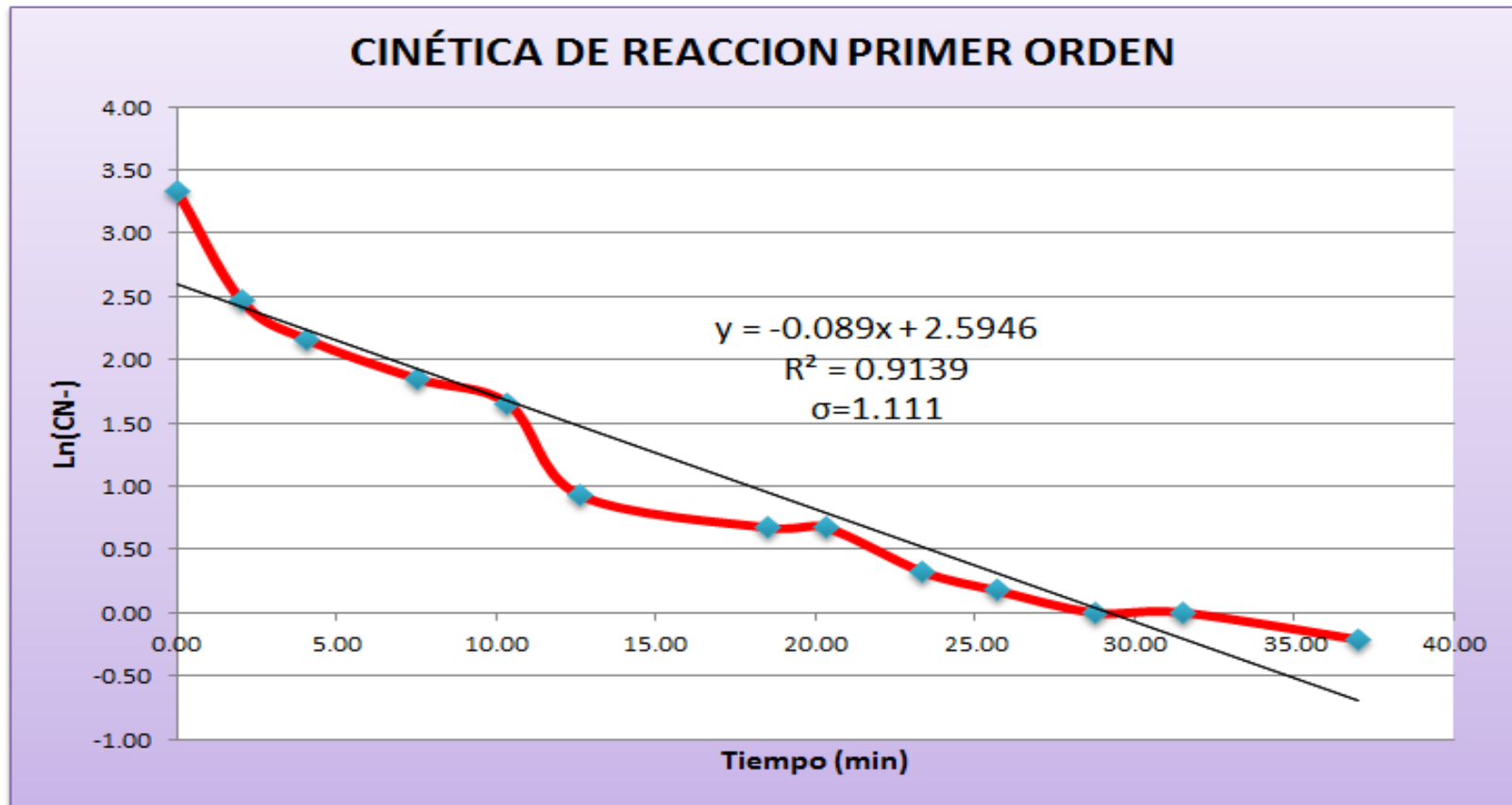
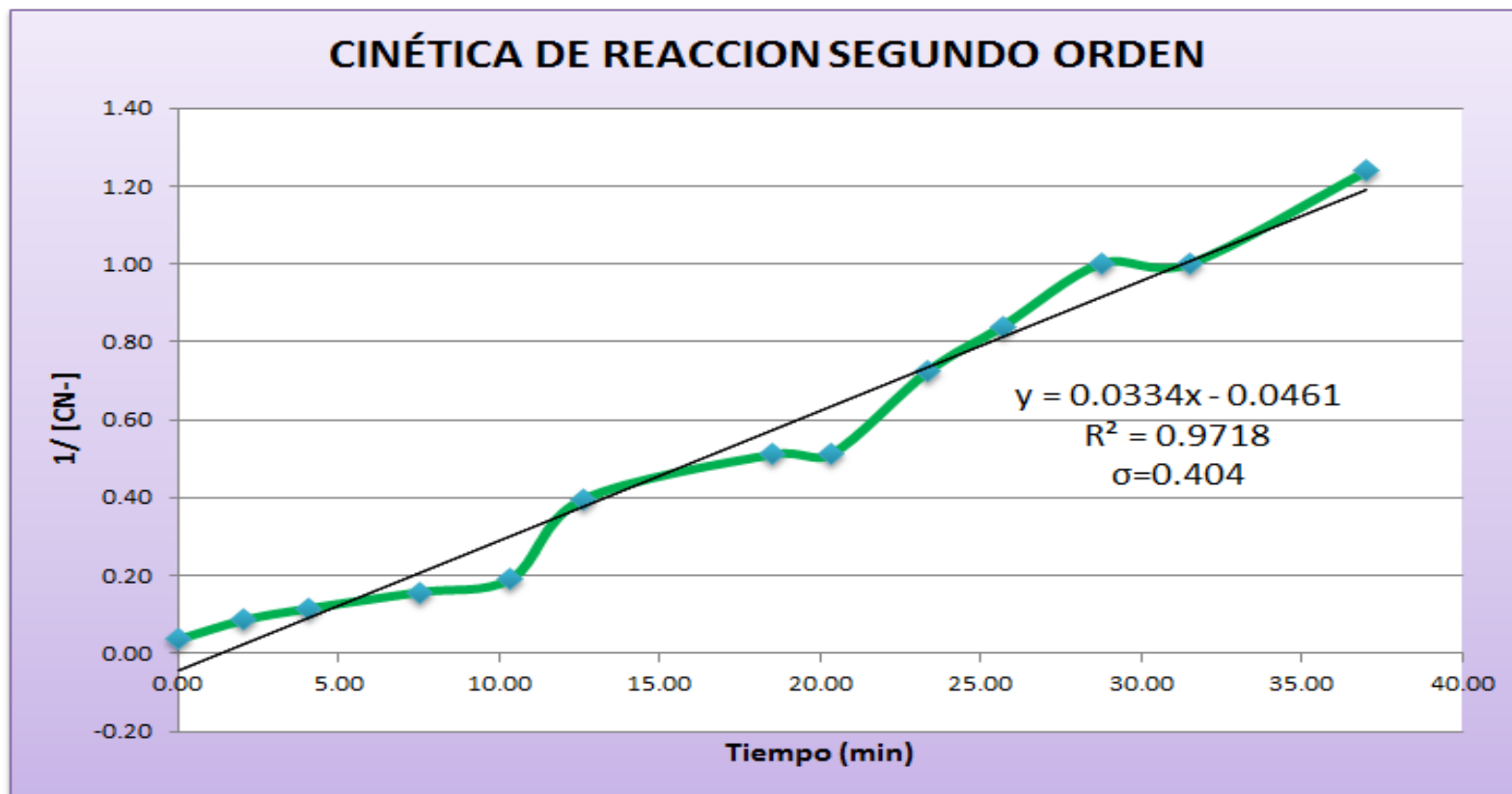


GRÁFICO 5.2.12
COMPARATIVO DE ECUACIÓN DE SEGUNDO ORDEN



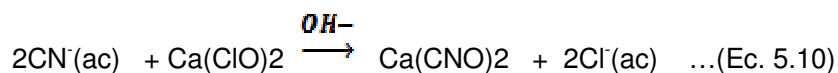
CONCLUSION:

- Se puede apreciar que de las tres gráficas la que tiene una mayor coeficiente de regresión lineal es para la reacción de **segundo orden ($R^2=0,9718$)**, con una constante de velocidad de $k = 0.0334 \text{ (mol/l)}^{-1}$ (ver Gráfico 5.2.12), por lo tanto queda definido que la reacción a la cual estamos en evaluación para el tema de cálculos es una **reacción de segundo orden**.
- Efectivamente como es de conocimiento una reacción de segundo orden, la velocidad de reacción significa que la reacción frente a la cual nos encontramos depende de la concentración de los 2 reactantes, concentración del contenido de cianuro e Hipoclorito de calcio.

5.3 Segunda Etapa de las Pruebas

Como segunda etapa de estudio se desarrollaron pruebas con el efluente proporcionado por la Unidad Minera La Zanja – Buenaventura, donde los objetivos fueron primeramente el de disminuir la concentración de CN total por debajo de los LMP y como segundo objetivo se encuentra el de disminuir la concentración de metales pesados en principal el cobre y mercurio por debajo de los LMP, por lo tanto las pruebas se basaron en la sinergia entre el Hipoclorito de calcio (agente oxidante), Cloruro Férrico (FeCl_3 - agente coagulante) y Sulfhidrato de Sodio (NaSH - agente quelante). La concentración de cianuro libre, de metales pesados, del pH y otras condiciones del efluente proporcionado por la Unidad Minera La Zanja fue determinada por los laboratorios de la empresa SGS del Perú. Los resultados obtenidos forman parte del anexo del presente estudio.

