



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

## **Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra**

**“ANÁLISIS DE MÉTODOS DE DETOXIFICACIÓN DE EFLUENTES  
CIANURADOS”**

### **PROYECTO DE GRADO**

Previo a la obtención del Título de:

### **INGENIERO DE MINAS**

Presentado por:

**DANIELA MARYESA ACUÑA VITERI**

**KAREM MARIANA RAMOS CHACHA**

**GUAYAQUIL – ECUADOR  
2017**

## **DEDICATORIA**

El presente proyecto lo dedicamos a Dios, por permitirnos llegar a este momento tan especial en nuestras vidas.

A nuestros padres, por todo el apoyo durante el trayecto de nuestra vida estudiantil permitiéndonos así culminar nuestra carrera profesional.

A nuestros amigos, por aquellos momentos especiales compartidos en la universidad y salidas de campo.

Daniela Acuña Viteri

Karem Ramos Chacha

## **AGRADECIMIENTO**

Nuestros más sinceros agradecimientos a los profesores de la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, por los conocimientos impartidos y por ser una excelente guía en nuestra formación académica.

Daniela Acuña Viteri

Karem Ramos Chacha

## **TRIBUNAL DE GRADUACIÓN**

---

Eduardo Luis Recalde Chiluza, PhD.  
DIRECTOR DE MATERIA INTEGRADORA

---

Juan Carlos Pindo Macas, Ing.  
MIEMBRO EVALUADOR

---

Paúl César Carrión Mero, PhD.  
MIEMBRO EVALUADOR

## **DECLARACIÓN EXPRESA**

"La responsabilidad y la autoría del contenido de este Trabajo de Titulación, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma, a la Escuela Superior Politécnica del Litoral"

(Reglamento de Exámenes y Títulos Profesionales de la ESPOL)

---

Daniela Maryesa Acuña Viteri

---

Karem Mariana Ramos Chacha

## RESUMEN

La descarga de efluentes con alto contenido de cianuro y metales pesados procedentes de plantas de tratamiento de minerales, ha provocado durante muchos años la contaminación de suelos y ríos. Con el objetivo de reducir la concentración de estos contaminantes a valores límites permitidos especificados en el TULSMA, se han desarrollado métodos de detoxificación de efluentes cianurados.

En el presente proyecto se analizan dos métodos para la detoxificación de efluentes cianurados: ácido de Caro y peróxido de hidrógeno. En el caso del ácido de Caro se realizan pruebas experimentales, tomando como muestra el efluente cianurado con  $1 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$ , con diferentes relaciones para la formación de ácido de Caro con un tiempo de residencia de 5 min. En la prueba A se logra reducir la concentración de  $\text{CN}^-$  en un 86%, en la prueba B en un 95% y en la prueba C en un 97%. Para el peróxido de hidrógeno, se realizan pruebas experimentales del mismo efluente cianurado. En la primera prueba, se reduce la concentración en un 99%. En la segunda prueba utilizando  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  como catalizador, se logra reducir la concentración de  $\text{CN}^-$  en un 53%.

Se analiza la concentración de metales pesados en la línea base detectando concentraciones de Fe y Cu superiores a los límites máximos permitidos por el TULSMA para descargas a cuerpo de agua, y concentraciones de Ni, Zn y Mn por debajo de los límites máximos permitidos.

Utilizando ácido de Caro se logra reducir la concentración de Fe y Cu en todas las pruebas, manteniendo estas concentraciones por debajo de los límites permitidos. Con el peróxido de hidrógeno, se reduce la concentración de Cu a valores por debajo de los límites máximos permitidos por el TULSMA; no sucediendo lo mismo con el Fe, el cual no alcanza los límites requeridos.

**PALABRAS CLAVES:** Cianuro – Ácido de Caro – Peróxido de hidrógeno – metales pesados - TULSMA

## INDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN .....	iii
DECLARACIÓN EXPRESA .....	iv
RESUMEN .....	v
CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Planteamiento del problema y justificación .....	3
1.2. Hipótesis .....	4
1.3. Alcance .....	4
1.4. Objetivos .....	5
1.4.1. Objetivo General .....	5
1.4.2. Objetivos Específicos .....	5
CAPÍTULO 2 .....	7
ESTADO DEL ARTE .....	7
2.1. Generalidades del cianuro en soluciones .....	8
2.2. Métodos para la degradación de cianuro en soluciones .....	10
2.2.1. Degradación natural .....	10

2.2.2. Recuperación de cianuro – Proceso AVR .....	11
2.2.3. Precipitación.....	12
2.2.4. Oxidación química.....	13
2.2.5. Biodegradación .....	16
2.2.6. Carbón activado .....	16
2.3. Uso de peróxido de hidrógeno.....	17
2.4. Uso del ácido de Caro .....	22
2.5. Coagulación y floculación .....	23
CAPÍTULO 3.....	25
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Metodología y estructura de la investigación .....	26
3.2. Preparación de muestras.....	27
3.2.1. Clarificación del efluente .....	27
3.2.2. Caracterización del efluente .....	28
3.2.3. Control del pH .....	29
3.2.4. Parámetros a considerar .....	30
3.3. Métodos de detoxificación .....	30
3.3.1. Tratamiento con ácido de Caro .....	30
3.3.2. Tratamiento con peróxido de hidrógeno .....	35
3.4. Metodología y estructura de la investigación .....	37
3.4.1. Equipos .....	39
3.4.2. Reactivos.....	43
CAPÍTULO 4.....	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45

4.1. Cianuro libre .....	46
4.1.1. Tratamiento con ácido de Caro .....	46
4.1.2. Tratamiento con peróxido de hidrógeno .....	48
4.2. Metales pesados.....	55
4.2.1. Tratamiento con ácido de Caro .....	56
4.2.2. Tratamiento con peróxido de hidrógeno .....	59
4.3. Comparación de métodos de tratamiento .....	61
CAPÍTULO 5.....	67
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	67
5.1. Conclusiones .....	68
5.2. Recomendaciones .....	70
ANEXOS .....	76

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Formas de cianuro presente en soluciones acuosas.....	6
<b>Figura 3.1</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental a desarrollar.	16
<b>Figura 3.2</b> Filtro clarificador de arena y grava.....	17
<b>Figura 3.3</b> Muestra de agua a) antes de la clarificación; b) después de la clarificación.....	17
<b>Figura 3.4</b> Formación de cianuro de hidrógeno y cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH.....	18
<b>Figura 3.5</b> Sistema de generación y aplicación del ácido de caro a escala laboratorio.....	21
<b>Figura 3.6</b> Agitador magnético THERMOLYNE - SP131325.....	25
<b>Figura 3.7</b> Multiparamétrica HACH – HQ 40d.....	25
<b>Figura 3.8</b> Bomba de inyección de aire AIR-PUMP SC-7500.....	26
<b>Figura 3.9</b> Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 603.....	26
<b>Figura 4.1</b> Aplicación del método de tratamiento con ácido de caro.....	29
<b>Figura 4.2</b> Resultados del tratamiento con ácido de caro de acuerdo a la relación de sus componentes.....	30
<b>Figura 4.3</b> Aplicación del tratamiento con peróxido de hidrógeno.....	31
<b>Figura 4.4</b> Degradación de CN en la Prueba 1.....	32
<b>Figura 4.5</b> Degradación de cianuro en el tiempo para la Prueba 2.....	33
<b>Figura 4.6</b> Resultados del tratamiento con ácido de Caro en comparación con la línea base y el límite permisible establecido por el TULSMA.....	37
<b>Figura 4.7</b> Concentración de metales pesados en pruebas con Peróxido de Hidrógeno.....	38

<b>Figura 4.8</b> Comparación entre el tratamiento de ácido de Caro y peróxido de hidrógeno para distintos periodos de tiempo.....	39
<b>Figura 4.9</b> Comparación entre el tratamiento de ácido de Caro y peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de metales.....	40
<b>Figura 4.10</b> Muestra del efluente luego de ser agregado el coagulante y floculante a) ácido de caro; b) peróxido de hidrógeno.....	41

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla I</b> Coagulantes y floculantes utilizados en la industria.....	14
<b>Tabla II</b> Reactivos para la formación de ácido de Caro.....	21
<b>Tabla III</b> Límite máximo permisible para los metales a evaluar.....	24
<b>Tabla IV</b> Materiales y Reactivos a utilizar para determinar cianuro libre en efluentes.....	27
<b>Tabla V</b> Concentraciones de cianuro resultantes.....	29
<b>Tabla VI</b> Concentraciones de cianuro resultantes de la Prueba 1.....	31
<b>Tabla VII</b> Concentraciones de cianuro resultantes de la Prueba 2.....	33
<b>Tabla VIII</b> Concentraciones de cianuro libre resultado de las pruebas de laboratorio.....	34
<b>Tabla IX</b> Comparación entre el límite permisible y el límite de detección del equipo.....	35
<b>Tabla X</b> Concentraciones de los metales en la solución inicial y en la solución tratada en las dos pruebas realizadas.....	36
<b>Tabla XI</b> Concentraciones de metales pesados resultado de las pruebas de laboratorio.....	38

## ABREVIATURAS

TULSMA	Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Medio Ambiente
pH	Potencial de hidrógeno
AC	Ácido de Caro

## SIMBOLOGÍA

°C	Grados centígrados
HCN	Gas cianhídrico o cianuro de hidrógeno
CN <sup>-</sup>	Cianuro
Cu	Cobre
Ni	Níquel
Mn	Manganeso
Cr	Cromo
Zn	Zinc
Pb	Plomo
Cd	Cadmio
Cianuros WAD	Cyanide Weak Acid Disociable
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrógeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
Pa	Pascales
ppm	Partes por millón
mg	miligramos
gr	gramos
min	minutos
h	horas
L	Litros
mL	Mililitros

NaOH	Hidróxido de Sodio
NaCN	Cianuro de Sodio
CNO <sup>-</sup>	Cianato
SNO <sup>-</sup>	Tiocianato

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

Durante mucho tiempo, el cianuro ha sido utilizado como agente lixivante para la recuperación de oro y plata del mineral que lo contiene. Debido a sus propiedades químicas, es uno de los pocos reactivos capaces de disolver al oro y plata en soluciones acuosas alcalinas, siendo de relevante importancia su uso en la industria minera ya que utiliza una cantidad significativa de cianuro, siendo aproximadamente un 20% de la producción total (Logsdon, Hagelstein, & Terry Mudder, 2001). Sin embargo, los subproductos, resultado del proceso de cianuración resultan ser soluciones acuosas altamente tóxicas con altos contenidos de cianuro libre y cianuro formando complejos con metales, además de generar la liberación de gases letales como el gas cianhídrico (HCN) a pH menores a 11.

Las empresas mineras generan gran cantidad de desechos sólidos y líquidos, los cuales muchas veces son descargados directamente a los ríos, ocasionando una fuerte contaminación de los mismos, provocando riesgos para la salud de los seres vivos y un gran impacto para el medio ambiente. Es por esto que se han implementado en Ecuador, reglamentos como el TULSMA (Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente), que regulan la concentración de cianuro libre, metales pesados y otros componentes en los efluentes.

Actualmente se emplean varios métodos de oxidación química, degradación natural, precipitación y biodegradación para la destrucción o recuperación de

cianuro de aguas residuales procedentes de plantas de tratamiento de minerales, antes de que estas sean descargadas a los cuerpos de agua obteniéndose grandes resultados con estos procesos. Los métodos químicos utilizan compuestos que actúan como agentes oxidantes del cianuro, logrando que se degrade a formas menos tóxicas como el cianato.

Muchas veces con estos métodos no se logra alcanzar los límites permisibles requeridos para la descarga, siendo necesario investigar otras alternativas de tratamiento. El siguiente proyecto pretende investigar el uso de ácido de Caro y peróxido de hidrógeno para eliminar cianuro y metales pesados de los efluentes, realizando pruebas en cada método manteniendo las mismas condiciones de trabajo verificando con cual se obtienen resultados cuantificables y que se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos para descargas de efluentes a cuerpos de agua dulce especificados en el TULSMA (Libro VI Anexo 1).

### **1.1. Planteamiento del problema y justificación**

La descarga de efluentes residuales con alto contenido tóxico, generalmente cianuro libre y metales pesados en solución, procedentes de plantas de tratamiento de minerales; ha provocado durante muchos años la contaminación de suelos y ríos, afectando de igual manera la salud de los seres vivos. En base a esto, se ha generado la necesidad de desarrollar

métodos de detoxificación capaces de reducir la concentración de estos contaminantes, para que cumplan con los valores límites máximos permitidos para descargas de efluentes a cuerpos de agua dulce especificados en el TULSMA (Libro VI Anexo 1), antes de ser descargados a cuerpos de agua o ser reutilizados.

