

**Evaluación de la eficiencia en la destrucción del cianuro por el método prussian blue,
utilizado en el proceso de extracción de oro en la cooperativa agrominera del municipio de**

Iquira

Tesis

Para optar el título profesional de Ingeniera Ambiental

Autores

Nidia Pérez Alarcón

María Sodedny Bahamón

Asesor

Juan Pablo Herrera Cerquera

Universidad nacional abierta y a distancia – Unad

Escuela de ciencias agrícolas, pecuarias y del medio ambiente

Ingeniería ambiental Cead- Neiva (Huila)

Agosto de 2017

NOTA DE ACEPTACION

Firma del Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Tutor

Ms. David Montenegro

Ingeniero Químico

Mis más grandes agradecimientos a mis padres y hermanos, quienes me transmitieron la perseverancia, apoyo y comprensión. A los que están, los que no están y los que continúan contribuyendo en mi formación. De corazón mil gracias.

Tabla de contenido

Resumen.....	10
Abstract.....	12
Introducción	14
Planteamiento del problema.....	16
Justificación	18
Objetivos.....	20
Objetivo general.....	20
Objetivo específico.	20
Marco contextual	21
Marco teórico.....	22
La minería.....	22
Cianuro.....	23
El cianuro en la minería	24
Compuesto	26
Complejos cianurados.....	28
Cianuro disociable en acido fuerte o cianuro.....	30
Cianuro de hidrogeno.....	30
Cianuro simple	30
Cianuros complejos.....	31
Cianuro libre	31

	5
Cianuro total (TCN).....	32
<i>Tabla 4. compuestos procedentes del cianuro</i>	34
Cianato (OCN ⁻).....	34
Tiocianato (SCN ⁻).....	34
Amonio (NH ₄ ⁺).....	34
Influencia en la naturaleza	35
Problemas sanitarios y ambientales del cianuro	37
Producción del cianuro	38
Usos industriales del cianuro	39
Método de destrucción del cianuro.....	40
Evaluación.....	40
Técnicas analíticas e instrumentales en el laboratorio.....	41
Caracterización del material	42
Método de Prussian Blue	43
Método de mecanismo en la identificación de las variables cinéticas.....	45
Método costo – efectividad.....	45
Ingeniería	46
Condiciones del mecanismo de reacción	46
Análisis estequiométrico.....	47
Secuencias.....	47
La minería del oro y el cianuro.....	48
Procesos con materiales preciosos (Acción lixivante del Cianuro).....	48

	6
Adsorción con carbón activado.....	51
Metodología	55
Discucion de resultados	56
Diagnostico	56
Eficacia del método Prussian Blue	57
Equipos y reactivos	61
Equipos:	61
Reactivos:.....	62
Análisis Estequiométrico	62
Determinación de los procesos con solución cianurada pobre y solidos residuales derivados del proceso minero.....	63
Medición de cianuro por titulación volumétrica.....	64
Cianuro libre	64
Estequiometria	65
Estequiometria del pH.....	66
Determinación de cianuro total.....	68
Procedimiento para determinación de cianuro total usando un analizador de cianuro.....	69
Desarrollo de las etapas:	69
Análisis de cianuro.....	70
Cálculos:	70
Determinación de las variables cinéticas	71
Fundamentos del tratamiento	72

	7
Método de tratamiento y seguimiento.....	73
Caracterización	74
Caracterización del residuo a tratar.....	74
Caracterización del proceso	75
Mapeo del proceso de dilución de complejos cianurados.....	75
Proceso de Dilución de los Residuos Cianurados.....	77
Proceso Mejorado de Eliminación del Efluente Cianuro.....	78
Valoración.....	79
Experimentación	79
Condiciones previas para el análisis	81
Observaciones	85
Conclusiones.....	87
Recomendaciones	90
Bibliografía	91
Anexos	93
Anexo a	93
Anexo b.....	97
Anexo c	98

Lista de tablas

Tabla 1. Variedades concernientes al cianuro.....	25
Tabla 2. Tabla de complejos cianurados.....	33
Tabla 3. Concentración de cianuro en diferentes plantas.	37
Tabla 4. Reactivos utilizados.	62
Tabla 5. Identificación de la muestra.....	67
Tabla 6. Caracterización en condiciones de pH y ORP.....	67
Tabla 7. Condiciones de pH.....	68
Tabla 8. Identificación de agentes químicos y reacción.	71
Tabla 9. Duración de la prueba.	75
Tabla 10. Seguimiento a la prueba de destrucción de complejos cianurados.....	82

Lista de figuras

Figura 1. Cianuro libre y tipos de complejos de cianuro. Fuente: (Sánchez 2011)	26
Figura 2. % de cianuro en forma de HCN. Fuente: (Arévalo 2011)	32
Figura 3. Usos industriales del cianuro durante el año 2001 (ICMM). Figura: (Arévalo 2011) ..	40
Figura 4. Perfil del potencial durante el tratamiento con NaOH. Fuente: (Sánchez 2011)	65
Figura 5. Identificación de pH. Fuente: El Autor	66
Figura 6. Relación pH y ORP. Fuente: El Autor	66
Figura 7. Cianurometro -Proceso de Dilución de los Residuos Cianurados.....	76

Resumen

La operación para el proceso de beneficio de minerales auríferos para la recuperación de oro, se lleva a cabo mediante los lineamientos del Ministerio de Minas, regulado por el Plan de Manejo Ambiental aprobado por la Corporación Autónoma Regional del Alto Magdalena- CAM y por la cual los mineros de la Cooperativa Agrominera del Municipio de Iquira son acreditados como mineros artesanos legales. El trabajo inicia en los socavones, son túneles subterráneos donde se encuentra la materia prima para el proceso de extracción del oro, Las plantas procesadoras mediante la lixiviación de metales produce complejos cianurados, generando productos finales con cianuro de sodio, y constituyentes tóxicos con alta solubilidad, como los cianatos, tiocianatos y cianuro acomplejado con metales pesados altamente tóxicos y ostentan diversas categorías de inmovilidad y trazabilidad.

La solución de agua más sólido en presencia del cianuro designa el nombre de Complejos cianurados distinguidos por su complejidad para disociarse. Mediante análisis de investigación y ante la práctica de métodos buscando la efectividad para la destrucción de los complejos, al tener conocimiento de los métodos existentes se optó por escoger el método de Prussian Blue y hacer un estudio detallado de análisis y practica para la destrucción de complejos cianurados en dos de las plantas procesadoras de la Cooperativa perteneciente al Municipio de Iquira; las cuales presenta grandes necesidades en conocer métodos efectivos y de bajo costo para ayudar a los

posibles problemas ambientales que se tiene en la zona con el trabajo y la manipulación de soluciones cianurados.

Palabras Claves: Complejos cianurados, Prussian Blue, Extracción del Oro, Tóxico, Destrucción.

Abstract

All the activities related to the process of exploitation of gold-bearing minerals are carried out under the Ministry of Energy and Mines' guidelines, which at the same time are regulated by the Autonomous and Regional Corporation in the High Magdalena (Also known in Spanish as the Corporación Autónoma Regional del Alto Magdalena-CAM) in its Environmental Management Plan. This corporation is also in charge of recognizing the gold-mining workers of the Cooperativa Agrominera del Municipio de Iquira as legal artisan gold-mining workers.

For them, the long process of gold exploitation begins in the working fronts. These fronts are found underneath the ground inside some man-made tunnels, which is where a rock formation is found. These rocks are the raw materials as they contain different minerals including gold. The process continues once the selected rocks are taken out the tunnels and transported to a processing plant where the gold is finally extracted. Some of the procedures carried out in the processing plants are leaching some minerals containing gold through a mix of cyanide compounds. The process of leaching generates a significant number of solutions containing products with high pH levels. Using the cyanide compound solution in the process generates some final products such as sodium cyanide, which contains some toxic and soluble components like cyanate, thiocyanate and other different cyanide and heavy metals compounds. These components are highly toxic and are characterized for being rigid and unmanageable.

A solution of water plus a solid in presence of cyanide is called a “Cyanide Compound”, which is known for being a compound hard to dissociate. In search of a very effective and convenient method for dissociating and disposing these compounds; and after a period of research analyzing and method applying, the Prussian Blue was chosen to be applied as the method for the dissociation and disposition of those compounds in two of the processing plants from the Cooperativa del Municipio de Iquira. This is in response of the two processing plants’ need for an effective and low-cost protocol of disposition of the different cyanide solutions and/or compounds.

Key words: Cyanide Compound, Prussian Blue, gold-mining workers, Toxics, dissociating.

Introducción

La utilización del cianuro en la industria minera lleva consigo la implementación de normas de seguridad durante el transporte, almacenamiento, uso y disposición final de esta sustancia química, para minimizar los riesgos de afectación en la salud humana y los ecosistemas. Para la reducción y eliminación del mercurio en el sector minero, la lixiviación con cianuro es una alternativa que además de mejorar la rentabilidad de la empresa minera, es un sustituto del proceso de amalgamación con mercurio, reduciendo el nivel contaminante de los pasivos ambientales generados en la operación minera, con el paso de los años.

Las modernas compañías mineras aplican el concepto de: “sistema de gestión y restauración ambiental” donde se prioriza el concepto de recuperar y rehabilitar los ecosistemas forestal e hidrográficos, las prácticas de administración de las minas respecto al cianuro deben hacerse públicas e implementarse a través de programas que sean socializados y concertados con las comunidades, puesto que son veedores de la conservación de los ecosistemas que abundan en la región y a su vez son afectados de manera indirecta por uso del cianuro en cada una de sus etapas.