En base a lo expuesto se tiene la siguiente reacción química global con la cual se realizaron los cálculos en cuanto a la dosis de agente oxidante.



Para la determinación de la dosis de los agentes coagulante y quelante, se ensayo con el método de prueba y error, llevando con esto a determinar la dosis optima a aplicar.

Se presenta un esquema general de aplicación del sistema de tratamiento especial en su conjunto.

GRAFICO 5.2.13
ESQUEMA GENERAL DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTE A NIVEL
LABORATORIO



Se tomaron como variables de trabajo a evaluar, midiendo las condiciones iniciales y finales de los mismos. Teniendo como objetivo reducir la concentración de cianuro total y cianuro wad (disociable en ácido débil) a límites permisibles según la ley peruana (DS 010-2010 MINAM ANEXO 01 y DS 003-203 SA)

- 1) % exceso estequiométrico de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y/o dosis (mg/l).
- 2) Concentración de CN total y CN wad (inicial y final) (mg/l)
- 3) Dosis de Cloruro Férrico (FeCl_3) (ppm)
- 4) Dosis de Sulfhidrato de Sodio (NaSH) (ppm)
- 5) El pH inicial y final de trabajo.
- 6) La Turbidez inicial y final (NTU).
- 7) Concentración inicial y final en metales pesados de Cu, Hg, Fe, Pb, Zn, Mn y As.

Los reactivos y materiales a utilizar, así como la secuencia de las pruebas de jarra utilizados a nivel laboratorio fueron tomados de acuerdo al instructivo de trabajo para la determinación del cianuro libre de la empresa COMARSA. Estas fueron:

- 4 Vasos de Prueba: 1 litros.
- Equipo de Prueba de Jarras: 0 - 200 RPM
- 4 Vasos de precipitados de 20ml
- 1 Vaso de precipitado de 150ml
- 1 Probeta de 1L
- 1 Pipeta graduada de 10ml
- 1 propipeta de 50ml
- 1 fiola de 1 litro
- 1 cronómetro
- 3 frascos de 1 litro color ambar
- Reactivos usados: (Ca (ClO)₂) diluido al 2% de cloro activo.
- Soda Cáustica al 10% w/w.
- Cloruro Férrico al 1% w/w
- Sulfhidrato de Sodio (NaSH) diluido a 14.54 g/l
- Floculante Zetag 8185 preparado a 1g/500ml

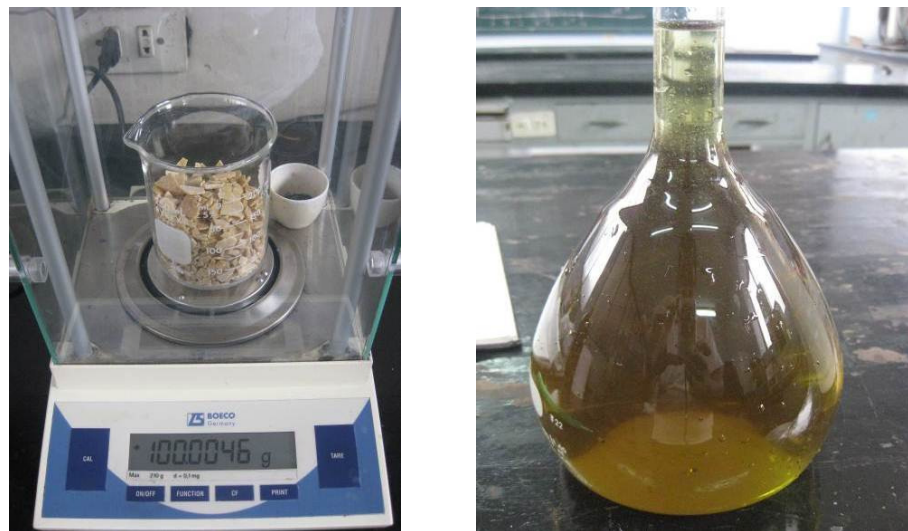
La secuencia desarrollada en las pruebas de jarras tomado del instructivo de trabajo de la empresa QUIMPAC para precipitación de metales (Hg):

- 1) Preparación de los reactivos así como del acondicionamiento de la muestra.
- 2) 1 min a 200RPM para acondicionar la muestra
- 3) Adición del Ca(ClO)₂ a las cantidades determinadas por los % de exceso. (ver FIGURA N° 5.3.3)
- 4) 1 min a 100RPM, mezcla rápida.
- 5) 40 min a 40RPM, mezcla lenta.
- 6) Adición del FeCl₃ (ver FIGURA N° 5.3.7)
- 7) 1 min a 100RPM, mezcla rápida
- 8) 10 min a 40RPM, mezcla lenta
- 9) Adición de NaSH (ver FIGURA N° 5.3.10)
- 10) Adición del Floculante ZETAG-8185- BASF (ver FIGURA N° 5.3.11)
- 11) 1 min a 100 RPM, mezcla rápida.
- 12) 10 min a 20RPM, mezcla lenta
- 13) 30 - 60 min de decantación.

FIGURA N° 5.3.1
PREPARACIÓN DE HIPOCLORITO DE CALCIO AL 2% DE
CLORO ÚTIL.



FIGURA N° 5.3.2
PREPARACIÓN DEL SULFHIDRATO DE SODIO (14.54 G/L).



En las figuras debajo se muestra la evolución de una de las pruebas realizadas donde se aprecia en el tiempo el desarrollo de las mismas, hay que resaltar que es importante las diferencias físicas que presentan al adicionar determinados reactivos, el cual es un índice de que los reactivos están trabajando como se espera.

FIGURA N° 5.3.3
EQUIPO DE PRUEBA DE JARRAS AL INICIO DEL TRATAMIENTO



FIGURA N° 5.3.4
MUESTRA POSTERIOR A LA APLICACIÓN DEL HIPOCLORITO DE CALCIO (t=34'')



FIGURA N° 5.3.5
MUESTRA POSTERIOR A LA APLICACIÓN DEL HIPOCLORITO DE
CALCIO (t=2'54'')



FIGURA N° 5.3.6:
MUESTRA POSTERIOR A LA APLICACIÓN DEL HIPOCLORITO DE
CALCIO (t=16'57'')



FIGURA N° 5.3.7.
PRUEBA POSTERIOR A LA ADICIÓN DEL CLORURO FÉRRICO
(t=21'04'')



FIGURA N° 5.3.8.
PRUEBA POSTERIOR A LA ADICIÓN DEL CLORURO FÉRRICO
(t=33'26'')



FIGURA N° 5.3.9.
PRUEBA POSTERIOR A LA ADICIÓN DEL CLORURO FÉRRICO
(t=38'21'')



FIGURA N° 5.3.10.
PRUEBA POSTERIOR A LA ADICIÓN DE SULFHIDRATO DE SODIO
(t=40'34'')



FIGURA N° 5.3.11.
PRUEBA POSTERIOR A LA ADICIÓN DE FLOCULANTE ZETAG 8085
Y SULFHIDRATO DE SODIO (t=47'57'')



FIGURA N° 5.3.12
MUESTRA AL INICIO DE LA DECANTACIÓN (t=50'00'')

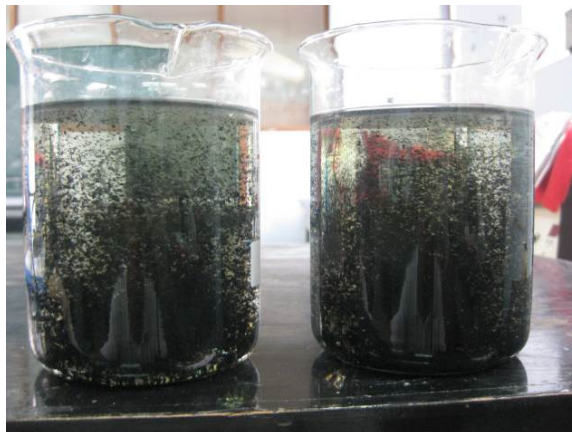


FIGURA N° 5.3.13
MUESTRA AL FINAL DE LA DECANTACIÓN (60MIN APROX.); SE APRECIA BUENA COMPACTACIÓN DEL PRECIPITADO DECANTADO, CON UNA TURBIDEZ DE HASTA 3.7 NTU.