## **1.2. Hipótesis**

Una correcta dosificación de los reactivos utilizados en los tratamientos con ácido de Caro y peróxido de hidrógeno en un intervalo de tiempo determinado, permite reducir la concentración de cianuro y metales pesados en efluentes obteniendo valores inferiores a los límites máximos permitidos para descargas a cuerpos de agua dulce especificados en el TULSMA.

## **1.3. Alcance**

El presente proyecto pretende analizar dos tratamientos de detoxificación de efluentes cianurados: utilizando ácido de Caro y peróxido de hidrógeno; desarrollándolos a escala laboratorio para medir el grado de destrucción del cianuro y reducción metales pesados en un tiempo determinado, realizando pruebas experimentales, variando la dosificación de los reactivos involucrados. Para ello se determina la concentración de  $\text{CN}^-$ , Fe, Cu, Ni, Mn,

Cr, Zn, Pb y Cd tanto en la línea base como luego de la aplicación de los tratamientos, además de comparar los resultados obtenidos en cada método.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo General**

Comparar el uso de ácido de Caro y peróxido de hidrógeno como métodos de tratamiento para la detoxificación de efluentes mineros, mediante pruebas de laboratorio con el fin de convertir el cianuro libre en cianato y reducir la concentración de metales pesados.

### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar la línea base del proyecto mediante el análisis del efluente resultante del proceso de cianuración en una planta de beneficio típica de la zona de Ponce Enríquez.
- Realizar pruebas de laboratorio tanto para el tratamiento con ácido de Caro y peróxido de hidrógeno, con el objetivo de encontrar las proporciones adecuadas en ambos tratamientos logrando reducir la concentración de cianuro a 0.1 ppm y el contenido de metales pesados como se indica en el TULSMA libro VI Anexo 1 tabla 12.

- Analizar los resultados obtenidos para determinar las condiciones específicas en las que actúa adecuadamente el tratamiento con ácido de Caro y a su vez el tratamiento con peróxido de hidrógeno.

## **CAPÍTULO 2**

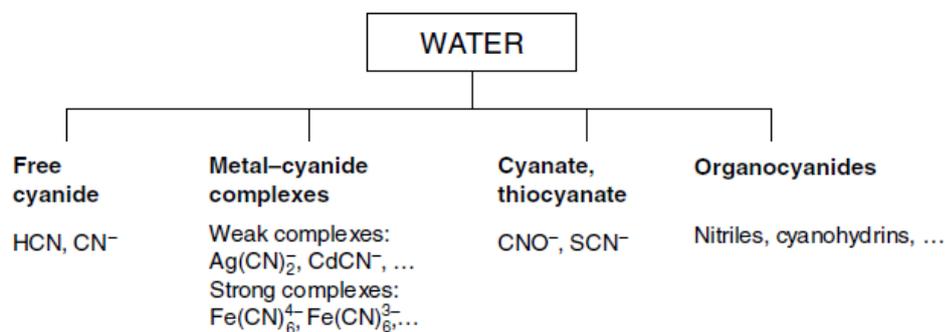
### **ESTADO DEL ARTE**

## **2.1. Generalidades del cianuro en soluciones**

El término “cianuro” hace referencia a la familia de compuestos químicos caracterizados por presentar en su estructura un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace covalente triple. Este compuesto es capaz de formar compuestos estables con casi cualquier metal pesado en bajas concentraciones por su elevada capacidad complejante. (Gómez, 2012)

El cianuro tiene muchos usos en la industria especialmente en minería ya que se aprovecha su capacidad de enlazarse con ciertos metales para de esta manera extraerlos, aunque también es muy usado en la elaboración de productos muy variados como vitaminas, nylon, plexiglás, pinturas, cosméticos, entre otros. Su uso debe ser moderado ya que es un compuesto altamente tóxico por lo que debe manejarse con precaución para evitar daños en el medio ambiente. (Hugo Eduardo Castillo Viteri, 2013)

El cianuro se puede presentar en soluciones acuosas en cuatro formas como: cianuro libre, cianuro formando complejos, cianato y tiocianato, y otros compuestos órgano-cianuros tal como se muestra en la figura 2.1 (Ghosh, Dzombak, & Wong-Chong, 2006).



**Figura 2.1** Formas de cianuro presente en soluciones acuosas. (Ghosh et al., 2006)

Cuando se habla de cianuro libre, se refiere tanto al ion cianuro como al cianuro de hidrógeno que se forma en la solución; en cuanto a los complejos metálicos de cianuro, varían desde cianuros débilmente complejados o también llamados cianuros WAD (weak acid dissociable) como por ejemplo complejos de cobre, zinc, níquel, cadmio, plata, mercurio; y cianuros fuertemente complejados, como complejos de cobalto, platino, oro y hierro. El cianato y el tiocianato se forman a partir de la oxidación del cianuro libre, en el caso del tiocianato, en presencia de compuestos sulfurados. (Ghosh et al., 2006)

Los cianuros WAD (weak acid dissociable) pueden disociarse en soluciones en condiciones ligeramente ácidas (pH=4-6) y producir concentraciones ambientales significativas del cianuro libre ya que el ion cianuro está ligado débilmente al metal; por otra parte, los complejos fuertes de cianuro se

degradan más lentamente y son mucho más estables en condiciones acuosas que los cianuros WAD en condiciones ácidas fuertes ( $\text{pH} < 2$ ) y son relativamente menos tóxicos. La velocidad a la que estos complejos se disocian y liberan cianuro libre en la solución depende de varios factores como la concentración inicial del complejo cianuro, la temperatura, el pH de la solución y la intensidad de la luz. (Logsdon et al., 2001)

## **2.2. Métodos para la degradación de cianuro en soluciones**

Dada la necesidad de descargar los residuos líquidos procedentes de plantas de beneficio de minerales a cuerpos de agua sin que esto provoque contaminación alguna, se han desarrollado varios métodos los cuales son empleados para reducir las concentraciones de cianuro en soluciones a niveles asimilables para los seres vivos, estos métodos se pueden clasificar en:

### **2.2.1. Degradación natural**

La degradación natural se lleva a cabo en estanques de almacenamiento de relaves durante periodos prolongados. La degradación de cianuros se da a partir de una combinación de procesos de origen natural, químicos y biológicos incluyendo la volatilización, foto descomposición, oxidación química y microbiana, precipitación química e hidrólisis. De estos

mecanismos la volatilización se considera que es la más importante. La degradación natural está influenciada por variables tales como: especies de cianuro y su concentración en la solución, el pH, la temperatura, las bacterias presentes, la luz del sol, la aireación, entre otros.

Más de 90% del cianuro libre es removido de las soluciones por volatilización. La fotólisis también contribuye a la degradación de cianuro en estanques de almacenamiento. (Kuyucak & Akcil, 2013)

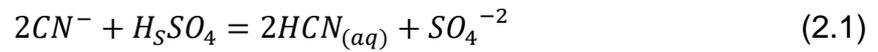
La degradación natural no produce un efluente de calidad ideal para la descarga, es por eso que este método se utiliza generalmente como un pre tratamiento antes del tratamiento químico.

### **2.2.2. Recuperación de cianuro – Proceso AVR**

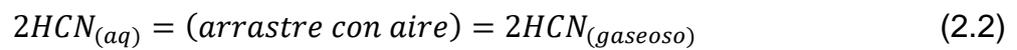
El proceso de Acidificación, Volatilización y Regeneración para la recuperación de cianuro disuelto en un efluente, consiste en provocar un descenso del pH de la solución utilizando ácido sulfúrico para formar ácido cianhídrico que en estado gaseoso es absorbido por una solución de hidróxido de sodio. Durante el proceso se asegura que en todo momento el pH de la solución esté en un rango alcalino. (Fernandez-Perez, 2007)

Las reacciones que tienen lugar son:

Acidificación



Volatilización



Regeneración



El cianuro de sodio formado según la reacción (2.3) puede ser recirculado al proceso de lixiviación y a la solución detoxificada se le añade cal para promover la precipitación de metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas realizadas, con este método es posible recuperar alrededor del 99% del cianuro de los efluentes. (Gonzalez, 2008)

### **2.2.3. Precipitación**

La precipitación de cianuros estables se puede obtener utilizando complejos como el sulfato ferroso en rango de pH entre 7,5 y 10,5. Esto reduce la concentración de cianuro libre y reduce los niveles de metales

pesados presentes, una vez que el pH de la solución decrece a menos de 4,5. Los cianuros de hierro pueden reaccionar con sustancias químicas presentes en la solución y producir precipitados sólidos con gran contenido de sales insolubles de cianuro eliminando así el cianuro de la solución. (Fernandez-Perez, 2007)

Este método de tratamiento es considerado uno de los más baratos sin embargo las soluciones resultantes de este tratamiento no pueden ser descargadas directamente a los cuerpos de agua necesitando de esta manera hacer uso de un tratamiento secundario.

#### **2.2.4. Oxidación química**

Existen varias técnicas de detoxificación por oxidación química la cuales se encargan principalmente de oxidar todas las formas de cianuro a cianato, entre las técnicas más usadas tenemos:

**Proceso INCO (dióxido de azufre y aire);** este proceso consiste en agregar a la solución anhídrido sulfuroso en presencia de aire como oxidante y cobre como catalizador. El proceso consiste en oxidar el cianuro a cianato y formar ácido sulfúrico el cual luego se neutraliza con hidróxido de calcio, logrando precipitar los metales como hidróxidos. (Delgado & Ortiz, 2009) Este método es muy útil para eliminar cianuro libre

y WAD, además la cinética del proceso es muy rápida y barato cuando el consumo de reactivos es bajo; caso contrario el proceso se torna caro.

**Cloración alcalina;** también conocida como oxidación por hipoclorito. Se llama así debido a que el reactivo usado para oxidar el cianuro libre y cianuro WAD es el ion hipoclorito en un medio alcalino. Desde siempre ha sido ampliamente utilizada como tratamiento de efluentes cianurados. El primer paso para destruir el cianuro utilizando hipoclorito o cloro en forma de gas consiste en oxidar el cianuro para formar un cloruro de cianógeno, elevando el pH este se hidroliza a cianato, luego este se hidroliza a amoníaco y carbonato siendo necesario el uso de cloro en exceso. En condiciones normales la cloración alcalina elimina toda forma de cianuro excepto los cianuros complejos de hierro y cobalto que son sumamente estables, siendo necesario hacer uso de otras alternativas para su eliminación. (Endara, 2007)

**Ácido de Caro;** es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes cianurados. Es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno, dando como resultado una solución capaz de degradar fácilmente los cianuros WAD y cianuros libres procedentes de efluentes de procesos de extracción de oro. (Gaviria & Meza, 2006)

**Ozono;** ha sido empleado con poca frecuencia como agente oxidante para detoxificar efluentes cianurados. Mezclando ozono con oxígeno inyectándolo en soluciones en forma de burbujas, logra crear fuertes condiciones oxidantes disociando complejos de cianuro incluso hasta los más estables, además posee una gran ventaja ya que es capaz de eliminar compuestos orgánicos presentes en la solución. Es necesario controlar bien el pH manteniéndolo en un rango no mayor a 11 durante el proceso ya que el hidróxido puede descomponer al ozono haciendo menos efectiva la oxidación. (Alvarez, 2005)

**Peróxido de hidrógeno;** es un elemento utilizado para eliminar cianuro libre y complejo, oxidándolo y formando complejos más estables. Este método es muy efectivo en soluciones alcalinas con pH mayor a 9 y presenta una gran ventaja ya que no introduce sustancias extrañas durante su aplicación. Existen dos procesos conocidos de detoxificación con peróxido de hidrógeno: el primer proceso es conocido como el proceso Kastone, el cual utiliza soluciones de peróxido de hidrógeno al 41% con pocos  $\text{mg L}^{-1}$  de formaldehído y cobre; mientras que el segundo proceso desarrollado por Degussa emplea soluciones de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en varias concentraciones. (Gaviria & Meza, 2006)

### **2.2.5. Biodegradación**

La biodegradación del cianuro es considerada como la base de los sistemas de tratamiento de efluentes residuales. Se han creado tanto sistemas activos como pasivos de tratamiento capaces de remover cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos. Las condiciones anaeróbicas son más útiles para la degradación de cianuro que las condiciones aeróbicas. Este proceso microbiano es capaz de oxidar complejos de cianuro metálicos, cianuros WAD y subproductos resultado de la oxidación de cianuro, (Fernandez-Perez, 2007). Este método tiene la ventaja de ser muy simple en su diseño además de ser un proceso muy fácil de controlar. Los reactivos a utilizar son baratos y capaces de tratar distintas formas de cianuro y sus subproductos.