Esta investigación tiene como propósito evaluar la eficiencia en la destrucción del cianuro por el método Prussian Blue, utilizado en el proceso de extracción de oro en la Cooperativa Agro-Minera del municipio de Iquira, el cual consiste en la descomposición por

complejos metálicos estables. Este método se aplica para la formación de complejos metálicos estables de difícil descomposición por oxidación. Se buscaba principalmente un método que reemplazara los ya existentes con el fin de lograr la detoxificación de los productos generados durante el proceso de lixiviación y almacenado en las balsas de contención. Se busca primordialmente conseguir un retiro seguro de las instalaciones, eliminando el riesgo que implica el almacenamiento de estos residuos.

Planteamiento del problema

Los impactos ambientales ocasionados por la minería en Colombia, a pesar del aumento en la reglamentación que ha venido progresivamente aplicándose en los departamentos productores, se constituyen como un tema de preocupación bastante álgido para las organizaciones del estado y no gubernamentales, que tienen en su haber, el cuidado de la multiplicidad de ecosistemas con los que se dispone el país.

Los puntos críticos del impacto ambiental en este sector se concentran básicamente en tres causas que acomplejan la temática: la minería ilegal, la ineficiencia de los organismos ambientales del estado, y la falta de concientización de las grandes empresas mineras frente a la excelencia medioambiental. (Juvinao, 2012)

A pesar de la gran variedad y potencialidad de recursos naturales que tiene el departamento del Huila, la actividad minera es muy incipiente, ya que en la gran mayoría de sectores mineros se desarrolla como actividad ocasional y de subsistencia, por lo cual debe de cumplir con el control sobre los impactos ambientales y con los subprogramas que garanticen la integridad de los habitantes de la zona.

Debido al trabajo continuo de los procesos de lixiviación y a las concentraciones de cianuro entre 1200 a 1800 ppm y de pH 11, a modo que las soluciones cianuradas son altamente

contaminantes, la formación de estos desechos es almacenados y posteriormente diluidos en relaveras mas no degradados y tratados correctamente.

Esto conlleva a grandes acumulaciones de aguas contaminadas con diferentes niveles de concentración de cianuro, siendo este el mayor problema ambiental causado por estos procesos. Por ello se realizó este estudio para optimizar los procesos de tratamiento de las soluciones cianuradas.

De esta manera el problema radica en la necesidad de la población para reducir los daños ambientales producidos por los procesos mineros, el método Prussian Blue cumple con la evaluación, diagnóstico y eficiencia en los problemas presentes de la extracción subterránea o a cielo abierto en la zona Minera del Municipio de Iquira, con el fin de que exista una reducción de impactos ambientales.

Justificación

En el beneficio de los minerales auríferos, el proceso de extracción del oro más utilizado, es la lixiviación con cianuro por agitación, combinado con el sistema de recuperación del oro disuelto por precipitación de oro con cinc, Merrill – Crowe. Alternativo a la recuperación con cinc se utiliza el proceso de adsorción de oro en carbón activado.

En cumplimiento a la ley 1658 del 2013, por la cual se establece requisitos e incentivos para la reducción, eliminación y comercialización del mercurio, la Cooperativa Minera del municipio de Iquira establece los parámetros y mediciones adecuadas para minimizar los índices de afectación e impactos por vertimientos ocasionadas en las plantas procesadoras de este metal valioso; de esta manera se considera que mediante el análisis de cada uno de los procesos realizados en una planta de producción de oro, se pueden analizar los impactos directos y el alcance de ellos sobre el medio ambiente. Analizando cada uno de las sustancias químicas utilizadas especialmente el cianuro, desarrolla un mayor interés en la mejora de métodos para la suplencia y utilidad de esta sustancia química, puesto que es el elemento que más genera impacto sobre los ecosistemas presentes en el área de influencia. (Minambiente 1658 de 2013).

De esta manera se prioriza el tratamiento de neutralización de aguas cianuradas y lograr dar un mejor manejo a los residuos de las lixiviaciones, la búsqueda de alternativas para disminuir las cantidades de aguas con cianuro crea la necesidad de investigación para llegar al

conocimiento del método que logre cumplir con la función de descomposición de residuos cianurados, y conseguir mejorar los índices de contaminantes en disposición final. El método de Prussian Blue escogido por su eficiencia en el desarrollo de la actividad, permitiendo la descontaminación de fuentes hídricas en la zona Iquireña, el mejoramiento de la salud en los habitantes y en el cumplimiento de requisitos ambientales, para que el desarrollo económico este sujeto a mejorar los impactos ambientales.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la eficiencia de destrucción del cianuro por el método Prussian Blue en el proceso de extracción de oro en la Cooperativa Agrominera del municipio de Iquira.

Objetivo específico.

- Diagnosticar las condiciones del manejo y disposición del cianuro en la zona minera del Municipio de Iquira.
- Determinar la eficacia del método Prussian Blue en la descomposición por complejos metálicos estables.
- Evaluar la eficiencia de destrucción de cianuro del método Prussian Blue.

Marco contextual

La presente tesis, titulada “evaluación de la eficiencia en la destrucción del cianuro por el método Prussian blue, utilizado en el proceso de extracción de oro en la cooperativa Agrominera del municipio de Iquira”, en las soluciones finales de lixiviación con cianuro, en el proceso de extracción de oro en minerales auríferos del municipio de Iquira.

Iquira es un Municipio Colombiano ubicado en el departamento del Huila, limita por el oeste con Nátaga y Páez (Cauca). La economía del municipio se sustenta en actividades agropecuarias, resaltando el liderazgo que ha tenido en los últimos años el desarrollo basado en la minería.

Al lado sur a una corta distancia del municipio de Iquira se encuentra el corregimiento de Pacarní, donde están ubicadas las instalaciones administrativas de la Cooperativa Agrominera del municipio de Iquira, posteriormente en las veredas aledañas de este corregimiento se encuentran situados los yacimientos de extracción del material precioso, de igual forma la maquinaria necesaria para llevar a cabo el proceso de recuperación del oro en plantas de beneficio, estas debidamente controladas bajos los lineamientos de la Cooperativa; los puntos de extracción de la materia prima se distribuyen en las veredas Buenos Aires, El Cedro, Alto Damitas, Porvenir, donde son reconocidas por sus excavaciones.

Marco teórico

La minería

A inicios del siglo XVI en la conquista española, en la época precolombina, los españoles se apropiaron de las explotaciones de oro indígena, haciendo uso del conocimiento de los nativos, el cual les permitió ubicar la procedencia de quebradas y ríos, donde obtenían el oro de las fuentes naturales, de esta manera nace la minería en nuestro país. (Arévalo, 2011)

De esta manera nació la explotación de oro en nuestro país, con la legislación minera que regía en España desde la edad media traída por los gobiernos de la colonia, impuesta de manera formal a la actividad minera de los territorios precolombinos. El oro fue hallado en los ríos procedentes de nuestro territorio, en las tres cordilleras, en las arenas y limo del fondo, se descubrió que estaban cargados de oro, de aquí surgió el trabajo en “batea” o también llamada “cuna” estas eran utilizadas por los españoles o mestizos para la recuperación del metal precioso, una batea era suficiente para un hombre con resistencia física, carácter y ambición dedicar años a este trabajo y para que casualmente alcanzara a enriquecerse, sin contar con los peligros expuestos a un accidente, una enfermedad que posiblemente podrían acabar con su vida. En unos pocos sitios como el Nuevo Reino de Granada disfrutó de las minas de socavón, explotadas de

manera rudimentaria durante muchos siglos, de esta forma simple y primitiva da paso a la minería. (Arévalo, 2011)

Cianuro

El cianuro es una sustancia química altamente toxica en pequeñas dosis, puede ser un gas que no posee ningún tipo de color. El cual se produce de una forma muy natural en el planeta. Como en las plantas, los insectos y microorganismos como método de protección. El cloruro de cianógeno (CICN), Es un líquido o gas incoloro, el cual se usa en fumigantes, limpiadores de metales, la producción de caucho sintético, síntesis química o como gas de guerra.

El cianuro en la mayoría de los casos se presenta con olor, aunque a veces viene sin olor, y existen personas que no logran detectar su aroma debido a su problema genético. Muchos de los cianuros que están en el suelo y en el agua, derivan de los procesos industriales, como procesos mineros, plantas de hierro o acero, industrias de sustancias químicas orgánicas, otras fuentes de cianuro son el tubo de escape de vehículos y la quema de basuras. (Fernández, 2007)

El cianuro presenta diferentes usos, la producción de cianuro oscilan en el mundo alrededor entre un 1.4 millones de toneladas por año. Siendo las industrias químicas e industriales las principales consumidoras, reuniendo alrededor del 82% de la demanda, la minería consume un 18% principalmente como cianuro de sodio. (Fernández, 2007)

Para el proceso de flotación es utilizado el cianuro de sodio o de calcio los cuales son muy utilizados en la minería, donde su principal función es la disociación de los minerales

asociados al azufre (minerales sulfurados de hierro, zinc y cobre) de la misma manera actúan evitando la flotación de la pirita, pirrotita entre otros; no obstante, el cianuro es la sustancia química más utilizada y conocida en el proceso de recuperación de oro por lixiviación.

El cianuro en la minería

La utilización del cianuro en la industria minería logra remontar desde 1704, dado que los científicos Dieppel y Diesbach hallaron el “Azul de Prusia”, o ferrocianuro de hierro.

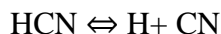
Inmediatamente, en 1783, Scheele notifica el artículo impuesto sobre el disolvente del oro en procedimientos de cianuro. Bajo la aparición de estudios y hallazgos en los Estados Unidos registrados en documentos los métodos del uso del cianuro para la extracción del oro a partir de 1869, pero la primera planta de cianuro en escala comercial estuvo en la mina Crown en Nueva Zelanda en 1889, para posteriormente extenderse a EEUU, Australia, México, Sudáfrica y Francia. (Arévalo, 2011)

La sustancia química es empleada dentro del sector minero porque hace parte de las sustancias que diluyen en combinación con el agua el oro, permitiendo la recuperación del oro disuelto en la solución cianurada; es usado fundamentalmente para adquirir oro cuando el mineral tiene baja ley o cuando no logra extraerse a través de otros métodos físicos.