FIGURA N° 5.3.14
MEDICIÓN DEL CLORO RESIDUAL



FIGURA N° 5.3.15
MEDICIÓN DEL PH A LAS MUESTRAS, IZQ (MUESTRA INICIAL 9.82) – DER
(MUESTRA ACONDICIONADA 11.3)



FIGURA N° 5.3.16
MEDICIÓN DE LA TURBIDEZ FINAL DEL EFLUENTE

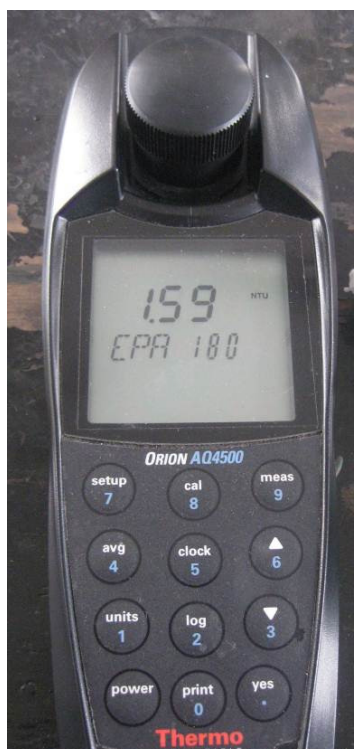


FIGURA N° 5.3.17
MUESTRAS ENVIADAS A ANALIZAR



CUADRO 5.2.2.
RESULTADOS FINALES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

					pH						Turbidez (NTU)		USO de Ca(ClO)2		USO FeCl3 y NaSH					
	% Exceso Esteq. Ca(ClO)2	Dosis BH Ca(ClO)2 (ppm)	Dosis BS FeCl3 (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	Dif PH	Turbidez	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)	
LMP											1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080	
Solución Barren					9.5	---			62	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047	
Prueba 1	130%	393.8	50	---	11.3	10.50	0.8		62	---	0.010	<0.001	0.432	191.1	0.196	<0.001	0.002	<0.0006	0.015	
Prueba 2	280%	649.1	60	---	11.3	10.52	0.78		62	---	0.013	<0.001	0.225	123.2	0.051	0.002	0.003	<0.0006	0.015	
Prueba 3	300%	681.9	60	---	11.3	10.50	0.8		62	---	0.021	0.008	0.240	89.4	0.042	0.002	0.006	0.0007	0.013	
Prueba 4	50%	255.2	50	50	11.3	10.54	0.76		62	---	0.383	0.106	9.485	0.6	0.040	0.001	0.006	0.0006	0.010	
Prueba 5	50%	255.2	50	50	11.7	11.46	0.26		62	---	0.028	0.001	12.671	23.9	1.673	0.006	0.042	0.0148	0.043	
Prueba 6	50%	255.2	50	60	11.7	11.47	0.25		62	---	0.028	0.001	12.724	20.3	0.473	0.008	0.077	0.0127	0.021	
Prueba 7	50%	255.2	60	50	11.8	11.48	0.27		62	---	0.028	0.001	14.025	19.4	0.443	0.009	0.052	0.0129	0.016	
Prueba 8	50%	255.2	60	60	11.8	11.58	0.23		62	---	0.072	0.021	15.006	29.4	0.718	0.003	0.161	0.0121	0.023	
Prueba 9	60%	273.5	50	40	9.4	8.73	0.7	5.27	5	62	5.32	0.028	0.001	11.988	46.1	0.388	0.011	0.275	0.0217	0.015
Prueba 10	60%	273.5	50	40	10.1	9.24	0.84	3.07	5	62	4.22	0.071	0.001	7.950	66.8	0.945	0.004	0.271	0.0231	0.008
Prueba 11	60%	273.5	50	40	11.3	10.55	0.76	0.22	0	62	0.26	0.079	0.001	6.761	14.2	0.444	0.025	0.153	0.0158	0.013
Prueba 12	70%	291.7	50	30	11.1	9.77	1.31	4.3	4	62	4.30	0.077	<0.001	1.062	56.6	0.65	0.005	0.068	0.0250	0.016
Prueba 13	90%	324.5	50	40	11.1	10.18	0.91	10.5	10	62	10.45	0.069	<0.001	1.346	18.1	0.735	0.019	0.158	0.0206	0.011
Prueba 14	110%	357.3	50	30	11.0	9.72	1.29	3.73	4	62	3.70	0.057	<0.001	1.279	8.2	0.545	0.009	0.140	0.0108	0.013
Prueba 15	140%	408.4	50	30	11.1	9.53	1.61	4.24	4	62	4.19	0.054	<0.001	1.182	5.1	0.465	0.016	0.144	0.0091	0.017
Prueba 16	280%	649.1	50	30	11.3	10.54	0.77			62	1.59	0.011	<0.001	0.125	0.7	0.521	0.008	0.007	0.0011	0.011

Leyenda:

LMP: Límites Máximos

--- : No Determinado

BS: Base Seca, **BH:** Base Húmeda

Rojo: Valores iniciales

Verde: Valores por debajo de los LMP

CAPÍTULO VI

PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 Análisis en la Determinación de Concentración Óptima del Hipoclorito de Calcio, Cloruro Férrico y Sulfhidrato de Sodio.

- Se observa que en las primeras pruebas (**pruebas 1, 2 y 3**) al cual se le aplicó NaOH para regular el pH inicial a un pH inicial >11, cabe notar que para estas pruebas iniciales solamente se hizo uso de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (agente oxidante) variando su dosis desde aprox. 390 a 680ppm y FeCl_3 (agente coagulante) fijando su dosis, en estas primeras pruebas no se hizo uso de NaSH, se observa que se logró detoxificar los compuestos Cianurados (CN total y CN wad) con porcentajes de exceso estequiométrico elevados (130%, 280% y 300%), del mismo modo se consiguió reducir el contenido de Cu por debajo de los LMP < 0.4ppm, sin embargo quedó elevado el contenido de Hg por encima de los LMP < 1.6ppb, por lo cual era necesario emplear un agente quelante como el NaSH en las pruebas siguientes.

CUADRO 6.1.1

	% Exceso Esteq. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	Dosis BH $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (ppm)	Dosis BS FeCl_3 (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
LMP							1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080
Solución Barren					9.5	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047
Prueba 1	130%	393.8	50	---	11.3	10.50	0.010	<0.001	0.432	191.1	0.196	<0.001	0.002	<0.0006	0.015
Prueba 2	280%	649.1	60	---	11.3	10.52	0.013	<0.001	0.225	123.2	0.051	0.002	0.003	<0.0006	0.015
Prueba 3	300%	681.9	60	---	11.3	10.50	0.021	0.008	0.240	89.4	0.042	0.002	0.006	0.0007	0.013

- En la **prueba 4** se redujo el contenido de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ con la finalidad de evaluar su comportamiento con menores porcentajes de adición de agente oxidante con la finalidad de reducir los costos de tratamiento y encontrar la dosis óptima, iniciando con un porcentaje de exceso estequiométrico de 50%, obteniéndose una excelente remoción de Cianuro; se comprobó que empleado NaSH y FeCl_3 se redujo el

contenido de Cu y Hg en comparación a las primeras pruebas, obteniéndose una concentración final de Hg de 0.6ppb el cual estaba por debajo de los LMP<1.6ppb y un nivel de Cu de 9.485ppm valor por encima de los LMP<0.4 requeridos, por lo que se procedió a variar la dosis de FeCl₃ y NaSH en las pruebas subsecuentes manteniendo constante el Ca(ClO)₂ en un 50% de exceso.

CUADRO 6.1.2

	% Exceso Esteq. Ca(ClO) ₂	Dosis BH Ca(ClO) ₂ (ppm)	Dosis BS FeCl ₃ (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
LMP							1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080
Solución Barren					9.5	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047
Prueba 1	130%	393.8	50	---	11.3	10.50	0.010	<0.001	0.432	191.1	0.196	<0.001	0.002	<0.0006	0.015
Prueba 2	280%	649.1	60	---	11.3	10.52	0.013	<0.001	0.225	123.2	0.051	0.002	0.003	<0.0006	0.015
Prueba 3	300%	681.9	60	---	11.3	10.50	0.021	0.008	0.240	89.4	0.042	0.002	0.006	0.0007	0.013
Prueba 4	50%	255.2	50	50	11.3	10.54	0.383	0.106	9.485	0.6	0.040	0.001	0.006	0.0006	0.010

- En las **pruebas 5, 6, 7 y 8**, se mantuvo constante el pH inicial en un valor mayor a 11 y el porcentaje de exceso del Ca(ClO)₂ en un 50%, donde se vario la dosis de FeCl₃ de 50 a 60ppm y NaSH de 50 a 60ppm (ver Cuadro 6.1.3); resultado al final de las pruebas que el contenido de CN⁻ total y CN⁻ wad se encuentra por debajo de los LMP<1ppm, en cuanto a la remoción de Cu se aprecian valores que están entre 12.7 a 15ppm, valores mas o menos en promedio similares y Hg desde 19.4 a 29.4 ppb, en ambos casos se reporto valores por encima de los LMP por lo que se procedió en las siguientes pruebas incrementar el porcentaje de exceso de Ca(ClO)₂, así como a considerar como dosis de FeCl₃ en 50ppm al presentar mejores resultados que los 60ppm, así mismo se estableció que se probaría a una dosis de NaSH de 40ppm observándose que al disminuir de 60ppm a 50ppm la dosis de NaSH se aprecia una mejor remoción del contenido de Cu y Hg.