### **2.2.6. Carbón activado**

Una partícula de carbón activado posee una estructura porosa que le otorga una buena capacidad de adsorción. Algunas operaciones mineras utilizan al carbón activado como adsorbente para recuperar metales y remover cianuro de soluciones acuosas identificándolo como un catalizador para la oxidación del ion cianuro a cianato. (Pes, De, & Guevara, 2008) El carbón activado es capaz de adsorber hasta 5 mg de cianuro por cada gramo de carbón activado, a partir de soluciones

alcalinas; con presencia de aireación, nitrógeno u oxígeno aumenta la velocidad de descomposición del cianuro además haciendo uso de algún catalizador, ya sea cobre, plata o níquel; su capacidad de adsorción de determinadas especies iónicas se incrementa a más de 25 mg de cianuro por cada gramo de carbón activado. (Hugo Eduardo Castillo Viteri, 2013)

### 2.3. Uso de peróxido de hidrógeno

Degussa Corporation desarrolló uno de los procesos más conocidos para la eliminación de cianuro de efluentes empleando soluciones de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en varias concentraciones. El peróxido de hidrógeno es considerado un fuerte agente oxidante ya que es capaz de degradar el cianuro libre y complejado, a cianato el cual es mucho menos tóxico, dándole ventaja frente a los otros métodos al no ser un compuesto contaminante, además no introduce nuevos iones al proceso que podrían interferir y complicar la interpretación del sistema, es un reactivo muy barato fácil de manipular y almacenar. Las reacciones que tienen lugar en el proceso son las siguientes:

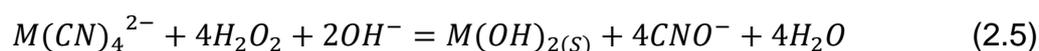
En el caso del cianuro libre:



La reacción (2.4) se considera óptima para un pH generalmente de 9.5 a 10.5, no siendo necesario un control exhaustivo de este parámetro debido a que el peróxido de hidrógeno solo presenta un leve carácter ácido.

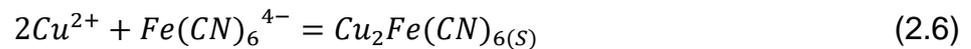
La velocidad con la que se oxida el cianuro depende del exceso de peróxido de hidrógeno, de la concentración de cianuro y la temperatura. La velocidad de la reacción puede mejorarse en presencia de un catalizador metálico, como el cobre, que posteriormente reacciona con el amoníaco para formar tetra-amino de cobre que es un compuesto no reactivo. (Ghosh et al., 2006). En ausencia del catalizador, las reacciones de oxidación se producen a una velocidad muy lenta.

En el caso de metales de cianuro débilmente complejados se tiene:



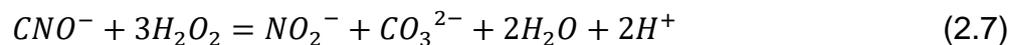
El peróxido de hidrógeno oxida a cianato, al cianuro libre y cianuro complejo como indica la ecuación (2.4) y (2.5). Los metales que quedan libres durante el proceso de oxidación se precipitan en forma de hidróxidos, (Alvarez, 2005). No ocurre lo mismo con los complejos estables del cianuro, aunque el cianuro de hierro puede precipitar en forma de sal doble según la reacción (2.6). Los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre presente en el residuo como  $Cu(CN)^{2-}$  o con el cobre que se añade

como catalizador para formar complejos bimetálicos insolubles. (Delgado & Ortiz, 2009)(Ghosh et al., 2006). Generalmente se añade sulfato de cobre como catalizador para producir una concentración de cobre del 10 a 20% de la concentración de cianuros WAD.

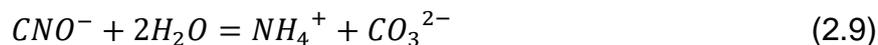


Un pH ideal para eliminar metales después de la destrucción del cianuro es de 9 a 9.4. Un pH por debajo de 9 es óptimo para precipitar cianuros de hierro, sin embargo, se considera de mayor prioridad eliminar metales a que eliminar el cianuro de hierro ya que este último es más estable y menos tóxico.

Un exceso de peróxido de hidrógeno durante el proceso favorece a la formación de iones carbonato y nitrito el cual puede derivar a nitrato.



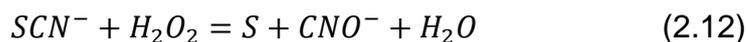
El cianato que se forma en el proceso, se hidroliza formando iones de amonio y carbonato. La reacción (2.9) es muy lenta en condiciones alcalinas.



Cualquier porción de peróxido de hidrógeno se descompone espontáneamente generando oxígeno y agua como indica la reacción (2.10).



En ocasiones, el peróxido de hidrógeno no solo es consumido por el cianuro si no que es consumido por otras sustancias presentes en el efluente tales como el azufre y sus compuestos, tiocianato u otros metales en bajo estado de oxidación. (Arevalo Sanchez, 2011)



La dosificación de peróxido de hidrógeno necesario para oxidar el cianuro, varía según la concentración de cianuros WAD y la presencia de otros compuestos oxidables en el agua no tratada. Este proceso oxida aproximadamente el 10% a 15% del tiocianato, siendo necesario aplicar otro tipo de tratamiento.

Durante el proceso de oxidación, la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla entre el oxidante y el efluente evitando de igual manera la acumulación de precipitados en el recipiente, la cinética de la reacción no se ve afectada por la agitación.

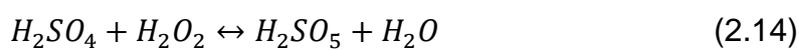
El uso teórico de peróxido de hidrógeno para la oxidación de cianuros es de 1.31 gr de  $H_2O_2$  por cada gramo de  $CN^-$  oxidado. (Terry I. Mudder, Michael M. Botz, M.S., & Adrian Smith, n.d.) Siguiendo esta relación, el proceso de oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno puede llegar a verse incompleto logrando solo neutralizar cerca del 90% del cianuro en un tiempo considerable. El tiempo de reacción puede verse disminuido incrementando el consumo de  $H_2O_2$  a 2-8 gr de  $H_2O_2$  por cada gramo de  $CN^-$  oxidado, pero esto significaría un aumento de los costos de la neutralización. (Carranza López & Zambrano Crespín, 2014)

El tiempo de reacción varía de acuerdo a la concentración inicial de cianuro, la dosificación de sulfato de cobre y peróxido de hidrógeno. Estos tiempos oscilan entre 30 min a 3 h. La velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la concentración de cobre, según estudios realizados, una cantidad de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  mejora la cinética del proceso. Este elemento es considerado un agente importante para la oxidación del cianuro ya que logra eliminar los complejos metálicos y algunos hidróxidos depositándolos como precipitados,

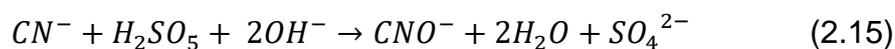
actuando como un limpiador para que sea posible la formación de carbonatos e iones amonio.

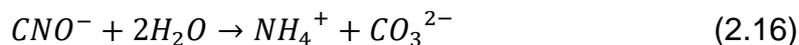
#### 2.4. Uso del ácido de Caro

El ácido peroximonosulfúrico o ácido de Caro es considerado un perácido de gran poder oxidante. El ácido peroximonosulfúrico se puede obtener al realizar la mezcla de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), cuya reacción se observa en la siguiente ecuación (Natalia, Claudio, & Roberto, n.d.):



El ácido de Caro, es un agente oxidante fuerte ( $E_0=1,85$  V), y su producción da como resultado una solución exotérmica, (Breuer, Jeffery, & Meakin, 2010). La acción del ácido de Caro sobre el cianuro libre produce el ion cianato. Esto a su vez se hidroliza espontáneamente a iones carbonato y amonio. La reacción debe ser realizada en medio básico para evitar la generación de ácido cianhídrico volátil (HCN), por lo general dicha característica básica se lo realiza mediante la adición de hidróxido de calcio o soda cáustica:





Los complejos metálicos moderadamente estables, tales como cobre, zinc y níquel, son oxidados, generando, además de carbonato y amonio, hidróxidos precipitados. Así, también se consigue la eliminación de los metales pesados del efluente. En el caso de complejos de hierro-cianuro, la eliminación se produce por precipitación de complejos insolubles con iones de metales de transición.

## **2.5. Coagulación y floculación**

Los sólidos son materiales suspendidos o disueltos en aguas tanto limpias como residuales. Los cuales pueden afectar negativamente la calidad del agua, debido a esto la determinación de sólidos es importante para el control de los procesos de tratamiento biológicos y físicos de aguas residuales, y también para el cumplimiento de las limitaciones que regulan su vertido.

Para la eliminación de este tipo de partículas es necesario procesos de coagulación y floculación, la coagulación desestabiliza las partículas en suspensión promoviendo la aglomeración de estas partículas, mientras que la floculación favorece el contacto entre estas partículas utilizando algún tipo de agitación. Un proceso posterior para la eliminación de estas partículas

aglomeradas es la filtración. A continuación, en la tabla I se enlista los coagulantes y floculantes más utilizados. (Yolanda & Cárdenas, 2000)

**Tabla I** Coagulantes y floculantes utilizados en la industria.

<b>Coagulantes</b>	<b>Floculantes</b>
Sulfato de aluminio	Polímeros
Sulfato ferroso	Sílice activada
Sulfato férrico	Almidón de maíz
Cloruro de aluminio	Celulosa

El sulfato de aluminio es uno de los coagulantes más utilizados, y para su aplicación es necesario un rango de pH de 6 a 8, produce pequeños flóculos, su uso se centra en tratamiento de aguas potables. Mientras que el sulfato férrico es más usado en aguas procedentes de industrias y posee un rango de pH de 4 a 11. Como floculantes naturales se suele usar almidón de maíz o celulosa, y como floculantes sintéticos están los poli electrólitos ya sean catiónicos, aniónicos o no iónicos. ("Coagulación-Floculación," n.d.)

# **CAPÍTULO 3**

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### 3.1. Metodología y estructura de la investigación

La metodología experimental de la investigación se desarrolla de acuerdo al diagrama de flujo que se muestra en la figura 3.1.

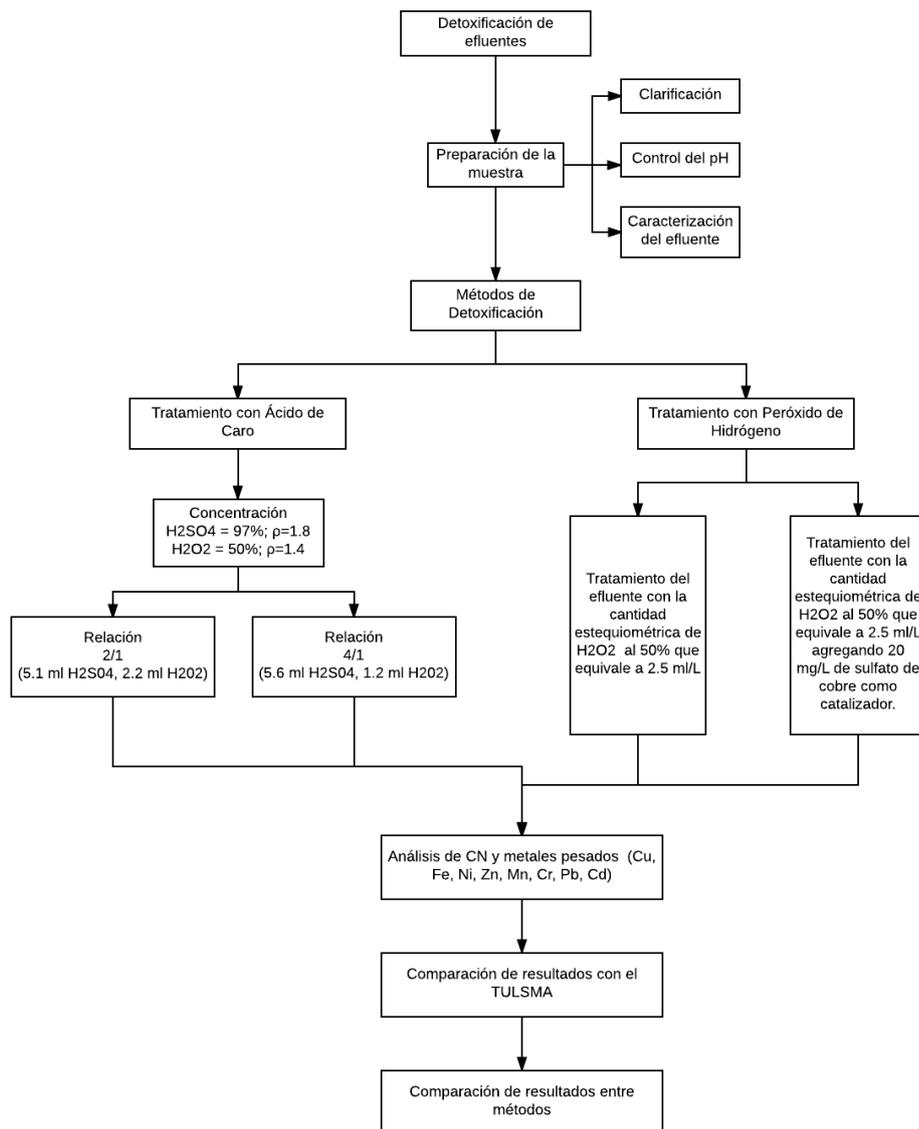
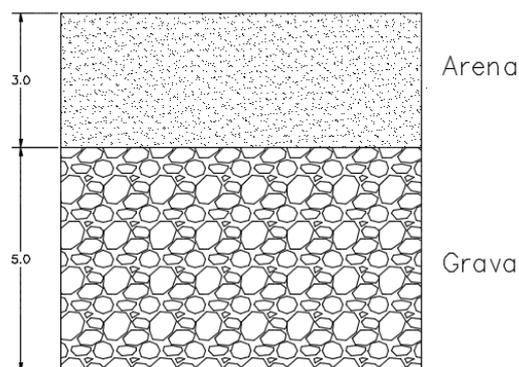


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental a desarrollar.