Las diferentes reacciones que asocian al ion cianuro con su composición logran ser agrupadas en las categorías:

Ión Cianuro: el ion CN^- monovalente de representación CN^- , el propio contiene el conjunto cianuro $\text{C}\equiv\text{N}^-$ radica de un átomo de carbono con un enlace triple con un átomo de nitrógeno. Con terminología refiriéndose únicamente al anión libre CN^- en solución. (Arévalo, 2011) (Fernández, 2007)

HCN Molécula: El HCN atómico es un elemento neutro el cual se menciona como cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico. Este gas incoloro o líquido que presenta un punto de fermentación y ebullición de 25.7°C . Se conoce como un ácido débil, altamente soluble en agua, con una invariable de disociación de 4.365×10^{-10} y una $\text{pK}_a = 9.31$ a 20°C (Broderius, 1970) para una reacción de equilibrio de:



Los iones al disminuir la temperatura del HCN, logra valores alternos y de esta manera el CN forma complejos metálicos con diferentes iones, coexistiendo la participación química en diferentes campos industriales. (Arévalo, 2011)

Tabla 1. Variedades concernientes al cianuro

Variedades concernientes al cianuro	
Anión Tóxico	CN
Ácido Cianhídrico	HCN
Complejo Elemento-Cianuro	Metal-CN
Cianato	CON
Tiocianato	SCN

Tiosulfato	$S_2O_3^-$
Catión Amonio	NH_4^+

Fuente: (Arévalo 2011)

Compuesto

Existen diferentes formas en las que se presenta el cianuro en las soluciones cianuradas de la industria minera, cuando la sal de cianuro de sodio se disuelve en agua se obtiene una solución con cianuro libre, a medida que se añade los minerales y ocurren las reacciones químicas con los diferentes compuestos minerales, se obtienen otras especies de cianuro complejas, las cuales se pueden clasificar en cianuros estables y débiles. (Arévalo, 2011)

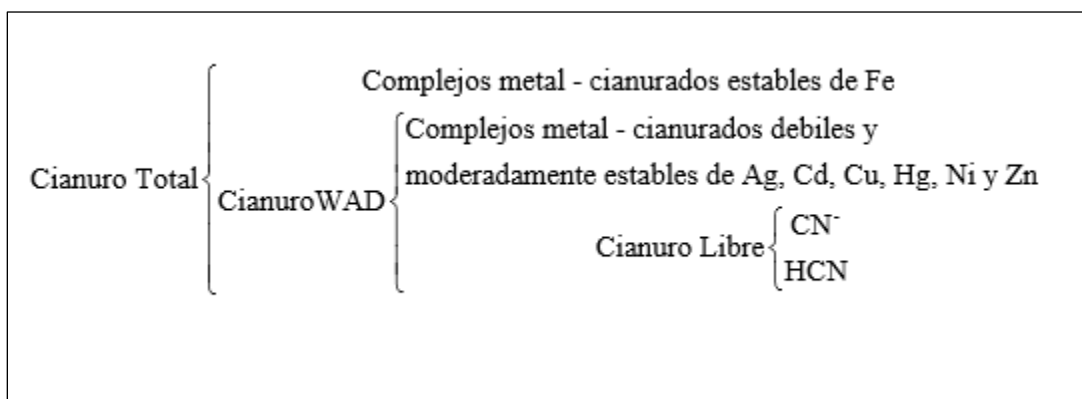


Figura 1. Cianuro libre y tipos de complejos de cianuro. Fuente: (Sánchez 2011)

Tabla 2. Complejos cianurados

Concepto	Descripción
-----------------	--------------------

<p>Complejos cianurados</p>	<p>La sal de cianuro que se disuelve en el agua como un catión y un anión y este es nombrado ion cianuro. El anión, establecido como complejo, logra continuar con la disociación ocasionando la coacción de un catión y unos cuantos iones de cianuro. (Compañía Minera - Guía Ambiental para el manejo de cianuro).</p> <p>La formación de complejos es limitada, utiliza los elementos de transformación o también llamados metales de transición ubicados en el bloque “d” de la tabla periódica y restante a los otros elementos, como son el zinc, cadmio y mercurio (Cotton y Wilkinson, 1972). Los estados de oxidación de los 28 elementos pueden crear un número considerable de complejos con el cianuro, la totalidad aniónicos, de esta manera alterando las propiedades de elementos en una solución o reacción química. (IEC Ltd., 1979).</p> <p>Los complejos metálicos y su estado dentro del proceso son regulados por la solución de cianuro mediante la transferencia de masa, el metal crea un producto con bajo porcentaje de disolución, que a su vez reanuda y se mezcla con el ión cianuro excedente de este modo crea complejos de cianuro accesible y constante. La concentración de cianuro y del ion son factores determinantes en las concentraciones de disociación de los complejos solubles.</p>
<p>Compuestos simples de cianuro</p>	<p>Básicamente se determinan como compuestos simples porque se crean a partir de la disolución de los compuestos iónicos en el agua, estos redimen un ion y un catión de cianuro; son compuestos producto de las reacciones de ácido y las sales base. Los compuestos simples de cianuro logran transformarse en cianatos, ya que son elementos pertenecientes al grupo CON, estos permiten circular por los procesos de enmohecimiento en beneficio de los métodos de mejora para los efluentes. Además, logra crear Tiocianato mediante la reacción de compuestos agregados y de bajo nivel de cianuro y azufre.</p>
<p>Cianuro disociable en</p>	<p>Es el término que recibe los compuestos de cianuro los cuales se desintegran bajo el descenso de un ácido débil también llamado estado de reflujo el cual regularmente se encuentra en pH</p>

ácido débil (CNWAD)	4,5 a 5 descienden de cianuro de níquel, cadmio, zinc, cobre y plata debido a que promueven alteraciones en los niveles de cianuro libre en el ambiente.
Organocianuros	Pertenecen a agregados orgánicos que competen dentro del grupo $-C=N$ y son denominados como cianuros o nitrilos; estos compuestos por sus reacciones y composición presentan alteraciones y diferentes comportamientos análogos al de los cianuros simples. El acrilonitrilo que es otro organocianuro funciona bajo la desintegración y producción de amoniacio y ácidos lo cual es una conducta semejante a las formas orgánicas del cianuro.

<p>Cianuro disociable en acido fuerte o cianuro</p>	<p>Concepto metódico designado a los elementos cianurados los cuales son sometidos a las reacciones con ácido débil, y permite la descomposición de los ácidos enérgicos a niveles bajos. De esta manera se desintegran paulatinamente a comparación de los cianuros WAD en diferentes ambientes; siendo estos dinámicos, complejos e inmutables en procedimientos con hierro, cobalto y oro.</p>
<p>Cianuro de hidrogeno</p>	<p>También llamado ácido cianhídrico (HCN) con características y propiedades líquidas, presenta un gas incoloro con punto de ebullición a un estándar de valor 25.7 °C. Por consiguiente, se presenta un ácido que es altamente accesible en agua y de permanencia disociable. (Broderie, 1970).</p>
<p>Cianuro simple</p>	<p>Los cianuros simples forman parte de las sales metálicas del cianuro de Hidrogeno (HCN), Son sales venenosas, las cuales se conocen el cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianuro de calcio, cianuro de níquel, cianuros de cobre, cianuro cuproso, cianuro cúprico, cianuro de zinc, son solubles en agua., estos a su vez producen cationes alcalinotérreos (agentes reductores fuertes) y aniones cianurados.</p> <p>Los cianuros simples son compuestos iónicos que se descomponen directamente en el agua rescatando un catión y un ion cianuro. Por ejemplo, el cianuro de sodio, el cual se puede encontrar en algunos tipos de agua en bajas concentraciones, puede ser muy toxico y venenoso. Es conocido también con el nombre de prusiato de sodio o sal sódica del ácido cianhídrico.</p> <p>El cianuro de sodio NaCN y el cianuro de calcio (Ca(CN)2) se manejan generalmente en el proceso de minerales auríferos.</p>

<p>Cianuros complejos</p>	<p>El contenido químico del ion cianuro es manejado en las áreas industriales, sus características estabilizan la formación de complejos con diferentes iones metálicos. Es limitada la formación de los complejos debido a los componentes metálicos de transición del bloque (d) en la tabla periódica de demás elementos como zinc, cadmio y magnesio (Cotton y 28 Wilkinson, 1972). Los complejos cianurados se forman mediante los procesos secuenciales a la disposición del metal cuando crea un proceso de menor estabilidad, este mismo reacciona con el ion cianuro sobreabundante para establecer el complejo accesible y constante. La generación de la concentración de los complejos de cianuro depende del ion cianuro libre.</p>
----------------------------------	--

(Fuente: Arévalo, 2011)

Cianuro libre

Su definición precisa a estructuras de cianuro atómica e iónica redimidas en disolvente húmedo por la precipitación y segregación de variados componentes cianurados y de nivel complejo. El cianuro de hidrógeno volátil o húmedo conocido por las siglas (HCN). El concepto del químico toxico llamado cianuro se presenta en etapa libre y se limita a un número determinado de variedades, el presenta su ión cianuro (CN-) y ácido cianhídrico o también conocido como cianuro de hidrógeno (HCN). En la simetría de las dos convenciones es relativa a dos formas, depende del pH del sistema. (Arévalo, 2011)

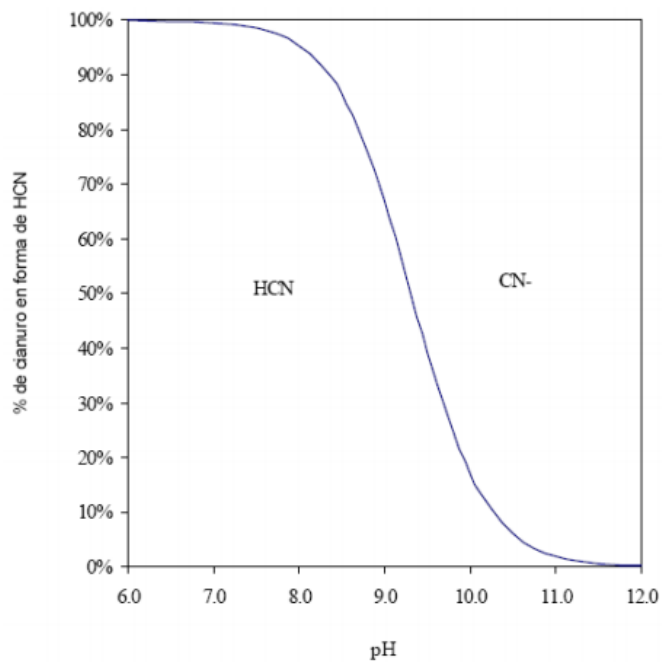


Figura 2. % de cianuro en forma de HCN. Fuente: (Arévalo 2011)

Cianuro total (TCN)

Es determinado cianuro total a los compuestos de cianuro presentes en soluciones líquidas, siendo un procedimiento metódico, el porcentaje de cianuro total es determinado según los métodos analíticos y las metodologías a analizar en cada solución y de esta manera es determinado. (Arévalo, 2011)

Tabla 3. Tabla de complejos cianurados.