CUADRO 6.1.3

	% Exceso Esteq. Ca(ClO) ₂	Dosis BH Ca(ClO) ₂ (ppm)	Dosis BS FeCl ₃ (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
LMP							1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080
Solución Barren					9.5	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047
Prueba 5	50%	255.2	50	50	11.7	11.46	0.028	0.001	12.671	23.9	1.673	0.006	0.042	0.0148	0.043
Prueba 6	50%	255.2	50	60	11.7	11.47	0.028	0.001	12.724	20.3	0.473	0.008	0.077	0.0127	0.021
Prueba 7	50%	255.2	60	50	11.8	11.48	0.028	0.001	14.025	19.4	0.443	0.009	0.052	0.0129	0.016
Prueba 8	50%	255.2	60	60	11.8	11.58	0.072	0.021	15.006	29.4	0.718	0.003	0.161	0.0121	0.023

- En las **pruebas 9, 10 y 11** se incremento el porcentaje de exceso estequiométrico del Ca(ClO)₂ a 60%, una dosis de FeCl₃ en 50ppm y una dosis de NaSH de 40ppm; de los resultados se aprecia mejora considerable en cuanto a disminución del contenido de Cu y Hg, llegando a niveles de Cu (6.8ppm) y Hg (14.2ppb) en la prueba 11 (ver Cuadro 6.1.4), aproximadamente a la mitad de las pruebas anteriores (ver Cuadro 6.1.3). Se comprobó que al incrementar el contenido de agente oxidante se redujo el contenido de Cu y Hg, por lo que se concluye que parte del contenido de **Cu y Hg en el efluente esta formando complejos con el CN⁻** donde el incremento del agente oxidante fue necesario para romper el complejo y liberar el Cu y Hg pudiendo ser fácilmente removido con el uso del FeCl₃ y NaSH. Como los valores de Cu y Hg si bien es cierto han disminuido pero sus valores están aun por encima de los LMP vamos a incrementar la dosis del agente oxidante.

CUADRO 6.1.4

	% Exceso Esteq. Ca(ClO) ₂	Dosis BH Ca(ClO) ₂ (ppm)	Dosis BS FeCl ₃ (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
LMP							1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080
Solución Barren					9.5	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047
Prueba 9	60%	273.5	50	40	9.4	8.73	0.028	0.001	11.988	46.1	0.388	0.011	0.275	0.0217	0.015
Prueba 10	60%	273.5	50	40	10.1	9.24	0.071	0.001	7.950	66.8	0.945	0.004	0.271	0.0231	0.008
Prueba 11	60%	273.5	50	40	11.3	10.55	0.079	0.001	6.761	14.2	0.444	0.025	0.153	0.0158	0.013

- En las **pruebas 12, 13, 14 y 15**, se incremento el % exceso de Ca (ClO)₂ desde 70 -140%, con una dosis de FeCl₃ fijada en 50ppm y una dosis de NaSH que vario entre 30 y 40ppm (ver Cuadro 6.1.5), se alcanzó

fácilmente detoxificar los componentes cianurados del efluente CN⁻ total y CN⁻ wad por debajo de los LMP < 1 ppm y se comprobó efectivamente que se logró reducir el contenido de Cu hasta 1.182 ppm y de Hg a 5.1 ppb. Por lo que es necesario para que los parámetros estén por debajo de los LMP incrementar la dosis del agente oxidante así como fijar el FeCl₃ en 50 ppm y el NaSH en 30 ppm.

- Se aprecia específicamente en las **pruebas 12 y 15** (ver Cuadro 6.1.5) las cuales contienen la misma cantidad de FeCl₃ y NaSH, pero diferente porcentaje de exceso de agente oxidante de 70% y 140%, se observa una drástica diferencia en el contenido de Hg (56.6 y 5.1 ppb respectivamente), por lo que se reafirma que parte del contenido del **Hg en el efluente a tratar, forma complejos con el CN⁻**, los cuales necesitan un porcentaje de exceso para romper su estructura compleja y con ello puedan liberar elementos metálicos para ser removidos.

CUADRO 6.1.5

	% Exceso Esteq. Ca(ClO) ₂	Dosis BH Ca(ClO) ₂ (ppm)	Dosis BS FeCl ₃ (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
LMP							1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080
Solución Barren					9.5	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047
Prueba 12	70%	291.7	50	30	11.1	9.77	0.077	<0.001	1.062	56.6	0.65	0.005	0.068	0.0250	0.016
Prueba 13	90%	324.5	50	40	11.1	10.18	0.069	<0.001	1.346	18.1	0.735	0.019	0.158	0.0206	0.011
Prueba 14	110%	357.3	50	30	11.0	9.72	0.057	<0.001	1.279	8.2	0.545	0.009	0.140	0.0108	0.013
Prueba 15	140%	408.4	50	30	11.1	9.53	0.054	<0.001	1.182	5.1	0.465	0.016	0.144	0.0091	0.017

- Con las condiciones iniciales de pH > 11 se establece que para un porcentaje de exceso estequiométrico de 280% o lo que es lo mismo que 0.6491 Kg de Ca(ClO)₂ por 1 m³ de efluente a tratar con una cabeza de muestra de 43.5 ppm de CN total (ver Cuadro 6.1.6) y una dosis de **FeCl₃ de 50 ppm base seca y NaSH 30 ppm base húmeda**.

CUADRO 6.1.6

	% Exceso Esteq. Ca(ClO) ₂	Dosis BH Ca(ClO) ₂ (ppm)	Dosis BS FeCl ₃ (ppm)	Dosis BH NaSH (ppm)	pH inicial	pH final	CN total (ppm)	CN wad (ppm)	Cu (ppm)	Hg (ppb)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
LMP							1.000	---	0.4	1.6	1.6	0.16	1.2	0.2	0.080
Solución Barren					9.5	---	43.500	42.500	33.0	294.0	0.930	<0.01	<0.01	0.0600	0.047
Prueba 16	280%	649.1	50	30	11.3	10.54	0.011	<0.001	0.125	0.7	0.521	0.008	0.007	0.0011	0.011

6.2 Evaluación en el Efecto del Ph Inicial Optimo en las Pruebas Desarrollas al Efluente Procedente de la Unidad Minera la Zanja.

- De los resultados obtenidos se evaluo el efecto del pH en las **pruebas 9, 10 y 11**, donde:
 - La prueba 9 no se le modifiko el pH quedando en 9.4.
 - La prueba 10 se adiciono 0.5mL de NaOH al 10% w/w llegando a un pH inicial de 10.1
 - La prueba 11 se adiciono 1.0 mL de NaOH al 10% w/w quedando a una condición inicial de 11.3
- Las pruebas 9,10 y 11 a las cuales se les incremento gradualmente el contenido de NaOH, se aprecia de los resultados obtenidos que:
 - A mayor pH inicial la concentración reportada de CN total es mayor, esto es contradictorio a la teoría puesto que esta menciona que a mayor pH se removerá mayor cantidad de CN⁻.
 - La explicación del por qué a este defecto se debe al contenido de metales presentes en el efluente pues vemos que por ejemplo para la prueba 9 el CN total esta en 0.028ppm su contenido metálico de Cu es de 11.988ppm así como el de Hg que está en 46.1ppb caso contrario se aprecia en la prueba 11 donde el CN total esta en 0.079ppm con un contenido metálico de Cu de 6.761ppm y Hg de 14.2ppb menores al anterior, por lo que la diferencia se explica en que los compuestos cianurados presentes en el efluente se encuentra formando complejos metálicos muy estables de modo tal que parte del CN⁻ no logra detoxificarse por completo pues está atrapado con elementos metálicos.
 - Además con respecto al pH se sabe de la teoría que los elementos metálicos precipitan a pH básicos entre 10 y 11 lo cual favorece su remoción si el pH inicial del efluente se encuentra en estos valores y esto se aprecia en los resultados.
- Por lo tanto el rango optimo en el que la remoción tanto de compuestos cianurados (CN total y CN wad) como el de elementos metálicos como Cu, Hg, Fe, Pb, Zn, Mn y As, es manteniendo el pH inicial en los valores mayores a 11.

CAPITULO VII
COSTOS DEL PROCESO A NIVEL DE LABORATORIO

En este capítulo se calcularán los costos de tratamiento del efluente cianurado a nivel de laboratorio y además se efectuará una simulación de costo de tratamiento a nivel de planta el cual se comparará con el costo de tratamiento actual en mina. Los precios referenciales de los insumos necesarios, fueron tomados al 31 de Marzo del 2012.

7.1 Calculo de Costo de Materias Primas

En el cuadro 7.1.1 se adjuntan los costos de los reactivos usados en cada una de las etapas de tratamiento, los requerimientos fueron evaluados para 1 metro cúbico de muestra de efluente con 43.5ppm de CN total.

CUADRO 7.1.1
REQUERIMIENTOS Y PRECIOS DE LOS REACTIVOS

Reactivos	Cantidad Utilizada	Precio Explanta
	g	US\$/Kg
Hipoclorito de calcio 70%	649.1	2.00 ⁽¹⁾
Cloruro Férrico 40%	125.0	0.45 ⁽¹⁾
Sulfhidrato de sodio 70%	30.0	1.40 ⁽²⁾
Soda Cáustica 50%	246.7	0.50 ⁽¹⁾
Floculante Zetag 8185	3.8	5.22 ⁽³⁾

(1) Precio proporcionado por el productor QUIMPAC S.A.

(2) Precio proporcionado por el proveedor DIAMOND CORPORACION S.A.

(3) Precio proporcionado por el proveedor BASF -The Chemical Company

Las necesidades fueron calculadas a partir de las dosis óptimas obtenidas en el cuadro 5.3.17; para los cálculos es importante mencionar que las dosis

fueron calculadas en base húmeda para estimar con facilidad su consumo en el sistema de tratamiento que venimos desarrollando.