## 3.2. Preparación de muestras

### 3.2.1. Clarificación del efluente

Para el desarrollo de los métodos, es necesario clarificar la solución para poder eliminar las impurezas o algún tipo de precipitados resultantes del proceso de cianuración. Es importante la eliminación de ciertas partículas que puedan interferir en el proceso posterior. El filtro seleccionado para cumplir dicho propósito consta de arena y grava como se muestra en la figura 3.2. La arena tiene la capacidad de retener contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos y la grava tiene la función de retener sólidos en suspensión en la salida del filtro. La figura 3.3 muestra la línea base con un alto grado de sólidos suspendidos y el resultado de la filtración es un efluente mucho más claro sin presencia de partículas.



**Figura 3.2** Filtro clarificador de arena y grava.



a)

b)

**Figura 3.3** Muestra de agua a) antes de la clarificación; b) después de la clarificación.

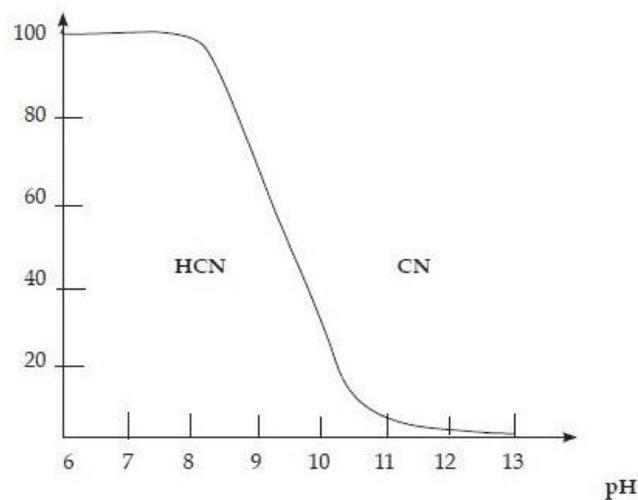
### 3.2.2. Caracterización del efluente

Se realiza la caracterización mediante el análisis de cianuro y metales pesados en solución. La concentración de cianuro finalizado el proceso de lixiviación corresponde generalmente a  $1 \text{ gr L}^{-1}$ , pero debido a que el cianuro es biodegradable al ser llevado el efluente al laboratorio esta concentración se va a reducir, y mediante la adición de NaCN se va emular la concentración real de cianuro en la muestra en su etapa más crítica. El análisis de cianuro libre se lo realiza mediante métodos

volumétricos mientras que para los metales pesados es necesario realizar el análisis con espectrofotometría de absorción atómica.

### 3.2.3. Control del pH

Para evitar la generación de ácido cianhídrico volátil (HCN) como se observa en la figura 3.4, se debe agregar hidróxido de sodio NaOH para mantener un pH superior a 11, y garantizar la precipitación de metales pesados. El control se lo realiza antes de cualquier procedimiento.



**Figura 3.4** Formación de cianuro de hidrógeno y cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH.

#### **3.2.4. Parámetros a considerar**

Dentro de los principales parámetros que se deben considerar durante el desarrollo de los análisis en laboratorio son:

- El pH del efluente, el cual debe mantenerse superior a 11 durante el proceso.
- La oxigenación y agitación de la muestra.
- La concentración de cianuro libre y metales pesados.

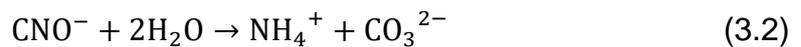
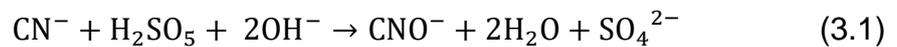
### **3.3. Métodos de detoxificación**

#### **3.3.1. Tratamiento con ácido de Caro**

FMC Corporation, menciona en sus trabajos que una composición típica de la solución es 25% de ácido de Caro, 47% de ácido sulfúrico, 3% de peróxido de hidrógeno y 25% de agua. El ácido de Caro se puede preparar a partir del peróxido de hidrógeno del 50% -70% y del ácido sulfúrico del 85% al 98%

Para un caso determinado, se obtiene ácido de Caro con la mezcla de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 50% p/p y con densidad de 1,4 gr mL<sup>-1</sup>, y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 97% p/p<sup>1</sup> y con una densidad de 1,8 gr mL<sup>-1</sup>.

Según una investigación realizada por FMC Corporation, se conoce que por cada 1,2 moles de ácido de Caro (AC), se destruye 1 mol de cianuro libre, se obtiene las siguientes ecuaciones a partir de la siguiente reacción:



$$114.076 \frac{\text{gr AC}}{\text{mol AC}} * \frac{1,2 \text{ mol AC}}{1 \text{ mol de CN}^-} * \frac{1 \text{ mol CN}^-}{26.0178 \text{ gr CN}^-}$$

$$AC_{\text{necesario}} (\text{gr}) = \text{CN}^- (\text{gr}) * 5,2615$$

La misma investigación sostiene que las relaciones van desde 2:1 a 4:1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno respectivamente, para una formación óptima de ácido de Caro; por lo tanto, se van a analizar dichas relaciones.

---

<sup>1</sup> p/p es peso/peso es una nomenclatura que hace a referencia por ejemplo que para 97 gr de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hay 100 gr de disolución, se lo utiliza para expresar la concentración o pureza de un reactivo

**Prueba A.- Relación 2:1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno respectivamente:**

$$\frac{97 \text{ gr } H_2SO_4}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.8 \text{ gr Solución}}{1 \text{ mL}} * H_2SO_4(\text{mL}) * \frac{230.1696 \text{ gr } H_2SO_5 \text{ (AC)}}{196.1557 \text{ gr } H_2SO_4}$$

$$H_2SO_4(\text{mL}) = AC_{necesario} * 0.4880$$

$$\frac{50 \text{ gr } H_2O_2}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.4 \text{ gr Solución}}{1 \text{ mL}} * H_2O_2(\text{mL}) * \frac{230.1696 \text{ gr } H_2SO_5 \text{ (AC)}}{34.01388 \text{ gr } H_2O_2}$$

$$H_2O_2(\text{ml}) = AC_{necesario} * 0.2111$$

**Prueba B.- Relación 3:1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno respectivamente:**

$$\frac{97 \text{ gr } H_2SO_4}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.8 \text{ gr Solución}}{1 \text{ mL}} * H_2SO_4(\text{mL}) * \frac{328.247 \text{ gr } H_2SO_5 \text{ (AC)}}{294.2355 \text{ gr } H_2SO_4} =$$

$$H_2SO_4(\text{mL}) = AC_{necesario} * 0.5134$$

$$\frac{50 \text{ gr } H_2O_2}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.4 \text{ gr Solución}}{1 \text{ mL}} * H_2O_2(\text{mL}) * \frac{328.247 \text{ gr } H_2SO_5 \text{ (AC)}}{34.01388 \text{ gr } H_2O_2} =$$

$$H_2O_2(ml) = AC_{necesario} * 0.1480$$

**Prueba C.- Relación 4:1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno respectivamente:**

$$\frac{97 \text{ gr } H_2SO_4}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.8 \text{ gr Solución}}{1 \text{ mL}} * H_2SO_4(mL) * \frac{426.325 \text{ gr } H_2SO_5 (AC)}{392.3114 \text{ gr } H_2SO_4} =$$

$$H_2SO_4(mL) = AC_{necesario} * 0.5270$$

$$\frac{50 \text{ gr } H_2O_2}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.4 \text{ gr Solución}}{1 \text{ mL}} * H_2O_2(mL) * \frac{426.325 \text{ gr } H_2SO_5 (AC)}{34.01388 \text{ gr } H_2O_2} =$$

$$H_2O_2(ml) = AC_{necesario} * 0.1139$$

Por lo tanto, para una muestra de 2 L con una concentración de 1 gr L<sup>-1</sup> de cianuro libre, se tiene un consumo por muestra cómo se presenta en la tabla II.

**Tabla II** Reactivos para la formación de ácido de Caro

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Relación</b>	2:1	3:1	4:1
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	5.1 mL	5.4 mL	5.6 mL
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	2.2 mL	1.6 mL	1.2 mL

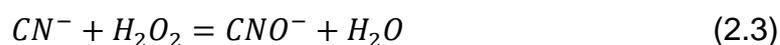
La aplicación del ácido de Caro, se lo realiza mediante un sistema de jeringuillas y embudo de plástico como se observa en la figura 3.5 donde se mezcla los componentes como es el ácido sulfúrico concentrado y peróxido de hidrógeno concentrado. La temperatura en este punto supera los de 120 °C y por lo tanto se debe controlar este parámetro por cuestiones de seguridad. Cabe recordar que la generación de este ácido se lo debe realizar al momento de aplicarlo al efluente, debido a su inestabilidad.



**Figura 3.5** Sistema de generación y aplicación del ácido de caro a escala laboratorio.

### 3.3.2. Tratamiento con peróxido de hidrógeno

La cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno a utilizar se establece realizando un balance estequiométrico según la reacción:



Considerando que se tiene 1 gr L<sup>-1</sup> de cianuro libre en el efluente, para lograr la oxidación del mismo se necesitan 1.31 gr L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se va a utilizar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% por lo que la cantidad requerida será de 2.5 mL L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Se analiza la eficiencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar el cianuro realizando pruebas, considerando la dosificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la concentración de sulfato de cobre y agregando aire al sistema utilizando una bomba de inyección de aire con el objetivo de obtener una mezcla homogénea de los reactivos, además de contribuir con la oxidación de la muestra. Entre las pruebas a realizar tenemos:

**Prueba 1: Tratamiento del efluente utilizando la proporción estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$**

Se realiza la prueba en 2 L del efluente cianurado agregando  $2.5 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , realizando la homogeneización de los reactivos en la muestra inyectando aire al sistema.

Se oxigena la muestra por un tiempo de 2 h y finalizado este tiempo se titula 10 mL de la muestra con nitrato de plata para medir la concentración final de CN libre que se logra alcanzar en esta prueba.

**Prueba 2: Tratamiento del efluente utilizando la proporción estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con sulfato de cobre como catalizador**

Se realiza la prueba en 2 L del efluente cianurado agregando  $2.5 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfato de cobre como catalizador para mejorar la cinética de la reacción, además que ayuda a la precipitación de algunos complejos metálicos e hidróxidos (Delgado & Ortiz, 2009); realizando la homogeneización de los reactivos en la muestra inyectando aire al sistema; posteriormente se deja actuar por un tiempo de 30 min.

Finalizado el proceso, se toma una alícuota de 10 mL para determinar la concentración de CN libre mediante volumetría titulando la muestra con nitrato de plata.

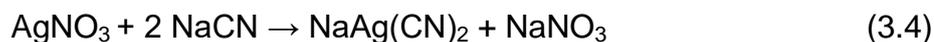
### **3.4. Metodología y estructura de la investigación**

Los análisis o determinación de cianuro libre, y metales pesados, se realizan tanto para caracterizar los efluentes y para evaluar los resultados de las pruebas realizadas en laboratorio.

#### **Determinación de cianuro libre**

Para determinar la concentración de cianuro libre en solución se realiza una valoración con nitrato de plata con una concentración de  $1,2 \text{ gr L}^{-1}$  y un indicador de yoduro de potasio al 10%. Se añade en un matraz 5 mL de la muestra a analizar y se van añadiendo unas gotas del indicador. El nitrato de

plata reacciona con el cianuro libre para formar complejo de plata cianurado y nitrato sódico, tal como indica la reacción:



A medida que se va añadiendo la solución titulante de  $\text{AgNO}_3$ , este consume el cianuro en solución para dar  $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ . Cuando el cianuro presente en la disolución se termina, la plata en exceso reacciona con el indicador añadido, formando un compuesto ligeramente turbio en su punto de viraje. (Fernandez-Perez, 2007)

### **Determinación de metales pesados**

Se determina la concentración de metales pesados por espectrofotometría de absorción atómica. Los metales considerados en el análisis son: cadmio, cobre, cromo, hierro, níquel, manganeso, zinc y plomo, han sido seleccionados por su recurrencia en la zona geográfica de estudio, y por la necesidad de cumplir con la legislación vigente en el TULSMA en el libro I en la tabla 12 que corresponde a los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce.