Clasificación				
cianuro libre	cianuro simple	Cianuros complejos débiles	complejos de Cianuros prudentemente dinámicos	Cianuros complejos enérgicos
Compuestos				
CN , HCN	Fácilmente soluble NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ Relativamente insoluble Zn(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ ,Cu(CN) ₂ , Ni(CN) ₂ , AgCN	Zn(CN) ⁻² ₄ , Cd(CN) ⁻¹ ₃ ,Cd(CN) ⁻² ₄	Cu(CN) ⁻¹ ₂ ,Cu(CN) ⁻² ₄ ,Ni(CN) ⁻² ₄ , Ag(CN) ⁻¹ ₂	Fe(CN) ⁻⁴ ₆ , Co(CN) ⁻⁴ ₆ , Au(CN) ₂ , Fe(CN) ⁻³ ₆

(Fuete: Arévalo, 2011)

Tabla 4. compuestos procedentes del cianuro

Cianato (OCN⁻).
<p>Producto formado durante el proceso de minerales por medio de la obstrucción del Ion toxico y el Ion cúprico, aunque en algunos casos el sistema para los derrames en los efluentes donde está el cianuro adherido, debido a lo cual el agente oxidante del ion hipoclorito o peróxido de hidrógeno. El género químico, resulta mediante la reacción del cianuro con especies sulfurosas.</p>
Tiocianato (SCN⁻).
<p>Gracias al procedimiento de lixiviación se forma el tiocianato porque mediante las reacciones de cianuro incorporan sustancias con niveles de azufre y oxígeno, debido a la aireación previa durante el proceso de cianuración las cuales se transforman en polisulfuros o de forma mineral según las reacciones dadas por los tiocianatos.</p> <p>Por consiguiente, la formación de este agente químico durante el proceso de cianuración se presenta de forma más estable en relación con el Cianato a modo acuoso, además que es de mayor resistencia en la fotodescomposicion debido a la operación de diferentes organismos que se oxidan para formar sulfuro y amoniaco. Esto ocurre porque diversos cuerpos poseen tiocianato a modo de generar el nitrógeno, posteriormente cuando se agota el amoniaco disponible debido que los procesos de descomposición químicos son lentos.</p> <p>La constante en los tiocianatos es mayor en correlación al estado líquido. Constituyentes de sales con la plata, plomo, mercurio y zinc; asimismo tiene la facilidad de crear complejos equivalentes al de los metales de transformación.</p>
Amonio (NH₄⁺).
<p>Es un gas incoloro, presenta olores de mal aspecto incomodos para la respiración además que es un gas toxico, fácil de diluir en agua y conlleva a reacciones dinámicas de carácter básico, preexistiendo a favor para las plantas; el amonio es el producto químico en la industria para la producción de nitrato de amonio, ácido nítrico y demás compuestos orgánicos.</p>

La formación del ion amonio se realiza moderadamente cuando el cianuro se hidrolizará en el agua formando el (NH_4^+) .

Siendo la hidrólisis la desintegración de núcleos orgánicos e inorgánicos complejos en diferentes sustancias simples por efectos del agua, es una sal que crea disolventes acidas o básicas. Para la formación del amonio en procesos de cianuración es necesario de las carteristas del cianuro, para los niveles de pH periódicamente manejados en 10,5. A pesar que la apariencia de la sustancia es más posible en los remanentes que dominan el cianuro a causa de la hidrólisis del cianato pese a que la obstrucción no sea a favor de un pH alto.

(Fuete: Arévalo, 2011)

Influencia en la naturaleza

El cianuro formado por el carbón y el nitrógeno, dos elementos concurrentes en nuestro entorno dado que los dos constituyen cerca del 80% del aire que respiramos, forma componentes de moléculas orgánicas mediante los cuales regulan las formas de vida coexistentes en el planeta.

El cianuro presente en la naturaleza en diferentes proporciones, concerniente a las participaciones físicas y químicas de los estados y de las materias naturales; resaltando en los sólidos, los suelos y las rocas en mayor o menor cantidad; también con estructuras de hierro y magnesio, además de ser compuestos de material orgánico, gases en ciertos casos y agua. Son agregados que logran reanudar bajo las soluciones de cianuro en el proceso de lixiviación de pulpas, en el estancamiento de productos, se forma pilas de solidos de los residuos del proceso en estanques profundos don se recupera la solución cianurada. La cantidad o acidez bajo el control del pH pueden controlar los componentes solidos de la solución en lo que describe la alcalinidad, nivel de equilibrio y clase de enmohecimiento o reducción facilitando el resultado de adhesión

por cambio de iones en la obstrucción química de la solución cianurada y la reacción de elementos insoluble. (Begoña, 2007)

Dado que el cianuro de hidrogeno está formado en la naturaleza de forma natural y como precursor de los aminoácidos, contribuyendo al mecanismo de protección de las plantas y los animales convirtiéndolos en una forma de recurso propio; en ciertas plantas procesadoras, el cianuro está contemplado en niveles considerables que se puede clasificar a manera “delicadas” si existieran coligadas a procesos manufacturados; en muchas frutas, verduras, semillas y nueces contiene un agregado similar al amigdalina de origen natural del cianuro de hidrogeno, (HCN), con diferentes concentraciones regulando su grado de toxicidad en el ambiente.

Por lo demás el cianuro está incorporado de manera natural en diferentes concentraciones y estructura, en la cadena antropogénica también en las soluciones de los vehículos, el humo producido por los cigarrillos y la sal de cocina; a continuación, se relación plantas de variedades dulces con la concentración en mg/kg. (Arévalo, 2011)

Tabla 5. Concentración de cianuro en diferentes plantas.

Plantas	La cantidad en medida en (mg/kg)
Yuca (Diversidades apacibles)	
Hojuelas	377-500
Cepas	138
Raíces drenadas	46 -≤ 100
Pasta	81
Pico de bejuco	Max 8000
Semilla Amarga	280- 2.500
Sorgo (vegetal nuevo, exhaustivo)	Max 2.500

(Fuete: Arévalo, 2011)

Problemas sanitarios y ambientales del cianuro

El proceso de lixiviación para la disolución de oro se trabaja a una concentración de cianuro libre de 1.500 a 2.000 miligramos por litro de agua. Según la Academia Nacional de Ciencias de EEUU, la absorción de tan sólo 50 mg de cianuro mata de inmediato a una persona, este es el grave peligro de tomar agua contaminada con este agente químico. Sin embargo, el cianuro libre se transforma rápidamente gracias al efecto de la luz solar, algunos químicos producidos alcanzan a mantenerse durante diversos años. La Organización Mundial de la Salud instituye que para que el agua sea estimada como agua potable, la concentración de cianuro que contiene no puede sobrepasar los 70 µg (microgramos). Concentraciones más bajas que 50 mg/l posee efectos destructores en la fauna marítima y en el medio ambiente en general,

eliminando desde el fitoplancton hasta los peces kilómetros río abajo y matando toda la cadena ecológica. (Pérez, 2007)

El cianuro deteriora la vitalidad de la vida ambiental debido al alto grado de toxicidad, en cuanto entra en contacto con el ambiente reacciona y forma iones que afectan en gran medida al ambiente, la concentración regula el tipo de daño a causar ya sea problemas ambientales o sanitarios, los problemas principales son directamente a la vida acuática, los efectos son irreversibles ya que se presenta muertes en los peces del afluente aun con bajo porcentaje de cianuro, lo que cabe resaltar los efectos a la salud de los humanos, para el uso de este toxico hay que tener las medias adecuadas de prevención para el caso de derrames con complejos cianurados. (Arévalo, 2011)

Producción del cianuro

En el mundo hay cuatro productores primarios de cianuro sólido, líquido y gaseoso: Dupont y FMC Corporación (en los Estados Unidos), ICI (en Inglaterra) y Degussa Corporación (en Alemania). La producción anual mundial de HCN es de aproximadamente 1,4 millones de toneladas de HCN de la cual el 20 % se emplea para producir cianuro de sodio (NaCN) con un amplio destino hacia la minería (Fig. 2) y el 80 % restante se usa en numerosas actividades industriales, como por ejemplo, en la elaboración de diversos compuestos químicos. (Arévalo, 2011)

Usos industriales del cianuro

Mediante los componentes del cianuro es ampliamente utilizado en la industria química, la fabricación de químicos orgánicos debando una manufactura de cianuro de un 80%, donde la producción total mundial pertenece a químicos, otras aplicaciones industriales incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el endurecimiento del acero, las aplicaciones fotográficas, como aditivo anti aglutinante en la sal usada para derretir el hielo en los camino 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 y la producción de goma sintética. (Pérez, 2007)

Por otro lado, el cianuro también es utilizado en los productos farmacéuticos como el Laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el Nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial. De igual forma los componentes del cianuro son utilizados en las vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen sus huellas.