7.1.1 Acondicionamiento del Efluente

Para ello se requiere del uso de Soda Cáustica al 50% de 246.7 g a un costo de 0.5 US\$/Kg tendríamos que:

$$\text{\$ Acondicionado} = 246.7 \text{ g NaOH } 50\% \times 0.5 \text{ US\$ / Kg}$$

$$\text{\$ Acondicionado} = 0.123 \text{ US\$}$$

7.1.2 Detoxificación del Efluente Vía Oxidación Alcalina

Para ello se requirió el uso de un agente oxidante el Hipoclorito de Calcio al 70% requiriendo 649.1 g a un costo de 2.0 US\$/Kg, tendríamos lo siguiente:

$$\text{\$ Oxidación Alcalina} = 649.1 \text{ g Ca(ClO)}_2 \text{ } 70\% \times 2.0 \text{ US\$ / Kg}$$

$$\text{\$ Oxidación Alcalina} = 1.298 \text{ US\$}$$

7.1.3 Eliminación de Metales Pesados y Floculación

Para ello se hizo uso de Cloruro Férrico al 40% como agente coagulante requiriendo 125 g a un costo de 0.45 US\$/Kg, Sulphidrato de sodio al 70% requiriendo 30 g a un costo de 1.4 US\$/Kg y Floculante Zetag 8185 cantidad de 3.8 g a un costo 5.22 US\$/Kg.

$$\text{\$ Remoción Metales y Coagulación} = 125 \text{ g FeCl}_3 \text{ } 40\% \times 0.45 \text{ US\$/Kg} + 30 \text{ g NaSH } 70\% \times 1.4 \text{ US\$/Kg} + 3.8 \text{ g Zetag } 8185 \times 5.22 \text{ US\$/Kg}$$

$$\text{\$ Remoción Metales y Coagulación} = 0.056 + 0.042 + 0.020$$

$$\text{\$ Remoción Metales y Coagulación} = 0.118 \text{ US\$}$$

7.2 Calculo de Costo de Energía de los Equipos Utilizados

El procedimiento incluyo el uso de un equipo de agitación mecánica denominada equipo de prueba de jarras (Ver FIGURA N° 5.3.3). Según

especificaciones técnicas el equipo de pruebas utilizado tiene una potencia de 6W, el tiempo estimado en las pruebas de jarras fue de 60min.

$$\text{Consumo de energía} = 6W \times 60 \text{ min} \times \left(\frac{1h}{60 \text{ min}} \right) \cdot \left(\frac{1KW}{1000W} \right)$$

$$\text{Consumo de energía} = 0.006KWh$$

$$\text{\$ Costo de energía} = \text{consumo} \times \text{precio}$$

$$\text{\$ Costo de energía} = 0.006KWh \times \left(\frac{0.327US\$}{1KWh} \right)$$

$$\text{\$ Costo de energía} = 0.00196 US\$$$

7.3 Cálculo del Costo Total de las Pruebas en Laboratorio

Para calcular el costo total vamos a sumar los costos de los reactivos al consumo de energía obtenida en las pruebas.

$$\text{Costo Total} = \$ \text{Acondicionado} + \$ \text{Oxidación Alcalina} + \\ \$ \text{Remoción Metales y Coagulación} + \$ \text{Costo de energía}$$

$$\text{Costo Total} = 0.123 + 1.298 + 0.118 + 0.002$$

$$\text{Costo Total} = 1.541 \frac{US\$}{m^3 \text{ efluente tratado}}$$

7.4 Comparativo de Costos entre Sistema de Tratamiento Actual y el Sistema de Tratamiento Propuesto

Se calculará un comparativo con el sistema de tratamiento actual con las dosis aplicadas actualmente en la Unidad Minera La Zanja, datos proporcionados por el mismo personal de mina.

Para realizar la simulación comparativa se considerará los siguientes parámetros:

- Flujo del efluente a tratar en mina es de 60m³/h.
- Contenido de CN total 43.5ppm fue tomado como referencia de cálculo.
- Los costos de los reactivos empleados son puestos en mina para que faciliten su comparación con el sistema de tratamiento actual en planta.
- La Soda Cáustica calculada es en escamas al 99% a un costo preferencial del proveedor QUIMPAC de 650 US\$/TM puesto en mina

(Proveído en cisternas de 28TM), a diferencia que el sistema de tratamiento actual con 996 US\$/TM (Proveído en Hoover Drums).

- Se valoraran solo el costo de los reactivos debido a que los gastos operativos de ambos sistemas son ligeramente diferentes por lo que su determinación no es materia de estudio por no ser muy marcada la diferencia.
- Es importante mencionar que para la presente simulación económica se considerará como agente oxidante al cloro gas, debido a que fácilmente se puede calcular el equivalente de cloro activo con la dosis de hipoclorito de calcio determinada, todo esto con fines comerciales debido a que el uso de Cloro gas al 99% es más económico que el uso de Hipoclorito de Calcio al 70% de cloro activo; por otro lado las pruebas en laboratorio son realizadas con hipoclorito de calcio por la baja inversión inicial en cuanto a equipos a diferencia del uso de cloro gas para pruebas en laboratorio lo cual lleva a elevados costos de inversión inicial en cuanto a equipos.

CUADRO 7.1.2
SIMULACIÓN PARA EL SISTEMA DE TRATAMIENTO PROPUESTO

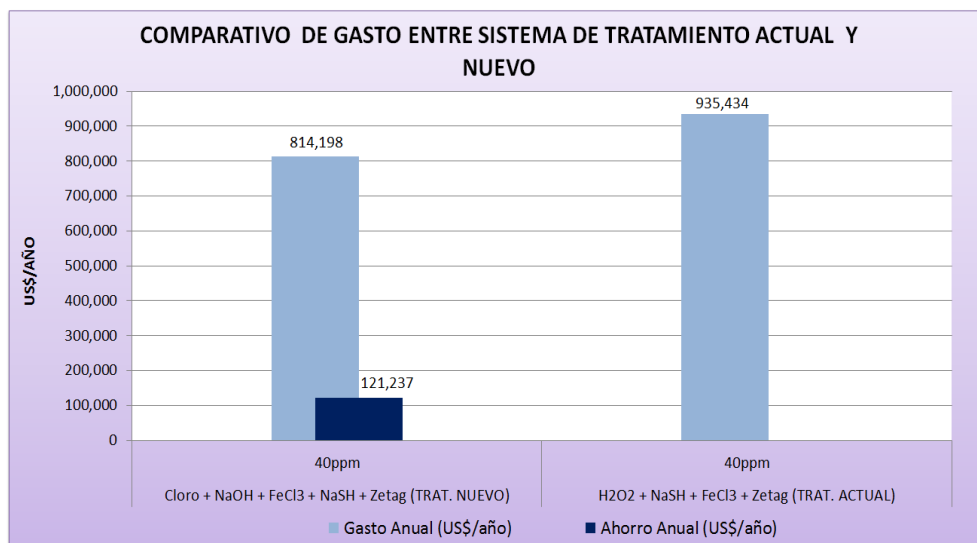
Producto	Dosis (ppm)	Costo (US\$/Ton)	Consumo (TM/mes)	Costo Mensual (US\$/mes)
Cloro Líquido (99%)	454	3,000	19.63	58,886
Soda Cáustica (99%)	124	500	5.37	2,684
FeCl3 (40%)	125	650	5.40	3,510
NaSH (70%)	30	1,476	1.30	1,913
Zetag 8185	3.8	5,220	0.16	857
Costo de Tratamiento (US\$/mes)				67,850
Índice de Costo Tratamiento (US\$/m3)				1.57

CUADRO 7.1.3
SIMULACIÓN PARA EL SISTEMA TRATAMIENTO ACTUAL

Producto	Costo (US\$/Ton)	Consumo (TM/mes)	Costo Mensual (US\$/mes)
H2O2	1,022	53.0	54,181
FeCl3 (40%)	996	10.3	10,265
NaSH (70%)	1,476	7.8	11,477
Zetag 8185	5,220	0.39	2,030
Costo de Tratamiento (US\$/mes)			77,953
Índice de Costo Tratamiento (US\$/m3)			1.80

Se observa que existe un ahorro entre en el sistema de tratamiento propuesto y el sistema de tratamiento actual de **10,103 US\$/mes**, es un ahorro considerable si consideramos un año de operación tendríamos un ahorro de **121,236 US\$/año** se expresa gráficamente en la FIGURA N° 7.4.1.

FIGURA N° 7.4.1



CONCLUSIONES

- El proceso de oxidación vía cloración alcalina logra efectivamente la destrucción del contenido de cianuro en la solución barren procedente de la Unidad Minera La Zanja, por debajo de los LMP de emisiones para las unidades minero metalúrgico con un porcentaje de exceso estequiométrico de **280%** de Hipoclorito de Calcio o lo que es lo mismo una dosis de **649.1 mg** de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ al 70% por litro de efluente con una concentración inicial de CN^- total de **43.5ppm** alcanzando concentraciones por debajo de los LMP: CN total < 0.8 ppm y CN Wad < 0.2 ppm

CUADRO 7.1.4

	Inicio (ppm)	Final (ppm)	LMP
CN Total	43.500	0.011	0.8
CN Wad	42.500	<0.001	--- (*)

(*) Parámetro no mencionado dentro de los LMP

- Del mismo modo se obtuvo buena remoción de metales pesados, con un 280% de exceso estequiométrico de Hipoclorito de calcio y una dosis de **Cloruro Férrico de 125ppm**, además de una dosis de **30ppm de Sulfhidrato de Sodio** y Finalmente una dosis del **3.8ppm de Zetag-8580** como floculante.