Parámetro	Símbolo	Unidad	Límite máximo permisible
Cadmio	Cd	mg L <sup>-1</sup>	0,02
Cobre	Cu	mg L <sup>-1</sup>	1,00
Cromo	Cr <sup>+6</sup>	mg L <sup>-1</sup>	0.5
Hierro total	Fe	mg L <sup>-1</sup>	10,00
Níquel	Ni	mg L <sup>-1</sup>	2,00
Manganeso total	Mn	mg L <sup>-1</sup>	2,00
Plomo	Pb	mg L <sup>-1</sup>	0,2
Zinc	Zn	mg L <sup>-1</sup>	5,00

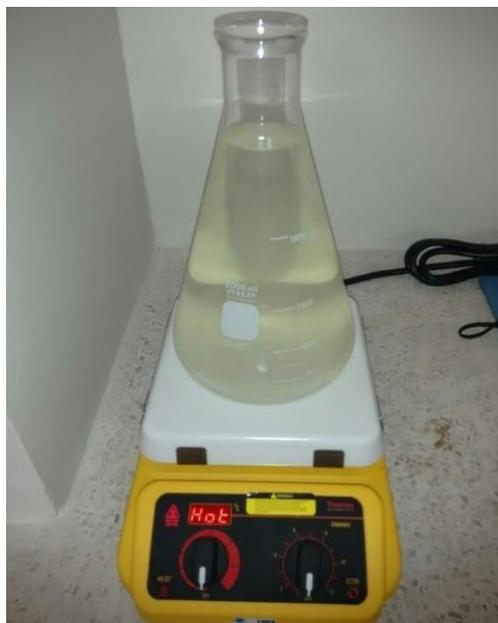
**Tabla III** Límite máximo permisible para los metales a evaluar.

### 3.4.1. Equipos

Los equipos utilizados para la aplicación de los métodos de detoxificación antes mencionados son:

#### **Agitador magnético**

En todo el proceso, es necesario mantener agitada y homogenizada tanto la muestra como los reactivos que se aplican para la detoxificación, para evitar la sedimentación que ocasione una lectura errónea del cianuro y los metales pesados. Para ello se dispone del agitador magnético de la marca y modelo: THERMOLYNE- SP131325 como se observa en la figura 3.6, la prueba se la realiza con una velocidad de agitación de 80 rpm.



**Figura 3.6** Agitador magnético THERMOLYNE - SP131325.

### **pH-metro**

El control de pH es un parámetro importante que se debe medir para evitar generación de gas cianhídrico, La multiparamétrica-sondas de marca y

modelo: HACH- HQ40d, entre sus funciones permite medir el pH, temperatura, etc. Para ellos se debe realizar la calibración adecuada con indicadores a pH 4, 7 y 10, mostrado en la figura 3.7.



**Figura 3.7** Multiparamétrica HACH – HQ 40d.

### **Bomba de inyección de aire**

La bomba de inyección de aire es necesaria para la oxigenación y también contribuye a la homogeneización del efluente. El caudal o flujo de aire entregado por el equipo AIR-PUMP SC-7500 como se observa en la figura 2.8, es de  $2 \times 3 \text{ L min}^{-1}$ , con una presión de 12 Pa.



**Figura 3.8** Bomba de inyección de aire AIR-PUMP SC-7500.

### **Espectrofotómetro de absorción atómica**

El equipo utilizado en el análisis para la determinación de metales pesados es el espectrofotómetro de absorción atómica de marca PERKIN ELMER y modelo 603 como se observa en la figura 3.9, para ello es necesario tomar muestras de 200 mL y en algunos casos realizar diluciones para bajar la concentración.



**Figura 3.9** Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 603.

### 3.4.2. Reactivos

Los reactivos necesarios para la preparación de muestras y para el desarrollo de los métodos de detoxificación son los que se indican en la Tabla IV:

**Tabla IV** Materiales y Reactivos a utilizar para determinar cianuro libre en efluentes.

Reactivo	Fórmula	Concentración
Hidróxido de Sodio	NaOH	1 M
Nitrato de Plata	AgNO <sub>3</sub>	1.2 gr L <sup>-1</sup>

Yoduro de Potasio	KI	10%
Sulfato de cobre	$\text{Cu}_2\text{SO}_4$ (S)	--
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	50%; $\rho=1.4$
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	97%; $\rho=1.8$
Cianuro de Sodio	NaCN (S)	--
Sulfato de aluminio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (S)	--

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4.1. Cianuro libre

### 4.1.1. Tratamiento con ácido de Caro

Se realizaron tres pruebas para la determinación del cianuro libre con diferentes relaciones para la formación del ácido de Caro como se observa en la figura 4.1, la valoración se la realizó a los 5 min de reacción, titulando con nitrato de plata  $1,2 \text{ gr L}^{-1}$  y con el indicador de yoduro de potasio al 10 % dando los siguientes resultados.



**Figura 4.1** Aplicación del método de tratamiento con ácido de caro.

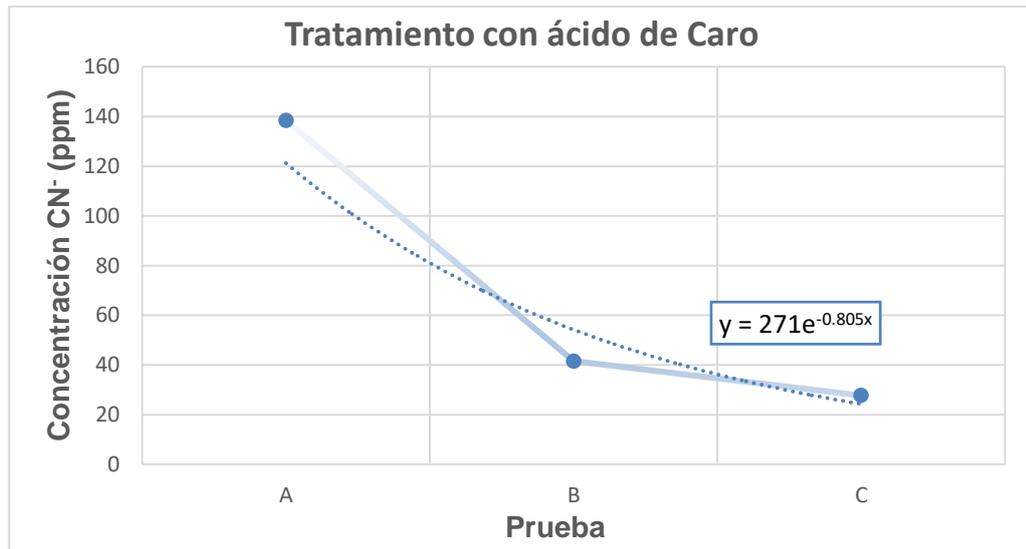
**Tabla V** Concentraciones de cianuro resultantes.

<b>Prueba</b>	<b>Relación ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno</b>	<b>CN<sup>-</sup> (ppm)</b>
A	2:1	138.45
B	3:1	41.53
C	4:1	27.69

Se puede observar un cambio importante en las concentraciones de cianuro libre para cada relación estudiada. Para la prueba A, en 5 min poseía una concentración de 138.45 ppm; en la prueba B, la concentración de cianuro libre era de 41.53 ppm; mientras que para la prueba C, en el mismo tiempo, la concentración era de 27,69 ppm, en esta última prueba C existe un mayor gasto de ácido sulfúrico con respecto al peróxido de hidrógeno pero menor tiempo de acondicionamiento en el reactor y un menor gasto de energía.

Como se observa en la figura 4.2, posee una tendencia que puede ser del tipo exponencial y bajo esta hipótesis y de acuerdo a la ecuación definida por el gráfico, muestra que, para una concentración de 0.1 ppm de cianuro, como lo dispone la normativa ambiental para descargas en

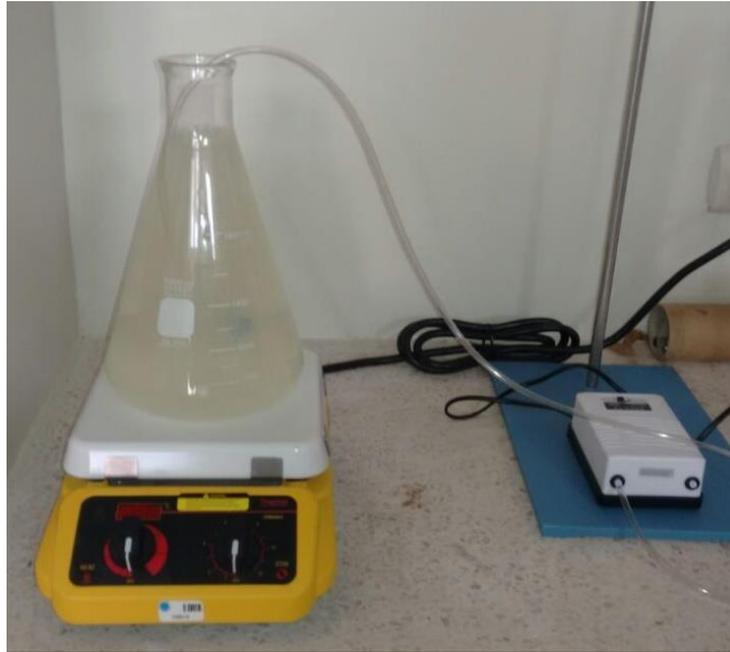
cuerpos de agua dulce, se obtiene una relación aproximadamente de 10 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 4.2** Resultados del tratamiento con ácido de caro de acuerdo a la relación de sus componentes

#### 4.1.2. Tratamiento con peróxido de hidrógeno

Se realizaron pruebas en laboratorio tomando como muestra para cada prueba 2 L del efluente cianurado como se observa en la figura 4.3, con el objetivo de conocer las condiciones adecuadas para la degradación de cianuro y la eficiencia del catalizador para mejorar la velocidad de reacción y precipitación de metales pesados.



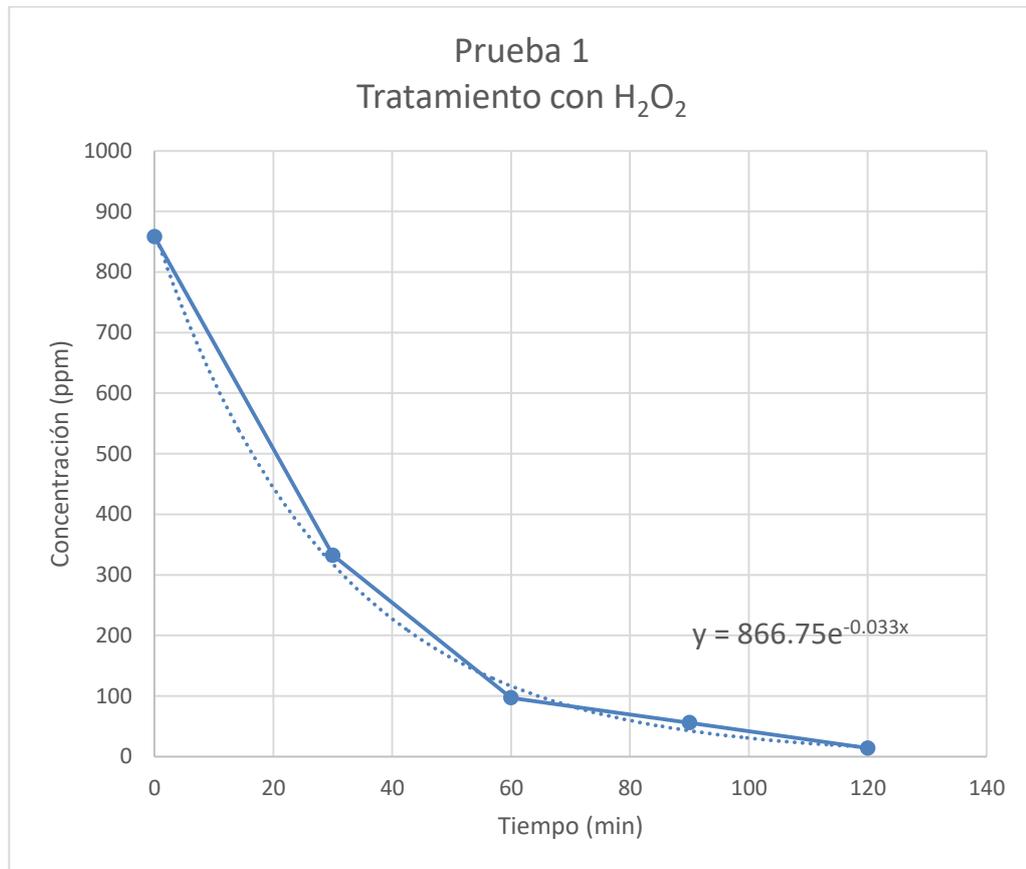
**Figura 4.3** Aplicación del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

En la tabla VI se muestran los resultados de la prueba 1 que corresponde al tratamiento con  $2.5 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  requeridos para degradar  $1 \text{ gr L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$  del efluente. Se determinó la concentración de cianuro en intervalos de tiempo de 30 min, con un tiempo de residencia de 2 h, con un flujo constante de aire de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , considerando una concentración inicial de CN de 858.44 ppm.