El 20 % de la producción de cianuro es utilizada para la fabricación de cianuro de sodio, cuya fórmula es segura mediante la manipulación, manejo y usos convincentes, de este porcentaje, el 18% del total es destinado al sector minero en todo el mundo, mayormente para la producción de oro. (Arévalo, 2011)

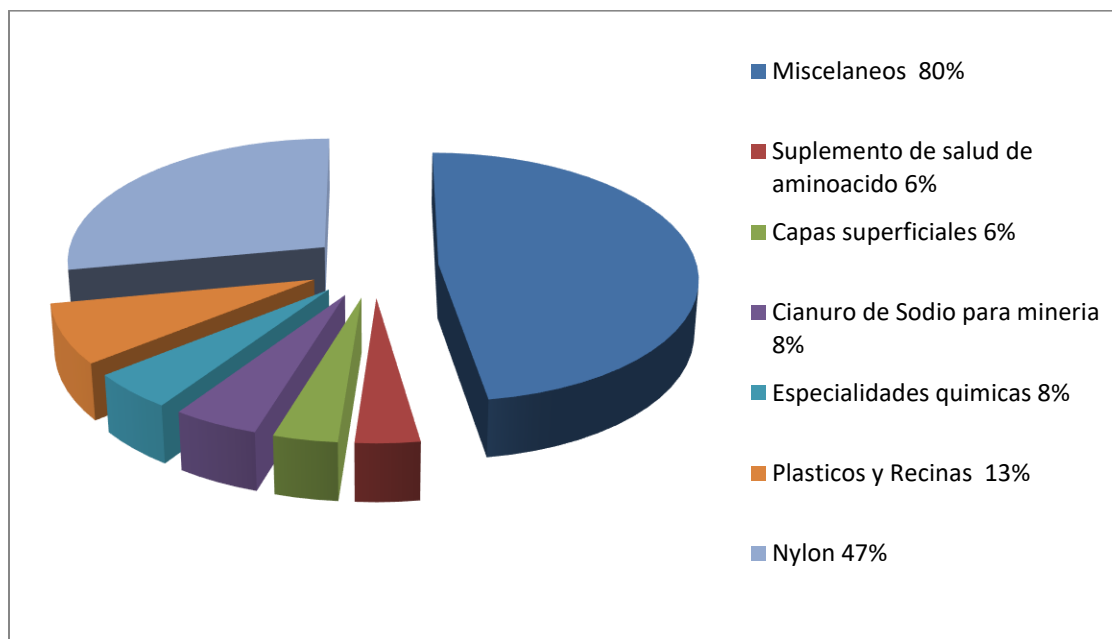


Figura 3. Usos industriales del cianuro durante el año 2001 (ICMM). Figura: (Arévalo 2011)

Método de destrucción del cianuro

El método de destrucción de cianuro fue determinado a la disertación de conocimientos y análisis en relación con las tecnologías implementadas y al costo, lo cual el método óptimo fue el método de PRUSSIAN BLUE siendo el más apropiado para la destrucción de complejos cianurados, debido a sus avances tecnológicos y su rigurosidad para efectuarlo siendo este compatible con los tratamientos de aguas para la disposición final en un retorno al proceso.

Evaluación

Se tomaron dos muestras una de ellas identificada como "cabeza-solución cianurada rica" y la otra "cola-solución cianurada pobre" previo a la preparación de las muestras son refrigeradas

para sean almacenadas, transportadas hasta el lugar de análisis y además de conservar el exceso de NaOH, no obstante, antes de ser analizadas son reposadas en el ambiente para lograr una temperatura ambiente.

El Servicio Geológico Colombiano, sede Cali, nos abrió las puertas de sus instalaciones y nos puso a su disponibilidad conocimientos y prácticas que nos permitieron dar a cabalidad al proyecto de destrucción de complejos cianurados por medio del método Prussian Blue.

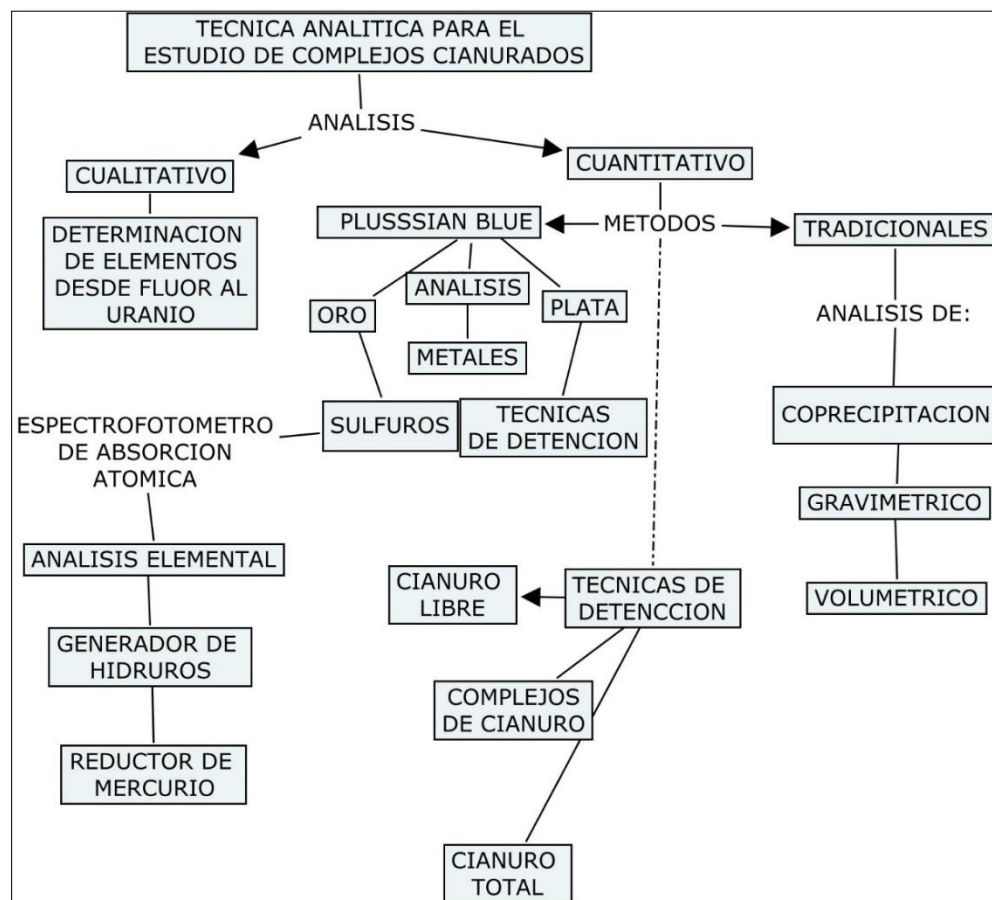
Técnicas analíticas e instrumentales en el laboratorio

La ejecución de los estudios sistemáticos y metodológicos procesan los saberes de las técnicas utilizadas, la instrumentación en los diferentes campos aplicativos e investigativos para optimizar los procedimientos y buscar alternativas tecnológicas de continua mejora y logrando resultados metódicos para solventar problemas presentados en la búsqueda de datos indeterminados. Con la implementación de métodos sencillos y de bajo costo como el método propuesto de Prussian Blue que expone resultados infalibles y confiables dentro de las diferentes líneas investigativas y dentro de las exigencias químicas en la aplicación de métodos versátiles tales como atómicos y moleculares que permiten la identificación, evaluación, cuantificación y cualificación de variedades cinéticas o elementos químicos de diferentes muestras de diversos estados. Los métodos expuestos son cuantitativos y cualitativos, cada uno con información analizada resolviendo la evaluación al estudio de interés para el método Analítico e Instrumental del protocolo para resolver el problema de los complejos cianurados y darles manejo a las partículas en suspensión de CN. (Arévalo, 2011)

Caracterización del material

La caracterización del mineral se establece a partir de la ejecución e implementación de métodos analíticos aplicados para evaluar los diferentes elementos de los materiales y lograr cuantificar y calificar los datos obtenidos en los estudios a las muestras presentadas de los procesos mineros apoyando la selección de métodos que estén directamente coherentes con las condiciones de calidad en el método o técnica instrumental para la destrucción de los complejos cianurados presentes en el mineral de la planta de estudio.

Diagrama2.. Métodos Analíticos e Instrumentación Química.



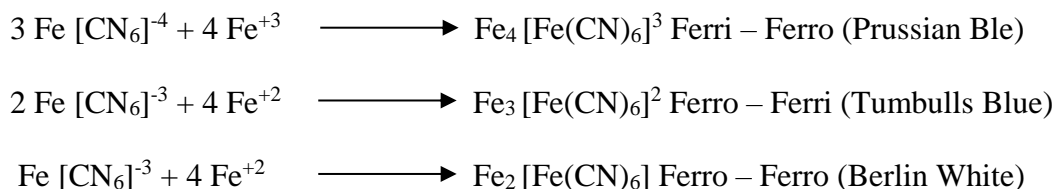
Fuente: Autor

Método de Prussian Blue

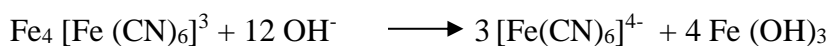
Es un método confiable el cual consiste en la destrucción de complejos cianurados por medio de la degradación de cianuro libre y total por medio de agentes químicos y cálculos cuantitativos para la obtención de resultados. En el procedimiento la solución contiene diferentes

metales los cuales se deben cuantificar y tratarlos con químicos para lograr cuantificar la muestra.