CUADRO 7.1.5

Metales	Inicio	Final	LMP
Cu (ppm)	33.0	0.125	0.4
Hg (ppb)	294.0	0.7	1.6
Fe (ppm)	0.930	0.521	1.6
Pb (ppm)	<0.010	0.008	0.16
Zn (ppm)	<0.010	0.007	1.2
Mn (ppm)	0.060	0.0011	0.2
As (ppm)	0.047	0.011	0.080

- Se determino como una medida de seguridad el cloro residual (ver Figura N°5.3.14) y se reporto valores muy bajos 0.02ppm, por lo que no existe problemas de emisión de cloro residual al medio ambiente. **Como referencia se menciona que el valor normado para agua potable no debe sobrepasar los 5 ppm de cloro residual.**
- Se concluye que el pH del efluente efectivamente tiene que estar a un $\text{pH} > 11$ el cual garantice 2 cosas: la primera es que la hidrolisis del Cloruro de Cianogeno (CNCl) se de con mayor facilidad formando iones cianato (CON-) que son degradados fácilmente y la segunda es que por un tema de seguridad, puesto que a $\text{pH} < 9$ forma gas cianhídrico (HCN (gas)) el cual es un elemento muy tóxico.
- De la evaluación económica realizada, se contempla un ahorro anual de **121,237US\$**, donde la implementación del sistema de dosificación en mina con el uso de cloro gas esta valorizado en una inversión inicial de equipos e infraestructura de alrededor de los **250,000US\$**, se observa que dicha inversión puede ser fácilmente financiada con el ahorro obtenido en aproximadamente dos años de operación.
- QUIMPAC S.A. propone abastecimiento de Cloruro Férrico al 40% en cisternas de 28TM, con una disminución del costo por tonelada del producto desde 996 US\$ (costo actual del producto en Hoover Drums nuevos) a 650 US\$/TM puesto en mina donde estimando un consumo de 60TM/año se lograría un **ahorro de alrededor de 80,000 US\$/año** solo en el uso del cloruro férrico en la U.M. LA ZANJA con lo que se podría invertir en un sistema de almacenamiento en tanques reduciendo el riesgo por derrames en la operación producto de la manipulación de los Hoover Drums.

RECOMENDACIONES

- Las investigaciones sobre Tratamiento de efluentes minero metalúrgicos con el uso de la cloración alcalina para la detoxificación de elementos contaminantes como el cianuro y el uso de agentes para la remoción de metales pesados en el Perú son escasas, por lo que las universidades y centros de investigación deberían empezar a mirar a este tipo de procesos como una alternativa para solucionar la problemática medioambiental en nuestro país, la cual conlleva a un incremento en los conflictos sociales originando pérdidas de inversiones en la industria minera y las diferentes sectores donde esta es influyente.
- Se recomienda la realización de un **pilotaje de 3 días** para ello sería necesarias las siguientes cantidades:

	Requerimiento/3días
Cl ₂ (99%)	4 TM
NaOH (99%) (*)	150 Kg
Cal (88%) (*)	155 Kg
FeCl ₃ (40%)	150 Kg
NaSH (70%)	60 Kg

(*) Se puede optar el uso de Soda o Cal como regulador de pH inicial

- La tendencia global de los sistemas de tratamiento de efluentes minero metalúrgicos apuntan a la búsqueda de diversos procesos que permitan consolidar el desarrollo sostenible en el planeta, por este motivo es importante plantear alternativas desde los centros académicos, basándose en un entorno determinado para controlar la contaminación causada por estos efluentes. Este trabajo es un punto de partida para buscar opciones que sean aplicables a la industria peruana, de tal manera que se pueda cubrir efectivamente la mayoría de industrias mineras y pueda ser una oportunidad para los proveedores locales como QUIMPAC S:A el desarrollar esta nueva tecnología de tratamiento de efluentes.

BLIBLIOGRAFÍA

- ARUNDEL, J. (2000). "Cyanide-containing effluents", en Sewage and Industrial Effluent Treatment, Vol. 2, USA, p. 60-69.
- LOTTERMOSER, B. (2003). "Cyanide destruction", en Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts, Vol. 1, USA, p. 240-260.
- KAVANAUGH, M. (2004). " Alkaline Chlorination of Cyanide Species in Water" , en Cyanide Formation and Fate in Complex Effluents and its Relation to Water Quality Criteria, Vol. 1, USA, p. 115-125.
- CUSHNIE, G. (1994). "Solubility of Metal Hydroxides as a function of pH", en Pollution Prevention and Control Technologies for Plating Operations, Vol. 1, USA , p. 300-348.
- NOYES, R. (1993). "Cyanides-Chemical Destruction Processes", en Handbook of Pollution Control Processes, Vol. 1 , USA, p. 300-310.
- WANG, Lawrence; HUNG, Yung-Tse; Lo Howard. (2004). "Cyanide Wastewater Treatment", en Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment, Vol. 2, USA, p. 258-270.
- EDEN, G.E.; WHEATLAND, A. B. (1950). "*Effect of temperature and presence of hypochlorite on the rate of hydrolysis of cyanogen chloride in alkaline solution*", en Journal of the Society of Chemical Industry, Vol. 69, LONDON, p. 166-169.
- EXETER, Edmund Bishop; WRIGHT, David Timothy (1977). "Oxidation of Cyanides", en United States Patent, Vol. 19, USA, p. 1-8.
- FRANSON, Mary Ann. (1992). "Examen de la radiactividad de aguas potables y residuales", en Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Vol. 1, USA, p.500-550.
- CHHATWAL, G.R. (1997). Encyclopaedia of Environmental Waste Pollution Vol. 1, USA, p.200-250.
- TUNAY, Olcay; KABDASLI, Isik; ARSLAN-ALATON, Idil; OLMEZ-HANCI, Tugba, (2010). "Oxidation and reduction processes", en Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters, Vol. 1, Turquía, p. 115-125.
- GREAT BRITAIN, Dept. of the Environment (1969). Water pollution abstracts Vol. 22, Gran Bretaña, p.280-289.

- PARSONS, William A. (1965). "Chemical Oxidation", en Chemical treatment of sewage and industrial wastes, Vol. 1, USA, p. 34-40.
- FRESSENIUS, Wilhelm. (1989). "Treatment, and analysis of waste water", en Waste water technology, Vol. 1, Alemania, p.780-800.
- PICOT, André; Grenouillet, P. (1994). "Destruction of hazardous chemicals in the laboratory", en Safety in the Chemistry and Biochemistry Laboratory, Vol. 1, USA, p. 120-125.
- VARGUS, Elizabeth P. (2007). "Electrochemical treatment of dilute cyanide solutions containing complexes with copper, cadmium and zinc at carbonate felt electrodes ", en New Research on Electrochemistry, Vol. 1, USA, p. 63-68.
- SEN, D. (2003). "Environment and pollution air and water", en Reference Book on Chemical Engineering, Vol. 6, USA, p.260-270.

ANEXOS

ANEXO N° 01
NORMA DS 010-2010 MINAM

424114

NORMAS LEGALES

El Peruano
Lima, sábado 21 de agosto de 2010

la Ministra de Economía y Finanzas y por el Ministro de Transportes y Comunicaciones.

Regístrese, comuníquese y publíquese.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

JAVIER VELASQUEZ QUESQUÉN
Presidente del Consejo de Ministros

MERCEDES ARÁOZ FERNÁNDEZ
Ministra de Economía y Finanzas

ENRIQUE CORNEJO RAMÍREZ
Ministro de Transportes y Comunicaciones

533964-6

Autorizan viaje de funcionario de OSIPTEL a Colombia para participar en eventos organizados por el Centro de Excelencia de las Américas de la Unión Internacional de Telecomunicaciones

RESOLUCIÓN SUPREMA
N° 194-2010-PCM

Lima, 20 de agosto de 2010

Vista, la Carta N° 816-GG.RI/2010 del Gerente General del Consejo Directivo del Organismo Supervisor de la Inversión Privada en Telecomunicaciones - OSIPTEL; y,

CONSIDERANDO:

Que, por comunicación de fecha 27 de julio de 2010 la Asesora en Gestión y Desarrollo de Recursos Humanos del Centro de Excelencia para la Región Américas de la Oficina Regional de la Unión Internacional de Telecomunicaciones - UIT para las Américas ha invitado al Gerente General del Organismo Supervisor de la Inversión Privada en Telecomunicaciones - OSIPTEL a participar en la "I Reunión del Comité Estratégico y de Calidad del Centro de Excelencia de las Américas de la Unión Internacional de Telecomunicaciones - UIT", así como en el "IV Foro Internacional Futuro de las Tecnologías de la Información en Telecomunicación - TIC en la Región Américas", a llevarse a cabo en la ciudad de Bogotá, República de Colombia, del 30 de agosto al 3 de setiembre de 2010;

Que, los mencionados eventos son organizados por el Centro de Excelencia de las Américas de la Unión Internacional de Telecomunicaciones y cuentan con la colaboración de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas de Colombia;

Que, las citadas reuniones congregarán a los expertos de la región de los organismos reguladores de telecomunicaciones y de las instituciones que forman parte de la Red de Nodos del Centro de Excelencia de las Américas de la UIT;