**Tabla VI** Concentraciones de cianuro resultantes de la Prueba 1.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>CN<sup>-</sup> libre (ppm)</b>
0	858.44
30	332.30
60	96.92
90	55.83
120	13.84

En la figura 4.4 se puede observar como el cianuro se degrada de manera exponencial en un tiempo de residencia de 2 h, logrando alcanzar una concentración final de cianuro de 13 ppm sin ser la más óptima, ya que la concentración de cianuro requerida para la descarga a cuerpos de agua dulce establecida por el TULSMA es de 0.1 ppm. Para lograr reducir aún más esta concentración y acelerar el tiempo de reacción, generalmente se llega hasta a cuadruplicar la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requerido (Gaviria & Meza, 2006), ya que, si se utiliza una mayor cantidad de peróxido, el CN<sup>-</sup> no va a degradarse en mayor proporción si no que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se va a descomponer en agua y oxígeno. Si se desea mantener la dosis de peróxido de hidrógeno, será necesario un tiempo de reacción mayor a 4 h para lograr degradar el cianuro a 0.1 ppm.



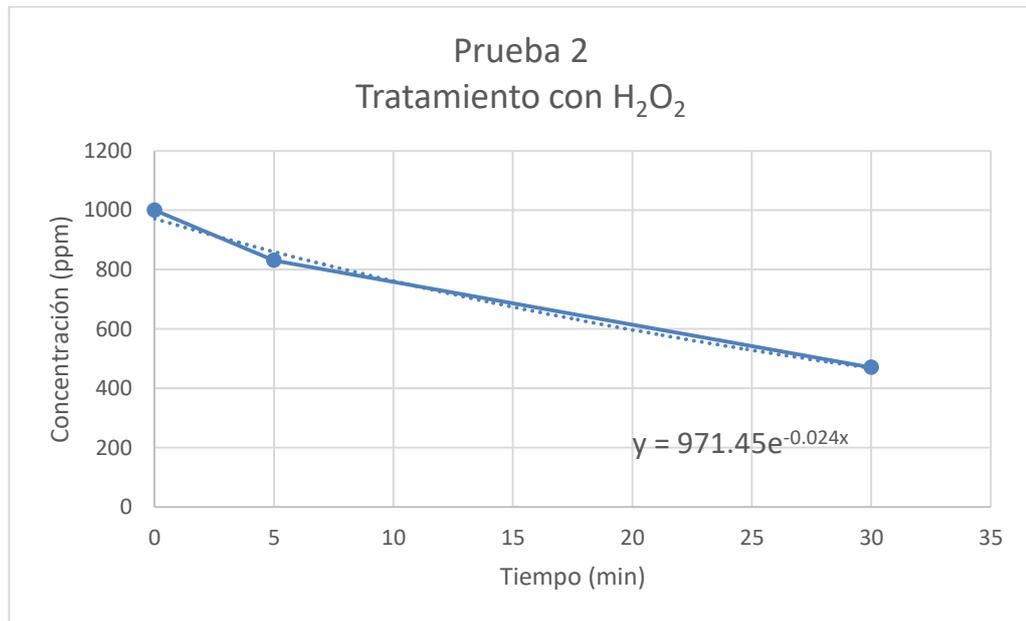
**Figura 4.4** Degradación de CN en la Prueba 1.

En la tabla VII se muestran los resultados de la prueba 2 que corresponde al tratamiento con 2.5 mL L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requeridos para degradar 1 gr L<sup>-1</sup> de CN<sup>-</sup> al efluente agregando adicionalmente 20 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador. Se determinó la concentración de cianuro a los 5 min, 10 min y a los 30 min de tiempo de residencia en las condiciones anteriormente establecidas, considerando una concentración inicial de cianuro de 1000 ppm.

**Tabla VII** Concentraciones de cianuro resultantes de la Prueba 2.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>CN libre (ppm)</b>
0	1000
5	830.75
30	470.75

Se aplica en esta prueba un tiempo de residencia de 30 min como objeto de comparación con la prueba A del tratamiento con ácido de Caro, además de que se está agregando un catalizador para acelerar el tiempo de reacción por lo que se espera que la reacción de oxidación sea mucho más rápida. Los resultados obtenidos no son los esperados, ya que a los 5 min se logró reducir la concentración de cianuro a 830 ppm y dejándola actuar por un tiempo de 30 min solo se logró reducir la concentración de CN libre en un 53%. Dicho esto, se comprueba que el sulfato de cobre, para esta prueba en específico, no fue lo suficientemente eficiente para acelerar el tiempo de reacción.



**Figura 4.5** Degradación de cianuro en el tiempo para la Prueba 2.

En la figura 4.5 se puede observar la línea de tendencia que sigue la degradación de cianuro en la prueba 2, la cual podría ajustarse a una recta exponencial. En este caso, manteniendo las dosis utilizadas, para degradar el cianuro a 0.1 ppm según indica el TULSMA, será necesario un tiempo de reacción de más de 6 h.

**Tabla VIII** Concentraciones de cianuro libre resultado de las pruebas de laboratorio.

<b>Pruebas</b>	<b>CN<sup>-</sup> inicial (ppm)</b>	<b>CN<sup>-</sup> final (ppm)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>% degradación</b>
2.5 mL L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1000	13	120	99%
2.5 mL L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 20 mg L <sup>-1</sup> Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		470	30	53%

Como se observa en la tabla VIII, en la prueba 1, se obtuvo una concentración de cianuro de 13 ppm logrando degradar el cianuro en un 99% en un tiempo de 2 h en las mismas condiciones establecidas anteriormente (agitación y oxigenación). En la prueba 2 se obtuvo una concentración de CN libre final de 470 ppm en un tiempo de residencia de 30 min, logrando degradar solo un 53% de cianuro libre del efluente. Dicho esto, es necesario un mayor tiempo de reacción para lograr alcanzar la concentración de cianuro deseado, aunque signifique una mayor inversión en infraestructura y energía, ya que la aplicación de este método a escala industrial implica la construcción de agitadores con una capacidad de almacenamiento que dependa del tiempo de residencia que, en este caso,

es de aproximadamente 4 h. Estos costos se justifican debido a que el consumo de reactivos utilizando peróxido de hidrógeno es muy bajo.

#### 4.2. Metales pesados

Se realizaron dos pruebas para el análisis de metales pesados en los dos tratamientos y para ello se analizaron los siguientes elementos: Fe, Cu, Ni, Zn, Mn, Cd, Cr y Pb. Dando estos tres últimos elementos concentraciones inferiores al límite de detección del equipo tanto en las muestras tratadas como en la muestra de la línea base como se observa en la tabla IX.

**Tabla IX** Comparación entre el límite permisible y el límite de detección del equipo.

<b>Metal</b>	<b>Límite máximo permisible (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Límite de detección del equipo (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Cd	0,02	0.025
Cu	1,00	0.08
Cr	0.5	0.1
Fe	10,00	0.12
Ni	2,00	0.15
Mn	2,00	0.055
Pb	0,2	0.5
Zn	5,00	0.019

El cromo posee un límite de detección del equipo de 0.1 ppm y el límite máximo permisible según la normativa ambiental es de 0.5 ppm, por lo tanto, el efluente se encuentra dentro del reglamento, sin embargo, cadmio y plomo poseen un límite de detección un tanto mayor al límite máximo permisible. Aunque se espera que con los tratamientos aplicados se ajuste al límite establecido por el reglamento se sugiere una concentración previa al análisis de absorción atómica.

#### 4.2.1. Tratamiento con ácido de Caro

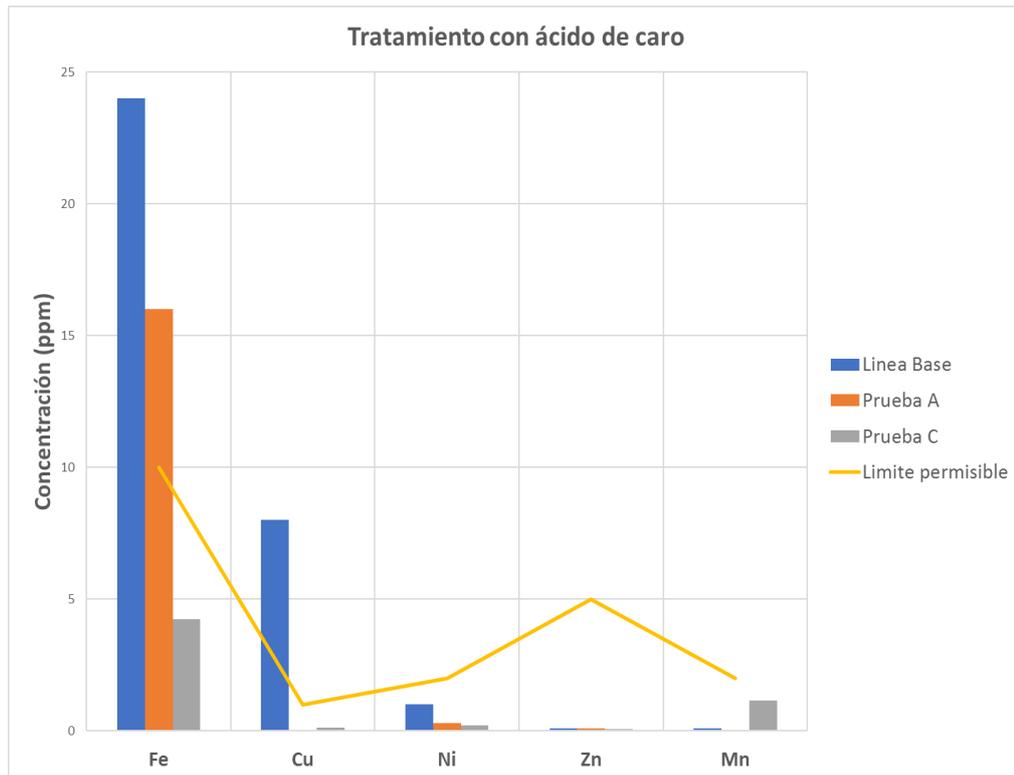
A continuación, se observan las concentraciones encontradas de los metales presentes en el efluente de la línea base y el resultando del tratamiento con ácido de Caro, tanto para el tratamiento realizado en la prueba A y C tabla X.

**Tabla X** Concentraciones de los metales en la solución inicial y en la solución tratada en las dos pruebas realizadas.

<b>Metales</b>	<b>Línea Base (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Prueba A (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Prueba C (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Fe	24	16	4.25
Cu	8	0.03	0.13
Ni	1	0.3	0.2
Zn	0.1	0.08	0.06
Mn	0.1	0.04	1.15

En la figura 4.6, se observa que las concentraciones de los metales en el efluente de la línea base solo dos metales (hierro y cobre), poseen valores iniciales en gran medida superiores a lo establecido por el reglamento, para la prueba A de ácido de Caro se observa que el hierro es el único elemento que se encuentra con una concentración de 8 ppm superior al límite permisible. Mientras que para la prueba C este elemento posee una concentración inferior a la indicada en la norma ambiental.

El cobre en ambas pruebas posee valores muy similares, en comparación al error que ofrece el límite de detección del equipo para este elemento que es de  $\pm 0.08$  ppm. Si bien el níquel, zinc y manganeso no poseen



valores de concentraciones mayores a las permitidas, se observa reducción en las concentraciones de níquel y zinc, el manganeso para la prueba A reduce levemente su concentración, mientras que para la prueba C aumentó 11.5 veces su concentración, si bien este valor no sobrepasa su límite permisible para descargas en aguas dulces, se cree que esta alteración puede ser producida por el método de análisis seleccionado.

**Figura 4.6** Resultados del tratamiento con ácido de Caro en comparación con la línea base y el límite permisible establecido por el TULSMA.

Como se observa en la figura anterior, el único elemento que depende significativamente de la relación de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno es el hierro, ya que con la prueba A disminuye de 24 ppm a 16 ppm, mientras que para la prueba C disminuye en gran medida su concentración hasta los 4,25 ppm.