El método funciona como un indicador a los resultados para los niveles de efectividad en el procedimiento, el ion complejo es identificado por medio del color Prussian Blue y la determinación de la cantidad de químicos a agregar en la solución. Según (Sánchez 2011).



Si en la solución hay falencias de ion hierro logra establecer $\text{Fe } [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Prussian Blue y posterior se establece hexacianoferrato soluble. Finalizada la reacción se presenta en color azul lo cual exterioriza que el procedimiento en el tratamiento de la muestra es incompleto. Adicional si el pH incrementa el valor se altera y se crea la reacción de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insoluble, debido a que aumenta el valor de hexacianoferroso residual, por consiguiente, la separación del líquido y solido se debe hacer en $\text{pH} < \text{de } 6.0$



Esto significa que para el tratamiento de las soluciones cianuradas por medio de este método es prioritario y fundamental en el proceso el ajuste de pH y la adición de la cantidad necesaria de sales de hierro. (Arévalo, 2011)

Método de mecanismo en la identificación de las variables cinéticas

Método costo – efectividad

La metodología en el estudio económico compara los costos por mecanismo en el proyecto. La opción costo efectividad, es una comparación entre el costeo y la eficacia, permitiendo calificar opciones de variables para el análisis de alternativas del costo del proyecto, la comparación de las invenciones o estudios similares estable conocimientos propios para subrayar la clasificación que permiten el efecto de los mismos.

El nivel de efectividad y del costo es directamente adherido al objetivo establecido por el proyecto. El método de costo y efectividad se selecciona mediante los criterios de validez y confiabilidad.

El indicador establece el nivel de confiabilidad, los resultados están ligados a la efectividad, no obstante, los indicadores en algunos casos no son confiables, por consiguiente es recomendado el análisis de efectividad de los costos facilitando una condición moderado para el rango de efectos.

El indicador se hace valido cuando la relación del costo y efectividad son subyacentes en el impacto de eficacia.

El proyecto económico se estableció según el método Costo- Efectividad el cual emplea diferentes indicadores para el beneficio del sector trabajado, las variables del proceso son estudiadas mediante las alternativas, los valores y flujos tecnológicos para establecer un mejor proceso. Los instrumentos y ejecución del método asimilan el perfil de beneficios económicos en

relación con los objetivos esperados en el proyecto, el análisis y la justificación se emplean en este proyecto.

Ingeniería

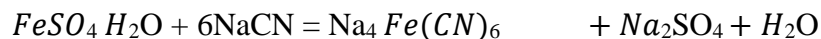
Mediante el estudio del método de Prussian blue para la destrucción de complejos cianurados con el mérito de la carrera de ingeniería se busca los métodos más actualizados de innovación, invención, métodos mejorados con técnicas y herramientas para lograr minimizar los impactos ambientales.

Condiciones del mecanismo de reacción

El componente de las reacciones bajo las condiciones para los procedimientos es debidamente conocido y adaptados para operar el proceso escogido bajo la determinación de la relación del tiempo con el cambio de concentración de energía y la velocidad con la que se forman los compuestos. De esta manera será una guía para el desarrollo de la caracterización en la destrucción de complejos cianurados.

Análisis estequiométrico

La oxidación se establece mediante la reacción del peróxido de hidrogeno con el cianuro, ocurre en una etapa donde se distingue por dos secuencias: (Sánchez 2011)

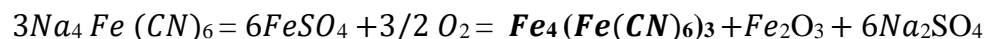
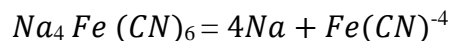


Secuencias

Secuencia inicial: Reacciones de “Limpieza”

El sulfato ferroso procede a modo de catalizador y agente transcendental mediante la oxidación de cianuro, en especial para excluir los complejos metálicos. La función del Sulfato ferroso es integrar los complejos metálicos de cianuro, los hidróxidos que se reaccionan como precipitados. Procede a manera de “limpiador” hacia la destrucción de cianuros libres y disociables en ácido débil por acción del Sulfato ferroso mono- hidratando en solución.

La reacción con el sulfato ferroso realiza la degradación de alcalinidad, lo cual se agrega soda caustica o cal para controlar e inspeccionar el pH a nivel básico para establecer la reacción de destrucción de complejos.



Azul de Prussian

Segunda Secuencia: “Hidrólisis del Cianato”

En la segunda etapa adición con peróxido de hidrogeno.



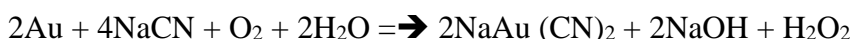
Lo significativo de la reacción es utilizar el peróxido de hidrogeno, la reacción estequiometria en función del CN- y el H₂O₂.

La minería del oro y el cianuro

Procesos con materiales preciosos (Acción lixivante del Cianuro)

Los metales destacados en la minería, como el oro y la plata logran ser recuperados por medio de procesos de lixiviación, se recurre al cianuro para formar complejos estables. La principal demanda como requerimiento de agente oxidante, establecido para el proceso de la recuperación del material precioso.

Mediante la siguiente ecuación Habashi (1967) estudió el proceso, interpretando los patrones de cianuración y expuso la ecuación, la cual determina la disolución en la reacción:

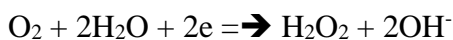


La ecuación estudia los procesos de corrosión por medio del oxígeno, recupera las partículas de la extensión resistente es decir catódica, en ocasiones la zona anódica permite ceder iones en el área e incorpora al procedimiento como complejo de cianuro. De esta manera permite la relación de dos reacciones químicas con electrón de igual semicelda.

Reacción anódica:



Reacción catódica:



En la lixiviación, el oro y la plata se disuelven en la solución cianurada y de esta forma son combinados. Es importante lograr una apropiada área de contacto acorde con la granulometría es decir, con la molienda fina. Así mismo se emplea para los sólidos en los cuales el oro se halla disperso dentro de sulfuros o mina oxidada. Utilizando la tostación, la oxidación líquida a alta temperatura o corrosión biológica se puede usar siempre y cuando, la solución de cianuro logre llegar a los metales preciosos. Las soluciones cianuradas para la lixiviación de metales preciosos, se dispone por lo general cianuro de calcio o de sodio. La inmovilidad de estos procedimientos obedece a los estándares del pH; a más bajo pH se beneficia la pérdida de cianuro y de esta manera se forma ácido cianhídrico (HCN). (Begoña, 2007)

Con la finalidad de suspender el cianuro en la solución y disminuir las emisiones de complejos cianurados de hidrogeno en los procesos, se adiciona cal para que reaccione con los iones de hidrogeno. Las adiciones de cal también contribuyen a precipitar las partículas de los materiales en el proceso de lixiviación una vez se termine la reacción.

Acerca del protocolo en la lixiviación de minerales que contienen los metales precisos, se producen diferentes reacciones secundarias, los efectos de estas reacciones como resultado de los complejos cianurados los cuales afloran en las plantas de proceso, trayendo múltiples problemas ambientales y en algunos casos con consecuencias irreversibles; las propiedades del mineral que hacen parte de las reacciones paralelas que consumen cianuro, se mencionan como cianicidas. Conforme a lo establecido se refieren a las resistencias de los cianicidas más frecuentes y los elementos que pueden surgir en los efluentes, por ellos es de suma importancia la caracterización

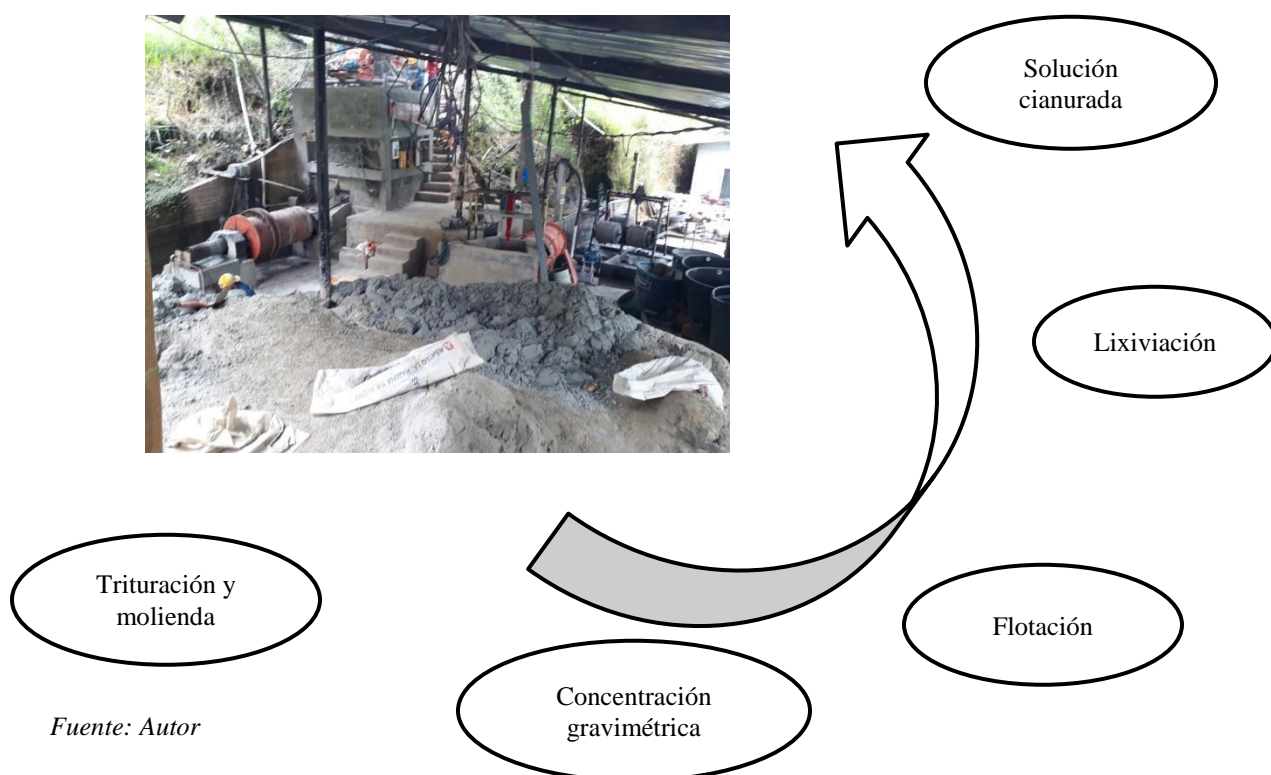
de las aguas cianuradas y realizar el debido tratamiento según los estudios de pH, concentración de cianuro libre y total para optimizar la eficiencia en los procesos de tratamientos de aguas en la planta. (Arévalo, 2011)