Que, en atención al prestigio internacional del OSIPTEL, este organismo ha sido reconocido e incorporado a la Red de Nodos del Centro de Excelencia de las Américas, habiéndose firmado para ello, el 3 de octubre de 2008, el Acuerdo de Participación de dicha Red de Nodos entre el OSIPTEL y la UIT;

Que, en el marco de este Acuerdo, el OSIPTEL y la UIT realizan actividades conjuntas con la finalidad de fortalecer las capacidades de los funcionarios del OSIPTEL, siendo la línea de contar con un mecanismo regional que fortalezca la capacidad de generar conocimiento y experiencia para el talento humano de más alto nivel de la Región Américas y contribuir a su capacitación y desarrollo;

Que, en el IV Foro Internacional Futuro de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) en la Región Américas se tratarán importantes temas del sector, tales como la participación empresarial necesaria para el aporte de las TIC al desarrollo social, las redes de bajo costo en la inclusión digital, las aplicaciones TIC en las Américas, la regulación de aplicaciones, contenidos y televisión digital;

Que, en este sentido, la participación en estos eventos permitirá obtener recursos y generar la posibilidad de capacitación a los funcionarios del OSIPTEL en políticas de telecomunicaciones, gestión o gerencia de telecomunicaciones, nuevas tecnologías, servicios de telecomunicaciones y regulación de las telecomunicaciones;

Que, el señor Alejandro Gustavo Jiménez Morales además de ser el Gerente General del OSIPTEL es responsable de las coordinaciones con el Centro de Excelencia de las Américas de la UIT, por lo cual su participación permitirá un adecuado intercambio de experiencias e información sobre temas muy importantes para la regulación de los servicios públicos de telecomunicaciones y las políticas de capacitación y fortalecimiento de las capacidades de los recursos humanos del sector;

Que, la UIT asumirá los costos del pasaje aéreo del citado funcionario, correspondiendo asumir al OSIPTEL, con cargo a su presupuesto, los gastos por concepto de viáticos y tarifa única por uso de aeropuerto;

De conformidad con lo establecido por la Ley N° 27619, Ley que regula la autorización de viajes al exterior de funcionarios y servidores públicos del Poder Ejecutivo; su Reglamento, aprobado mediante Decreto Supremo N° 047-2002-PCM; la Ley N° 29289, la Ley N° 29465, Ley de Presupuesto del Sector Público para el Año Fiscal 2010; y el Reglamento de Organización y Funciones de la Presidencia del Consejo de Ministros, aprobado por el Decreto Supremo N° 063-2007-PCM; y,

Estando a lo acordado;

SE RESUELVE:

Artículo 1°.- Autorizar el viaje del señor Alejandro Gustavo Jiménez Morales, Gerente General del Organismo Supervisor de la Inversión Privada en Telecomunicaciones - OSIPTEL, a la ciudad de Bogotá, República de Colombia, del 29 de agosto al 4 de setiembre de 2010, para los fines expuestos en la parte considerativa de la presente resolución.

Artículo 2°.- Los gastos que irrogue el cumplimiento de la presente resolución se efectuarán con cargo al presupuesto del OSIPTEL, de acuerdo al siguiente detalle:

Tarifa Única por Uso de Aeropuerto	US\$	31,00
Viáticos	US\$	1 200,00

Artículo 3°.- Dentro de los quince (15) días calendario siguientes de efectuado el viaje, el referido funcionario deberá presentar a su institución un informe detallado describiendo las acciones realizadas, los resultados obtenidos y la rendición de cuentas por los viáticos entregados.

Artículo 4°.- La presente Resolución no otorga derecho a exoneración o liberación de impuestos aduaneros de ninguna clase o denominación.

Artículo 5°.- La presente Resolución Suprema será refrendada por el Presidente del Consejo de Ministros.

Regístrese, comuníquese y publíquese.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

JAVIER VELASQUEZ QUESQUÉN
Presidente del Consejo de Ministros

533964-7

AMBIENTE

Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas

DECRETO SUPREMO
N° 010-2010-MINAM

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA:



CONSIDERANDO:

Que, el artículo 3° de la Ley N° 28611, Ley General del Ambiente, dispone que el Estado, a través de sus entidades y órganos correspondientes, diseña y aplica, las políticas, normas, instrumentos, incentivos y sanciones que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha ley;

Que, el artículo 32° de la Ley N° 28611 modificado por el Decreto Legislativo N° 1055, establece que la determinación del Límite Máximo Permissible - LMP, corresponde al Ministerio del Ambiente y su cumplimiento es exigible legalmente por éste y los organismos que conforman el Sistema Nacional de Gestión Ambiental;

Que, el numeral 33.4 del artículo 33° de la Ley N° 28611 en mención dispone que, en el proceso de revisión de los parámetros de contaminación ambiental, con la finalidad de determinar nuevos niveles de calidad, se aplica el principio de la gradualidad, permitiendo ajustes progresivos a dichos niveles para las actividades en curso;

Que, el literal d) del artículo 7° del Decreto Legislativo N° 1013, Ley de Creación, Organización y Funciones del Ministerio del Ambiente - MINAM, modificado por el Decreto Legislativo N° 1039, establece como función específica de dicho Ministerio elaborar los ECA y LMP, de acuerdo con los planes respectivos. Deben contar con la opinión del sector correspondiente, debiendo ser aprobados mediante Decreto Supremo;

Que, mediante Resolución Ministerial N° 011-96-EM-VMM, se aprobaron los niveles máximos permisibles para efluentes líquidos minero-metalúrgicos;

Que, el conocimiento actual de las condiciones de biodisponibilidad y biotoxicidad de los elementos que contiene los efluentes líquidos descargados al ambiente por acción antrópica y la forma en la que éstos pueden afectar los ecosistemas y la salud humana, concluyen que es necesario que los LMP se actualicen para las Actividades Minero-Metalúrgicas, a efecto que cumplan con los objetivos de protección ambiental;

Que, el Ministerio de Energía y Minas ha remitido una propuesta de actualización de LMP para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas, la misma que fue publicada para consulta y discusión pública en el Diario Oficial El Peruano habiéndose recibido comentarios y observaciones que han sido debidamente meritados;

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8 del artículo 118° de la Constitución Política del Perú, y el numeral 3 del artículo 11° de la Ley N° 29158, Ley Orgánica del Poder Ejecutivo;

DECRETA:

Artículo 1°.- Objeto

Aprobar los Límites Máximos Permisibles - LMP, para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas de acuerdo a los valores que se indica en el Anexo 01 que forma parte integrante del presente Decreto Supremo.

Artículo 2°.- Ámbito de Aplicación

El presente Decreto Supremo es aplicable a todas las actividades minero-metalúrgicas que se desarrollen dentro del territorio nacional.

Artículo 3°.- Definiciones

Para la aplicación del presente Decreto Supremo se utilizarán los siguientes términos y definiciones:

3.1 **Autoridad Competente.**- Autoridad que ejerce las funciones de evaluación y aprobación de los instrumentos de gestión ambiental de la actividad minero-metalúrgica. En el caso de la gran y mediana minería dicha Autoridad Competente es el Ministerio de Energía y Minas, mientras que para la pequeña minería y minería artesanal son los Gobiernos Regionales.

3.2 **Efluente Líquido de Actividades Minero - Metalúrgicas.**- Es cualquier flujo regular o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores, que proviene de:

a) Cualquier labor, excavación o movimiento de tierras efectuado en el terreno cuyo propósito es el

desarrollo de actividades mineras o actividades conexas, incluyendo exploración, explotación, beneficio, transporte y cierre de minas, así como campamentos, sistemas de abastecimiento de agua o energía, talleres, almacenes, vías de acceso de uso industrial (excepto de uso público), y otros;

b) Cualquier planta de procesamiento de minerales, incluyendo procesos de trituración, molienda, flotación, separación gravimétrica, separación magnética, amalgamación, reducción, tostación, sinterización, fundición, refinación, lixiviación, extracción por solventes, electrodeposición y otros;

c) Cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales asociado con actividades mineras o conexas, incluyendo plantas de tratamiento de efluentes mineros, efluentes industriales y efluentes domésticos;

d) Cualquier depósito de residuos mineros, incluyendo depósitos de relaves, desmontes, escorias y otros;

e) Cualquier infraestructura auxiliar relacionada con el desarrollo de actividades mineras; y,

f) Cualquier combinación de los antes mencionados.

3.3 **Ente Fiscalizador.**- Autoridad que ejerce las funciones de fiscalización y sanción de la actividad minera-metalúrgica; para la gran y mediana minería será el Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería - OSINERGMIN, hasta que el Organismo de Evaluación y Fiscalización del Ambiente - OEFA asuma dichas funciones, y para la pequeña minería y minería artesanal de los Gobiernos Regionales.

3.4 **Límite Máximo Permissible (LMP).**- Medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan al efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas, y que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por el Ministerio del Ambiente y los organismos que conforman el sistema de gestión ambiental.

3.5 **Límite en cualquier momento.**- Valor del parámetro que no debe ser excedido en ningún momento. Para la aplicación de sanciones por incumplimiento del límite en cualquier momento, éste deberá ser verificado por el fiscalizador o la Autoridad Competente mediante un monitoreo realizado de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes.

3.6 **Límite promedio anual.**- Valor del parámetro que no debe ser excedido por el promedio aritmético de todos los resultados de los monitoreos realizados durante los últimos doce meses previos a la fecha de referencia, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes y el Programa de Monitoreo.