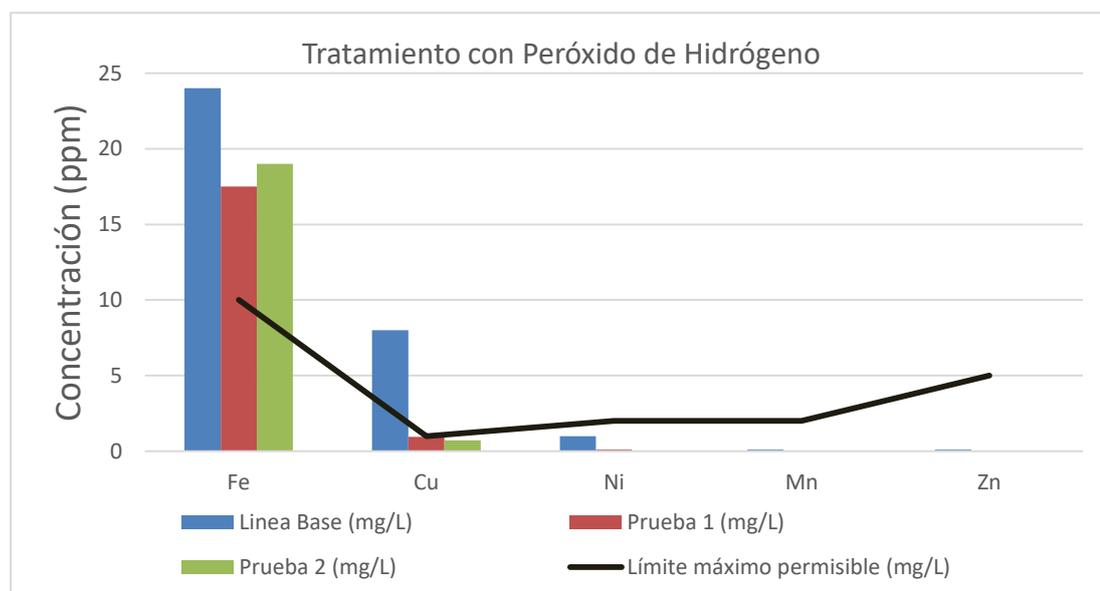
#### **4.2.2. Tratamiento con peróxido de hidrógeno**

Se midió la concentración de algunos metales pesados en el efluente, antes y después del tratamiento en ambas pruebas, comparando estos resultados con los límites máximos permitidos para descargas a cuerpos de agua según se indica en el TULSMA. La tabla XI muestra las concentraciones de los metales pesados analizados.

**Tabla XI** Concentraciones de metales pesados resultado de las pruebas de laboratorio.

Metal	Línea Base (mg L <sup>-1</sup> )	Prueba 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Prueba 2 (mg L <sup>-1</sup> )	Límite máximo permisible (mg L <sup>-1</sup> )
Fe	24	17.5	19	10
Cu	8	0.95	0.73	1
Ni	1	0.1	0	2
Mn	0.1	0	0	2
Zn	0.1	0.05	0.05	5

El hierro y el cobre presentan concentraciones altas en la línea base, superiores a los límites permisibles para la descarga a cuerpos de agua dulce, como se observa en la figura 4.7, mientras que los otros metales analizados como níquel, manganeso y zinc; presenta valores inferiores a los límites permisibles. La prueba 1 logró reducir la concentración de hierro de 24 ppm a 17 ppm, sin alcanzar el valor establecido por el TULSMA; mientras que en la prueba 2 ocurre una situación parecida, alcanzando reducir la concentración de hierro a 19 ppm. Se logró reducir la concentración de cobre en ambas pruebas, manteniendo estos valores por debajo de los límites permisibles.



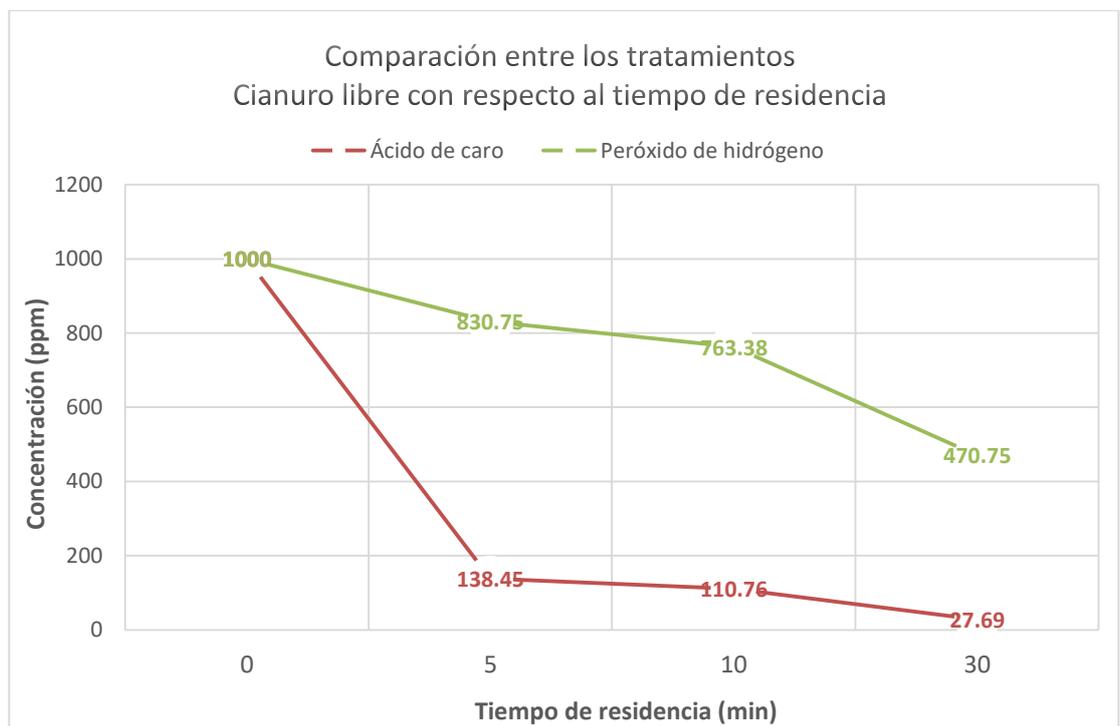
**Figura 4.7** Concentración de metales pesados en pruebas con Peróxido de Hidrógeno.

El uso de sulfato de cobre en la prueba 2 como catalizador y como agente precipitante de metales pesados, no fue muy efectivo; ya que se esperaba una mayor precipitación de hierro en la muestra (Endara, 2007). Sin embargo, al agregar  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfato de cobre, se logró reducir la concentración de cobre a 0.73 ppm, llegando a la conclusión que, al agregar una mayor cantidad de cobre a la muestra, se logra reducir la concentración de cobre en una mayor proporción.

#### **4.3. Comparación de métodos de tratamiento**

Se analiza los resultados de una prueba de cada tratamiento utilizado para la detoxificación, variando un parámetro importante como lo es el tiempo de residencia, para ello se determinó la concentración de cianuro a los 5, 10 y 30 min en las condiciones establecidas en la metodología, para comparar la efectividad de cada tratamiento en dichos periodos de tiempo. Para el tratamiento de ácido de Caro se analizó con la prueba A con una

relación 2 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  mientras que para el tratamiento con peróxido de hidrógeno se analizó este parámetro con la prueba 2 donde se agrega  $2.5 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  como catalizador, como se observa en la figura 4.8.

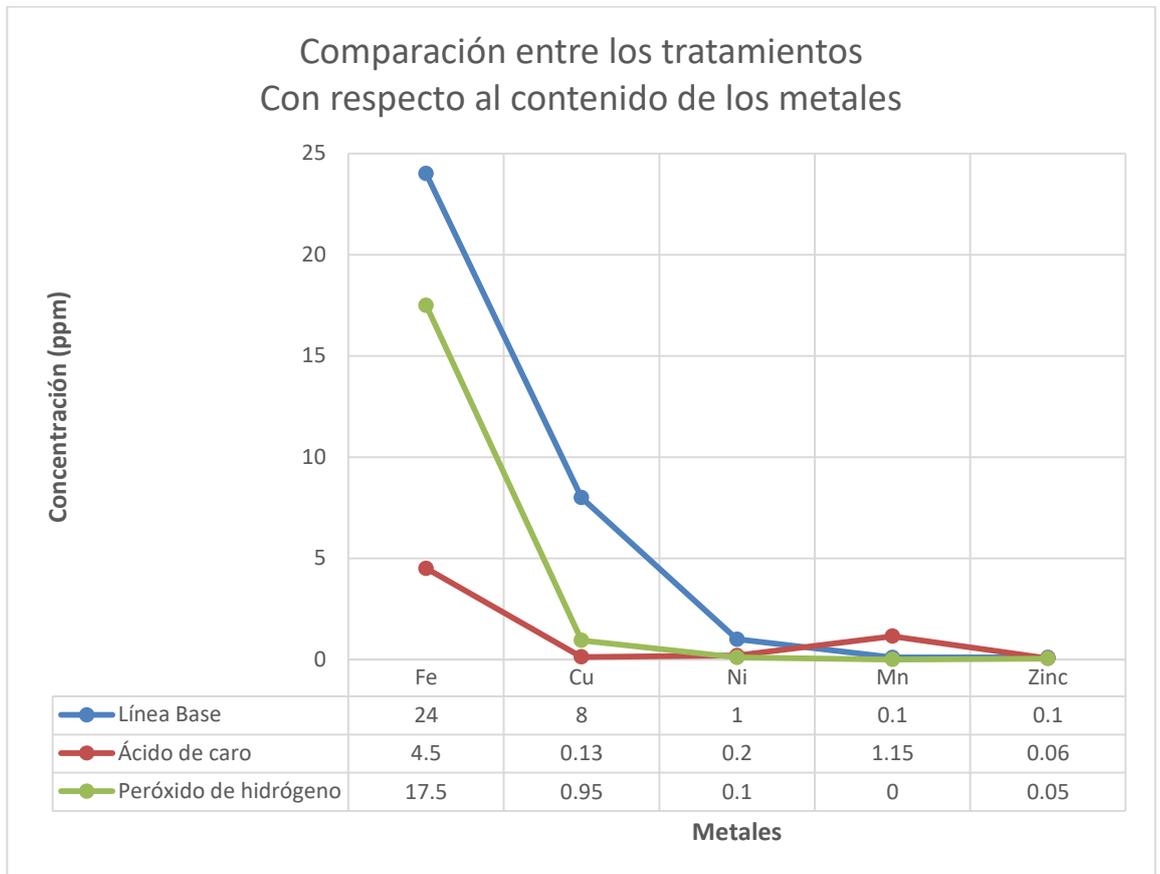


**Figura 4.8** Comparación entre el tratamiento de ácido de Caro y peróxido de hidrógeno para distintos periodos de tiempo.

El tratamiento de peróxido de hidrógeno a los 5 min degradó al cianuro solo el 17% mientras que el tratamiento con ácido de Caro degradó aproximadamente el 86% de cianuro inicial, a los 10 min del tratamiento

con peróxido de hidrógeno degradó el 24% del cianuro y el tratamiento con ácido de Caro degradó el 89%, al cabo de 30 min el tratamiento con peróxido de hidrógeno redujo el cianuro un 53%, mientras que el tratamiento con ácido de Caro redujo el 97% del cianuro inicial.

Cabe recordar que, para la eficacia en la destrucción de cianuro en el tratamiento con ácido de Caro, es necesario utilizar una relación igual o mayor a 4:1, o aumentar el tiempo de residencia. Mientras que para el tratamiento con peróxido de hidrógeno es necesario un tiempo de residencia superior a las 2 h y con una relación entre la cantidad de peróxido y la concentración de cianuro inicial en el efluente sea de 3.5. (Gaviria & Meza, 2006)

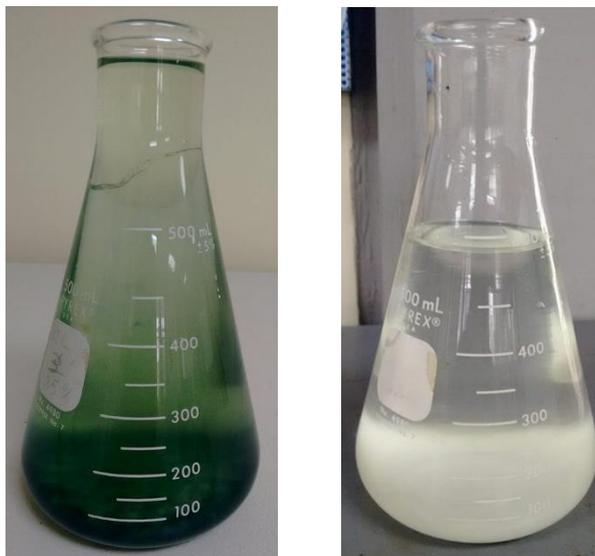


**Figura 4.9** Comparación entre el tratamiento de ácido de Caro y peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de metales.