Tabla 6. Proceso para destrucción de complejos cianurados

Proceso	Descripción
Flotación	<p>Proceso mediante el cual se trabaja con minerales preciosos buscando como finalidad la separación de las partículas que contienen minerales preciosos. La primera parte del proceso reside en moler el material con el fin de lograr una granulometría impalpable de tal manera que el material estéril libere las partículas de minerales valiosos. La solución (la pulpa suspendida en agua), es procesada con sustancias químicas con el propósito de preparar los medios adecuados para el proceso de flotación. (Arévalo, 2011)</p>
+Tecnologías en el tratamiento del cianuro	<p>En el sector minero se presenta diferentes métodos alternos para la determinación de la recuperación del material precioso, los factores a tener en cuenta según el material de cada zona y los elementos dominantes, de esta manera se determina el método a seguir, resaltando que se deben cumplir las normas ambientales para obtener un producto limpio y de calidad.</p> <p>El avance tecnológico ha permitido a los mineros disminuir notablemente el grado de dificultad para los procesos de recuperación de oro, se ha optimizado el valor de corte del tenor y se reduce la pérdida del material precioso, además se emplea nuevas tecnologías para el tratamiento del cianuro mejorando en procesos y cumpliendo con la a cabalidad de las políticas establecidas para poder llevar acabo la explotación minera. (Fernández, 2007)</p>

(Fuete: Arévalo, 2011)

Diagrama 1. Protocolo de lixiviación



Adsorción con carbón activado

Los criterios de la adsorción con carbón activado son debidos a las funciones del carbón, se emplea como catalizador en el enmohecimiento de cianuro en presencia del oxígeno. Esto se debe a que el cianuro es adsorbido y posteriormente se oxida catalíticamente. La concentración de iones metálicos, esencialmente del cobre, incrementa la pérdida de cianuro debido a la

reacción del complejo de cianuro de cobre. El carbón granular activado mediante el proceso regular consiste en el aditamento de iones metálicos para que un determinado tiempo se recurra a la formación de complejos metálicos. Se emplea en diferentes maneras con protocolos afines con el mismo objetivo para la recuperación del oro mediante la absorción del carbón activado adheriendo las moléculas de oro de la solución cianurada (solución rica) a los iones metálicos del carbón activado. (Pérez, 2007)

Sin embargo, el costo inherente a la compra del carbón según procedimiento de la planta cuando sea necesario carbón nuevo o su reactivación en los casos de elevado contenido de cianuro disociable en ácido débil.

Tabla 7. Tratamiento de los efluentes.

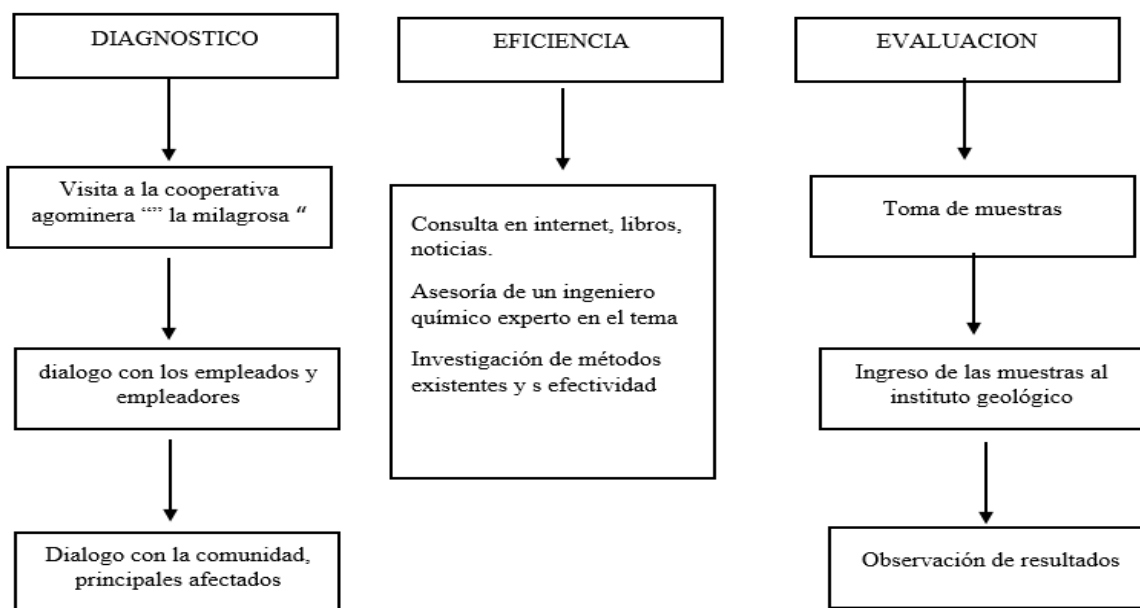
Tratamiento de los efluentes		
Métodos destructivos	Degradation natural	El objetivo principal es la descomposición de cianuro de forma natural, la técnica utilizada es por medio de las colas (solución pobre) expuestas a cambios climáticos que ayudan con la destrucción de complejos de cianuro (Longe y DeVrides, 1988). El procedimiento con las colas se hace con un porcentaje de humedad en los sólidos debido al lugar donde son depositadas por finas capaz que acceden a la destilación natural del ambiente y facilitan la destrucción del cianuro.
	Cloración alcalina	Es un método muy frecuentado por las industrias mineras de años anteriores, se basa en la destrucción de cianuro mediante la oxidación del cianuro a CN^- . La frecuencia de reacciones con los complejos

		<p>metálicos permite la ruptura del enlace y el metal es precipitado como hidróxido del ferrocianuro de esta manera es oxidado al igual que el tiocianato. (Zaidi y Whittle, 1987).</p>
	<p>Oxidación con peróxido de hidrogeno</p>	<p>La funcionalidad del método por medio de la acción oxidante del peróxido de hidrogeno, la solución a tratar se maneja en pH básico de 9.5 a 11 para que la reacción sea estable y permita la destrucción de complejos cianurados, sin embargo, el método toma mayor tiempo en su aplicabilidad debido a que la relación es proporcional a la cantidad de mg/lit.</p> <p>La relación molar del peróxido de hidrogeno y el cianuro pueden ser originada a la adicción del compuesto formaldehido y sales solubles de cobre. (Castranas et al, 1988).</p>
	<p>Destrucción biológica</p>	<p>La destrucción biológica de cianuro es incorporar los microorganismos como las bacterias y recurrir a fuentes de carbón y nitrógeno convirtiendo los compuestos tóxicos en sustancias inofensivas (Salomons y Forstner, 1987).</p> <p>El procedimiento se realiza por medio de reactores biológicos giratorios donde los microbios se adhieren a los discos rotatorios que permiten el contacto y la descomposición del cianuro entre los microorganismos y los efluentes cianurados. (Arévalo, 2011)</p>
	<p>Proceso INCO (SO₂-aire).</p>	<p>El proceso de BIOXIDO DE AZUFRE Y AIRE, es conocido como la transformación de cianuro separable en ácidos de menor concentración como los débiles a cianato, manejando mixturas de SO₂ y oxígeno, en relación con las concentraciones de cobre y al manejo contralado de pH internamente a cierto intervalo, los complejos de hierro se disminuyen y</p>

		se comprimen a estado ferroso precipitándose de manera continua. (Forstner, 1987).
--	--	---

(Fuete: Arévalo, 2011)

Metodología



Discucion de resultados

Diagnostico

Para la implementación de nuevas alternativas tecnológicas y disminuir los impactos ambientales se emplea por medio de la consulta investigativa y charlas con los habitantes de la población afectada para lograr diagnosticar las condiciones del manejo y disposición del cianuro en la zona minera del Municipio de Iquira.

Una vez determinada la problemática se emplea las formas y condiciones para un mejoramiento con métodos alternos que brindan la posibilidad de disminuir los decibeles de contaminación en la zona, sin alteraciones en los procesos o afectación en la calidad del producto. El análisis de la situación fue que la gran mayoría de las plantas de beneficio realizan una deficiente gestión de sus aguas residuales de lixiviación. Regularmente estas aguas no son tratadas y sin depuración son vertidas a los depósitos o en el peor de los casos a quebradas y vertientes próximas, de esta manera se busca solucionar las dificultades en el manejo y disposición del cianuro presentes en las aguas de los procesos de lixiviación.

Se realiza una cuantificación de datos sobre la información obtenida de cada una de las plantas procesadoras en la zona Minera del Municipio de Iquira, logrando identificar las de mayor impacto ambiental, de las cuales se tomó muestras representativas en cada proceso con diferentes concentraciones de cianuro para determinar la eficacia del método.

Eficacia del método Prussian Blue

Una vez realizado el diagnóstico se procede a determinar la eficacia del método Prussian Blue en la descomposición por complejos metálicos estables, es decir, se llevan las muestras tomadas en los diferentes puntos del proceso de lixiviación al laboratorio del Servicio Geológico Colombiano en la ciudad de Cali, gracias al convenio establecido entre el servicio Geológico y la Universidad Nacional Abierta y a Distancia – UNAD CCAV Neiva, lo cual nos permitió dar avance a los resultados del método Prussian blue.