3.7 **Monitoreo de Efluentes Líquidos.**- Evaluación sistemática y periódica de la calidad de un efluente en un Punto de Control determinado, mediante la medición de parámetros de campo, toma de muestras y análisis de las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas de las mismas, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes.

3.8 **Parámetro.**- Cualquier elemento, sustancia o propiedad física, química o biológica del efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas que define su calidad y que se encuentra regulado por el presente Decreto Supremo.

3.9 **Punto de Control de Efluentes Líquidos.**- Ubicación aprobada por la Autoridad Competente en la cual es obligatorio el cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles.

3.10 **Programa de Monitoreo.**- Documento de cumplimiento obligatorio por el titular minero, contiene la ubicación de los puntos de control de efluentes y cuerpo receptor, los parámetros y frecuencias de monitoreo de cada punto para un determinado centro de actividades minero - metalúrgicas.

Es aprobado por la Autoridad Competente como parte de la Certificación Ambiental y puede ser modificado por ésta de oficio o a pedido de parte, a efectos de eliminar, agregar o modificar puntos de control del efluente y cuerpo

Minas aprobará los Términos de Referencia conforme a los cuales deba elaborarse el Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, así como el procedimiento de evaluación de dichos planes.

Tercera.- En el plazo de dos (02) años contados a partir de la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, el Ministerio del Ambiente en coordinación con el Ministerio de Energía y Minas evaluará la necesidad de establecer nuevos LMP para los siguientes parámetros:

- Nitrógeno amoniacal
- Nitrógeno como nitratos
- Demanda Química de Oxígeno
- Aluminio
- Antimonio
- Manganeso
- Molibdeno
- Níquel
- Fehol
- Radio 226
- Selenio
- Sulfatos

Para tal efecto, el Ministerio de Energía y Minas dispondrá la modificación de los Programas de Monitoreo de las actividades mineras en curso de modo que se incluyan los parámetros aquí mencionados.

DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA TRANSITORIA

Única.- Hasta la aprobación del Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos se aplicará supletoriamente, el Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua, aprobado por Resolución Directoral N° 004-94-EM/DGAA.

DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA DEROGATORIA

Única.- Deróguese la Resolución Ministerial N° 011-96-EM/MM, salvo los artículos 7°, 9°, 10°, 11° y 12°, así como los Anexos 03, 04, 05 y 06, los cuales mantienen su vigencia hasta la aprobación y entrada en vigencia del Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los veinte días del mes de agosto del año dos mil diez.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

ANTONIO JOSÉ BRACK EGG
Ministro del Ambiente

PEDRO SÁNCHEZ GAMARRA
Ministro de Energía y Minas

ANEXO 01

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA LA DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE ACTIVIDADES MINERO - METALÚRGICAS

Parámetro	Unidad	Limite en cualquier momento	Limite 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

533964-1

COMERCIO EXTERIOR Y TURISMO

Autorizan viaje de representante de PROMPERÚ a la República Popular China para participar en la Feria "Asia Fruit Logística 2010"

RESOLUCIÓN SUPREMA N° 103-2010-MINCETUR

Lima, 20 de agosto de 2010

Visto el Oficio N° 301-2010-PROMPERU/SG, de la Secretaría General de la Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo - PROMPERÚ.

CONSIDERANDO:

Que, la Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo - PROMPERÚ, es un organismo público técnico especializado adscrito al Ministerio de Comercio Exterior y Turismo, competente para proponer y ejecutar los planes y estrategias de promoción de bienes y servicios exportables, así como de turismo interno y receptivo, promoviendo y difundiendo la imagen del Perú en materia turística y de exportaciones;

Que, PROMPERÚ, conjuntamente con cuatro empresas agroexportadoras y cinco gremios exportadores nacionales, han programado su participación en la Feria "ASIA FRUIT LOGISTICA 2010", organizado por la empresa Messe Berlin GMBH, a realizarse en la ciudad de Hong Kong, República Popular China, del 8 al 10 de setiembre del 2010, con el objetivo de promover las exportaciones de frutas y hortalizas frescas en el mercado asiático, a fin de consolidar nuestra presencia como país abastecedor de frutas y hortalizas de calidad;

Que, la participación de PROMPERÚ en este evento permitirá evaluar la participación de las empresas peruanas exportadoras en dicho mercado, así como conocer los aspectos de la cadena de comercialización y distribución de frutas y hortalizas entre las ciudades chinas de Hong Kong y Guangzhou;

Que, la Secretaría General de PROMPERÚ ha solicitado que se autorice el viaje del señor Víctor Germán Sarabia Molina, quien presta servicios en dicha entidad, para que en representación de PROMPERÚ, participe en la referida feria, realizando acciones de promoción de las exportaciones de importancia para el país y coordinando cuanto se refiere a la instalación del stand peruano;

Que, la Ley N° 29465, Ley de Presupuesto del Sector Público para el Año Fiscal 2010, prohíbe los viajes al exterior con cargo a recursos públicos, salvo los casos excepcionales que la misma Ley señala, entre ellos, los viajes que se efectúen en el marco de las acciones de promoción de importancia para el Perú, los que deben realizarse en categoría económica y ser autorizados por Resolución Suprema;

De conformidad con el Decreto de Urgencia N° 001-2010, la Ley N° 27790, de Organización y Funciones del

ESTANDARES DE CALIDAD AMBIENTAL - AGUAS
(D.S. 261-69-AP, mod. por D.S. 007-83-SA y D.S. 003-2003-SA)

USOS

- I. Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección.
- II. Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración, aprobados por el Ministerio de Salud.
- III. Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales.
- IV. Aguas de zonas recreativas de contacto primario (baños y similares).
- V. Aguas de zonas de pesca de mariscos bivalvos.
- VI. Aguas de zonas de preservación de fauna acuática y pesca recreativa o comercial.

Parámetro	Unidad	I	II	III	IV	V	VI
Coliformes totales	NMP/100 mL ⁽¹⁾	8,8	20 000	5 000	5 000	1 000	20 000
Coliformes fecales	NMP/100 mL ⁽¹⁾	0	4 000	1 000	1 000	200	4 000
DBO ₅ ⁽²⁾	mg/L	5	5	15	10	10	10
Oxígeno disuelto ⁽³⁾	mg/L	3	3	3	3	5	4
Selenio total ⁽⁴⁾	mg/L	0,01	0,01	0,05		0,005	0,01
Mercurio total ⁽⁴⁾	mg/L	0,002	0,002	0,01		0,0001	0,0002
PCB	mg/L	0,001	0,001	⁽⁵⁾		0,002	0,002
Esteres Ftalatos ⁽⁶⁾	mg/L	0,0003	0,0003	0,0003		0,0003	0,0003
Cadmio total ⁽⁴⁾	mg/L	0,01	0,01	0,05		0,0002	0,004
Cromo total ⁽⁴⁾	mg/L	0,05	0,05	1		0,05	0,05
Niquel total ⁽⁴⁾	mg/L	0,002	0,002	⁽⁵⁾		0,002	⁽⁷⁾
Cobre total ⁽⁴⁾	mg/L	1	1	0,5		0,01	⁽⁸⁾
Plomo total ⁽⁴⁾	mg/L	0,05	0,05	0,1		0,01	0,03
Zinc total ⁽⁴⁾	mg/L	5	5	25		0,02	⁽⁷⁾
Cianuro WAD ⁽⁹⁾	mg/L	0,08	0,08	0,1			
Cianuro Libre	mg/L					0,022	0,022
Fenoles	mg/L	0,0005	0,001	⁽⁵⁾		0,001	0,1
Sulfuros	mg/L	0,001	0,002	⁽⁵⁾		0,002	0,002
Arsénico total	mg/L	0,1	0,1	0,2		0,01	0,05
Nitrógeno nítrico ⁽¹⁰⁾	mg/L	0,01	0,01	0,1			
MEH ⁽¹¹⁾	mg/L	1,5	1,5	0,5	0,2		
SAAM ⁽¹²⁾	mg/L	0,5	0,5	1	0,5		
CAE ⁽¹³⁾	mg/L	1,5	1,5	5,0	5,0		
CCE ⁽¹⁴⁾	mg/L	0,3	0,3	1,0	1,0		

(1) Número máximo probable en 100 mL de muestra. Valor máximo en 80% de 5 o más muestras.

(2) Demanda bioquímica de oxígeno. Prueba a 5 días y a 20 °C.

(3) Valores mínimos.

(4) Aunque la norma no lo especifica, se asume que se refiere al metal total.

(5) Valores a ser determinados. En caso de sospecharse su presencia se aplicará los valores de la columna V provisionalmente.

(6) Aparentemente se trata de un error de tipeo en la norma, ya que no existe ninguna sustancia con este nombre. Se presume que se podría referir a Esteres Ftalatos.

(7) Valor LC₅₀ en pruebas de 96 horas, multiplicado por 0.02

(8) Valor LC₅₀ en pruebas de 96 horas, multiplicado por 0.1

(9) Cianuro disociable en ácido débil

(10) Como mg/L de nitrógeno

(11) Material Extractable en Hexano (principalmente grasas).

(12) Sustancias Activas en Azul de Metileno (principalmente detergentes)

(13) Extracto de columna de carbón activado por alcohol (según el método de flujo lento).

(14) Extracto de columna de carbón activado por cloroformo (según el método de flujo lento).