En la figura 4.9, se observa que empleando el tratamiento con ácido de Caro se logra reducir en una mayor proporción la concentración de ciertos metales como hierro y cobre que empleando únicamente peróxido de hidrógeno, también se observa que ambos tratamientos reducen al níquel y zinc en iguales proporciones, mientras que para el manganeso los resultados presentan inconsistencia en las concentraciones obtenidas en comparación con la línea base, ya que este valor se incrementa en el

tratamiento con ácido de Caro y los reactivos utilizados no contienen este metal para justificar estos resultados.

En las primeras pruebas se pudieron observar sólidos suspendidos que son los causantes de la turbidez en el agua, y a la vez una gran cantidad de sólidos disueltos ya que al ser filtrada el agua con papel filtro antes de ser analizada en el espectrofotómetro era un proceso lento evidenciando un gran número de partículas sobre el filtro, por ello se seleccionó un coagulante que ayude a la aglomeración y posterior sedimentación de estas partículas coloidales como se observa en la figura 4.10. Por lo tanto, se utilizó experimentalmente 60 ppm de sulfato de aluminio y la misma concentración de almidón de maíz como floculante en las próximas pruebas, donde se observó partículas sedimentadas en el recipiente permitiendo obtener una filtración más rápida.



a)

b)

**Figura 4.10** Muestra del efluente luego de ser agregado el coagulante y floculante a) ácido de caro; b) peróxido de hidrógeno

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 5.1. Conclusiones

1. Los efluentes procedentes de las plantas de beneficio poseen altos contenidos de cianuro debido a su utilización como agente lixivante. Para las pruebas de detoxificación realizadas en laboratorio se estandarizó la concentración de cianuro a  $1 \text{ g L}^{-1}$  debido a que generalmente se utiliza esta cantidad de NaCN para la recuperación del metal de interés. Se analizó la concentración de metales pesados en la línea base, obteniendo como resultado altos contenidos de hierro y cobre, esto se justifica debido a que son menas polimetálicas. Se detectó la presencia de metales como manganeso, zinc y níquel en menor proporción que los antes mencionados y metales como plomo, cadmio y cromo, cuyas concentraciones son inferiores al límite de detección del equipo de análisis.
2. Con ninguno de los métodos aplicados para la detoxificación de efluentes se logró reducir a la concentración de cianuro dispuesta por la normativa ambiental, sin embargo, ambos métodos presentaron buenos resultados en la eliminación de cianuro. Mientras que, para metales pesados, en el tratamiento con ácido de Caro se observó una relación directa en la dosificación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el grado de destrucción del hierro, caso contrario con los otros metales analizados, sin embargo, todas las concentraciones resultantes se mantuvieron dentro de los límites establecidos por el TULSMA. En el caso del peróxido de hidrógeno, se logró reducir las concentraciones de los metales pesados por debajo de

los límites permisibles, con excepción del hierro que logró reducirse sin poder alcanzar la concentración requerida.

3. En el caso del tratamiento con ácido de Caro, la relación óptima para la generación del mismo es de 4 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , destruyendo el cianuro en un 97% en un tiempo de 5 min, lo que permite manejar mayores flujos de agua, menores gastos de energía y menores tiempo de residencia en los tanques de detoxificación; esto implica también mayores consumos en el uso de reactivos. En el caso del peróxido de hidrógeno, se logra reducir la cantidad de cianuro en un 99% utilizando  $2.5 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con un tiempo de residencia de 2 h, lo que implica a escala industrial mayores gastos en la infraestructura ya que sería necesario disponer de sitios de almacenamiento previo a la detoxificación, tener un mayor número de reactores de tratamiento o manejar menores flujos de agua; sin embargo, el consumo en el uso de reactivos es menor que en el tratamiento antes mencionado.

## 5.2. Recomendaciones

1. Se recomienda un mayor estudio en el uso de catalizadores para acelerar el tiempo de reacción del peróxido de hidrógeno y precipitación de hierro.
2. Es necesario después de los procesos antes mencionados realizar una filtración para eliminar los metales que se han precipitado durante la reacción con los reactivos utilizados. A su vez se recomienda el uso de hidrociclones a escala industrial como un método de separación de las partículas presentes en la solución resultante en circuito cerrado para mejorar el proceso de clasificación.
3. Para mejores resultados es útil el estudio de un tratamiento de detoxificación secundario para lograr alcanzar las concentraciones requeridas por el TULSMA, como el uso de carbón activado o el uso de ozono.
4. Realizar pruebas a escala piloto para analizar factores económicos, equipos necesarios, condiciones de trabajo, entre otros.
5. Realizar análisis en otros laboratorios para verificar los resultados debido a que se obtuvieron valores inconsistentes en la concentración de manganeso.
6. Analizar la concentración de metales como arsénico y mercurio ya que estos elementos son considerados de gran importancia debido a su alta toxicidad.

7. Realizar análisis a los metales precipitados para verificar la efectividad del método.
8. Utilizar el equipo de protección adecuado para realizar los análisis de laboratorio debido a se trabaja con reactivos tóxicos y tratamientos inestables.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez, R. (2005). *Aplicacion de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuracion en minneria de oro*. Retrieved from <http://www.tdx.cat/handle/10803/11120>
- Arevalo Sanchez, C. G. (2011). *Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peroxido de Hidrogeno en un laboratorio de análisis de minerales*.
- Breuer, P., Jeffery, C., & Meakin, R. (2010). Fundamental Investigations of the SO<sub>2</sub>/Air, Peroxide and Caro's Acid Cyanide Destruction Processes, 1–13.
- Carranza López, J. F., & Zambrano Crespín, F. S. (2014). Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de hidrogeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en minera Yanacocha S.R.L.
- Coagulación-Floculación. (n.d.).
- Delgado, J. A., & Ortiz, J. A. (2009). *Estudio Del Proceso De Neutralización Del Cianuro Presente En Los Residuos Del Proceso De Lixiviación De*

*Minerales Auríferos En El Distrito Minero De Vetas Y California.*

Endara, O. A. M. (2007). *Implementación de procesos de destrucción de cianuro con sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno.*

Fernandez-Perez, B. (2007). *Desarrollo De Un Nuevo Método Para La Eliminación De Cianuro De Aguas Residuales De Mina.* Retrieved from <http://hdl.handle.net/10803/31849>

Gaviria, A., & Meza, L. (2006). Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales, municipio de Marmato, Caldas. *Revista Dyna*, 31–44. Retrieved from <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/html/496/49614904/49614904.html>

Ghosh, R. S., Dzombak, D. A., & Wong-Chong, G. M. (2006). *Physical and Chemical Forms of Cyanide. CYANIDE in WATER and SOIL Chemistry, Risk, and Management.*

Gómez, P. (2012). *Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales.* Retrieved from [http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/3986/6/TFM\\_PatriciaGomezLeiva.pdf](http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/3986/6/TFM_PatriciaGomezLeiva.pdf)

Gonzalez, M. A. (2008). Recuperación de cianuro en la mina Alamo Dorado  
“Proceso AVR.”

Hugo Eduardo Castillo Viteri. (2013). *Diseño De Una Planta De Tratamiento  
De Efluentes Cianurados Por Oxidación Del Ion Cianuro Con Aire Y  
Carbón Activado Modificado Con Cobre Y Plata.*

Kuyucak, N., & Akcil, A. (2013). Cyanide and removal options from effluents  
in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering, 50–51,*  
13–29. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>

Logsdon, M. J., Hagelstein, K., & Terry Mudder, C. I. (2001). *El Manejo del  
cianuro en la extracción de oro. International Council on Metals and the  
Environment.*

Natalia, S. C., Claudio, Z. Z., & Roberto, M. S. (n.d.). Estudio de la reacción  
del perácido peroximonosulfúrico en pulpa de eucalipto globulus.

Pes, D., De, E., & Guevara, A. (2008). Influencia del ion cuprico y del cobre  
metálico en la oxidación del cianuro libre con aire y carbón activado.  
*Revista Politécnica, 1–7.*

Terry I. Mudder, P. D., Michael M. Botz, M.S., P. E., & Adrian Smith, P. D.

(n.d.). *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes* (Second Edi).

Yolanda, I., & Cárdenas, A. (2000). Tratamiento de agua coagulación y floculación.

# **ANEXOS**

**Anexo 1** Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente. Libro VI anexo I

Normas de descarga de efluentes a un cuerpo de agua o receptor: Agua dulce y agua marina

**4.2.3.1** Los puertos deberán contar con un sistema de recolección y manejo para los residuos sólidos y líquidos provenientes de embarcaciones, buques, naves y otros medios de transporte, aprobados por la Dirección General de la Marina Mercante y la Entidad Ambiental de Control. Dichos sistemas deberán ajustarse a lo establecido en la presente Norma, sin embargo los municipios podrán establecer regulaciones más restrictivas de existir las justificaciones técnicas.

**4.2.3.2** Se prohíbe todo tipo de descarga en:

- a) Las cabeceras de las fuentes de agua.
  
- b) Aguas arriba de la captación para agua potable de empresas o juntas administradoras, en la extensión que determinará el CNRH, Consejo Provincial o Municipio Local y,

c) Todos aquellos cuerpos de agua que el Municipio Local, Ministerio del Ambiente, CNRH o Consejo Provincial declaren total o parcialmente protegidos.

**4.2.3.3** Los regulados que exploren, exploten, refinen, transformen, procesen, transporten o almacenen hidrocarburos o sustancias peligrosas susceptibles de contaminar cuerpos de agua deberán contar y aplicar un plan de contingencia para la prevención y control de derrames, el cual deberá ser aprobado y verificado por la Entidad Ambiental de Control.

**4.2.3.4** Las normas locales para descargas serán fijadas considerando los criterios de calidad establecidos para el uso o los usos asignados a las aguas. Las normas guardarán siempre concordancia con la norma técnica nacional vigente, pudiendo ser únicamente igual o más restrictiva y deberán contar con los estudios técnicos y económicos que lo justifiquen.

En los tramos del cuerpo de agua en donde se asignen usos múltiples, las normas para descargas se establecerán considerando los valores más restrictivos de cada uno de los parámetros fijados para cada uno.

**4.2.3.5** Para el caso de industrias que capten y descarguen en el mismo cuerpo receptor, la descarga se hará aguas arriba de la captación.

**4.2.3.6** Para efectos del control de la contaminación del agua por la aplicación de agroquímicos, se establece lo siguiente:

- a) Se prohíbe la aplicación manual de agroquímicos dentro de una franja de cincuenta (50) metros, y la aplicación aérea de los mismos, dentro de una franja de cien (100) metros, medidas en ambos casos desde las orillas de todo cuerpo de agua,
- b) La aplicación de agroquímicos en cultivos que requieran áreas anegadas artificialmente, requerirá el informe y autorización previa del Ministerio de Agricultura y Ganadería.
- c) Además de las disposiciones contenidas en la presente Norma, se deberá cumplir las demás de carácter legal y reglamentario sobre el tema, así como los listados referenciales de la Organización para la Agricultura y Alimentos de Naciones Unidas (FAO).

**4.2.3.7** Toda descarga a un cuerpo de **agua dulce**, deberá cumplir con los valores establecidos a continuación (ver tabla 12).

**TABLA 12.** Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas.	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0,3
Alkil mercurio		mg/l	NO DETECTABLE
Aldehídos		mg/l	2,0
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	2,0
Boro total	B	mg/l	2,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo ECC	mg/l	0,1
Cloruros	Cl <sup>-</sup>	mg/l	1 000
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cobalto	Co	mg/l	0,5
Coliformes Fecales	Nmp/100 ml		<sup>2</sup> Remoción > al 99,9 %
Color real	Color real	unid de color	* Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr <sup>+6</sup>	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O <sub>5</sub> .	mg/l	100
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O.	mg/l	250
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Estaño	Sn	mg/l	5,0
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Fósforo Total	P	mg/l	10
Hierro total	Fe	mg/l	10,0

<sup>2</sup> Aquellos regulados con descargas de coliformes fecales menores o iguales a 3 000, quedan exentos de tratamiento.

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20,0
Manganeso total	Mn	mg/l	2,0
Materia flotante	Visibles		Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0,005
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitratos + Nitritos	Expresado como Nitrógeno (N)	mg/l	10,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	MG/L	15
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0,05
Organofosforados totales	Concentración de organofosforados totales.	mg/l	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,1
Plomo	Pb	mg/l	0,2
Potencial de hidrógeno	pH		5-9
Selenio	Se	mg/l	0,1
Sólidos Sedimentables		ml/l	1,0
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	100
Sólidos totales		mg/l	1 600
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/l	1000
Sulfitos	SO <sub>3</sub>	mg/l	2,0
Sulfuros	S	mg/l	0,5
Temperatura	°C		< 35
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0,5
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1,0
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1,0
Vanadio		mg/l	5,0
Zinc	Zn	mg/l	5,0

\* La apreciación del color se estima sobre 10 cm de muestra diluida.