Por consiguiente, el método se dio a conocer mediante diferentes actividades que se llevaron a cabo, consulta en internet, en libros, noticias, contamos con la asesoría de un ingeniero experto en el tema. También fue necesario investigar sobre los diferentes métodos ya existentes, tener conocimiento de la efectividad de cada uno de ellos, para así proponer un método diferente y más eficiente, y que se acoplara a la economía de la corporación Agro-minera del municipio.

El tiempo transcurrido desde la recogida de las aguas hasta su posterior análisis en el laboratorio, permite la evolución de los distintos compuestos presentes en solución, dando lugar a una serie de reacciones secundarias que pueden alterar los valores de las concentraciones observadas. En el caso concreto de los cianuros de lixiviación, la exposición a la luz solar o una simple aireación puede favorecer la destrucción de parte de los complejos cianurados. (Pérez, 2007)

Se logra determinar que el método si es eficaz, a diferencia de otros métodos existentes, este se lleva a cabo, a través de procesos y cálculos cuantitativos los cuales demuestran el nivel

de efectividad del mismo, gracias a estos análisis desarrollados en el laboratorio y en el instituto geológico, se pueden reducir los niveles de concentración del cianuro a valores menores de 100 ppm, la cual nos ayuda a la degradación del cianuro. El método funciona siempre y cuando la muestra cuente con un pH menor a 6 y la solución este en un pH ácido, es un método sencillo, y de bajo costo. (Begoña, 2001)

Los análisis de laboratorio fueron desarrollados a diferentes horas, en donde se realizó un control del cianuro presente en las aguas. En un lapso de tiempo entre cinco y diez minutos se calculaba la efectividad del método, se arrojaban valores muy similares, en cada una de las lecturas que le hacíamos a las muestras. El método fue utilizado como un indicador de resultados, funciona, y se hace eficaz ya que se aplica para la formación de complejos metálicos estables de difícil descomposición por oxidación. (Arévalo, 2011)

Tabla 8. Diagnóstico de resultados

Diagnostico de resultados			
Titulante: AgNO₃ al 0.01 N $\text{NaCN} = \frac{1 * 4,4 \text{ ml AgNO}_3}{2 \text{ ml muestra}} =$ $2,2 \text{ mg / l}$ $[\text{NaCN}] = 2,2 \text{ mg/ml} -$ 2200 ppm	CN- tiene la mezcla de: $\frac{2,2 \text{ mg}}{1 \text{ ml}}$ NaCN = 2,2g/l Si NaCN es 1.1 moles en 50 ml tengo 110 mg/l	NaCN 26 % de la muestra es CN 23% de la muestra es Na $26/49 = 0.53 - 0,53\%$ de la muestra es CN Entonces: 110 g/l * $0,53 = 58,3 \text{ g/l}$	El peróxido se agrega de 5 a 8 veces, según la concentración de cianuro libre en la muestra. Con un peróxido al 35% densidad de 1.45 g/ml

Relación de análisis	
<p>Relación 5:</p> $\frac{58,3 \text{ gCN}}{\text{l}} * 5 = 291,5 \text{ g/l}$ $\frac{291,5 \text{ g}}{\text{l}} * 0,05 \text{ l} = 14,575 \text{ gCN}$ $14,575 \text{ g} * \frac{\text{ml}}{1,45 \text{ g}} = 10 \text{ ml}$	<p>relación 8:</p> $\frac{58,3 \text{ gCN}}{\text{l}} * 8 = 446,4 \text{ g/l}$ $\frac{446,4 \text{ gCN}}{\text{l}} * 0,05 \text{ l} = 23,32 \text{ gCN}$ $23,32 \text{ g} * \frac{\text{ml}}{1,45 \text{ g}} = 16,082 \text{ ml}$
Identificación de la muestra	
<p>La muestra identificada como Cabeza- solución cianurada M7202</p> <p>CN libre: 2,2 g/l \longrightarrow A₂O₂ - 0,125 g/l</p> <p>CN complejo: 0,8 g \longrightarrow 0,75 g/l sin H₂O₂</p> <p>CN complejo después de H₂O₂: 0,1 g/l</p>	
La reacción de Fe con CN⁻:	
<p>0,5 - 5 mol Fe⁺² por 1 mol de CN⁻</p> <p>CN⁻ Complejo \longrightarrow $\frac{0,8 \text{ g}}{\text{l}} * \frac{1000\text{mg}}{1 \text{ g}} = 800 \text{ ppm}$</p> $\frac{800 \text{ CN}}{\text{l}} * \frac{1 \text{ molCN}}{26 \text{ mgCN}} * \frac{1 \text{ molCN}}{1000 \text{ mmolCN}} = 0,0307 \text{ molCN}$ <p>0,0307 molCN * 0,5 mol Fe⁺² = 0, 01535 mol Fe⁺²</p> <p>0,0307 molCN * 5 mol Fe⁺² = 0, 1535 mol Fe⁺²</p> $0, 01535 \text{ mol Fe}^{+2} * \frac{1 \text{ molFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molFe}^{+2}} * \frac{277,98 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molFe}^{+2}} = 4,26 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0, 1535 \text{ mol Fe}^{+2} * \frac{1 \text{ molFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molFe}^{+2}} * \frac{277,98 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molFe}^{+2}} = 42,66 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	

Cianuro Complejo: 0,1 g/l - 100 mg/l

$$\frac{100 \text{ mgCN}}{l} * \frac{100 \text{ mmolCN}}{26 \text{ mgCN}} * \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmolCN}} = 0,0038 \text{ molCN}$$

$$0,0038 \text{ molCN} * \frac{0,5 \text{ molFe}^{+2}}{1 \text{ molCN}} = 0,0019 \text{ mol Fe}^{+2}$$

$$0,0038 \text{ molCN} * \frac{5 \text{ molFe}^{+2}}{1 \text{ molCN}} = 0,019 \text{ mol Fe}^{+2}$$

$$0,0019 \text{ mol Fe}^{+2} * \frac{1 \text{ molFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molFe}^{+2}} * \frac{277,98 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,53 \text{ g}$$

$$0,019 \text{ mol Fe}^{+2} * \frac{1 \text{ molFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molFe}^{+2}} * \frac{277,98 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 5,3 \text{ g}$$

(Fuete: Autor)

Equipos y reactivos

Equipos:

Para desarrollar cada uno de los métodos que se llevaron a cabo en este procedimiento, es necesario, evaluar el agua residual de muestra antes y después de cada proceso, los equipos que utilizamos para evaluar el comportamiento de cada reactivo fueron equipos de alta calidad.

- pH metro
- ORP
- Espectrómetro de absorción atómica
- Analizador de cianuro
- Electrodo.

Reactivos:

Tabla 9. Reactivos utilizados.

Reactivo	Formula química
Cianuro de sodio	NaCN
Hidróxido de sodio	NaOH
Sulfato ferroso	FeSO ₄
Nitrato de Plata	AgNO ₃
Ácido cianhídrico	HCN
Yoduro de potasio	KI
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄
Sulfato de Amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄
Peróxido de hidrogeno	H ₂ O ₂
Solución de fenolftaleína	

Fuente: (Arévalo 2011)

Análisis Estequiométrico

Mediante el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos del análisis metódico y el intervalo del transcurso de la reacción química. La relación se puede deducir a partir de la teoría atómica. Lo cual permite medir las proporciones cuantitativas o relaciones de masa de los elementos químicos que están implicados.

De esta manera la reacción de oxidación del cianuro en presencia del peróxido de hidrógeno se da mediante la siguiente ecuación, según (Sánchez 2011).



Determinación de los procesos con solución cianurada pobre y sólidos residuales derivados del proceso minero

Según el análisis de la muestra y las concentraciones de cianuro presentes en la pulpa, de acuerdo con estos casos se realizan los siguientes estudios:

Revisión documental. se desarrolló mediante una presentación “taller de cianuración y control ambiental “a cargo de la ingeniera encargada de la visita al Servicio Geológico Colombiano. Se establecieron los conocimientos para dejar claros los diferentes métodos que se utilizan para la detoxificación del cianuro.

Diseño experimental. mediante la realización de prueba piloto a escala de laboratorio, con el fin de controlar la presencia de cianuro en la muestra, y reducirla hasta lo más mínimo posible. Se realizarán en un lapso de tiempo de tres días, para el desarrollo del proyecto y la descomposición de complejos cianurados en la muestra.

Medición de cianuro por titulación volumétrica

Cianuro libre

Procedimiento inicial. Para la determinación de la concentración de cianuro libre en la solución cianurada, se requiere de reactivos como el nitrato de plata que es la solución titulante, el yoduro de potasio en concentración del 10 % el cual es la solución indicadora.

Se toman 10 centímetros cúbicos de la muestra, se filtran en un tubo de ensayo, para realizar el análisis se toma un volumen (V_m) de dos centímetros cúbicos de la muestra filtrada con una pipeta aforada y se agregan en un Erlenmeyer de 100 centímetros cúbicos. Posterior a ello se adiciona agua desmineralizada al volumen de muestra tomada, la cantidad no influye en el resultado.

Se adiciona cinco gotas del indicador, es decir, de yoduro de potasio. Se mezcla la solución y se empieza a titular, tomando la referencia del valor del volumen inicial hasta lograr que la solución reaccione y se toma el volumen final de la cantidad gastada del titulante (nitrato de plata).

Estequiometria

Cantidad de cianuro de sodio que titula un 1 gramo de nitrato de plata.

$$C = \frac{10 * V1}{VM}$$

Donde:

V_1 : es el volumen de solución de $AgNO_3$ utilizado para titular la muestra (centímetros cúbicos).

V_m : es el volumen de muestra (centímetros cúbicos).

C: la concentración de NaCN en g/l.

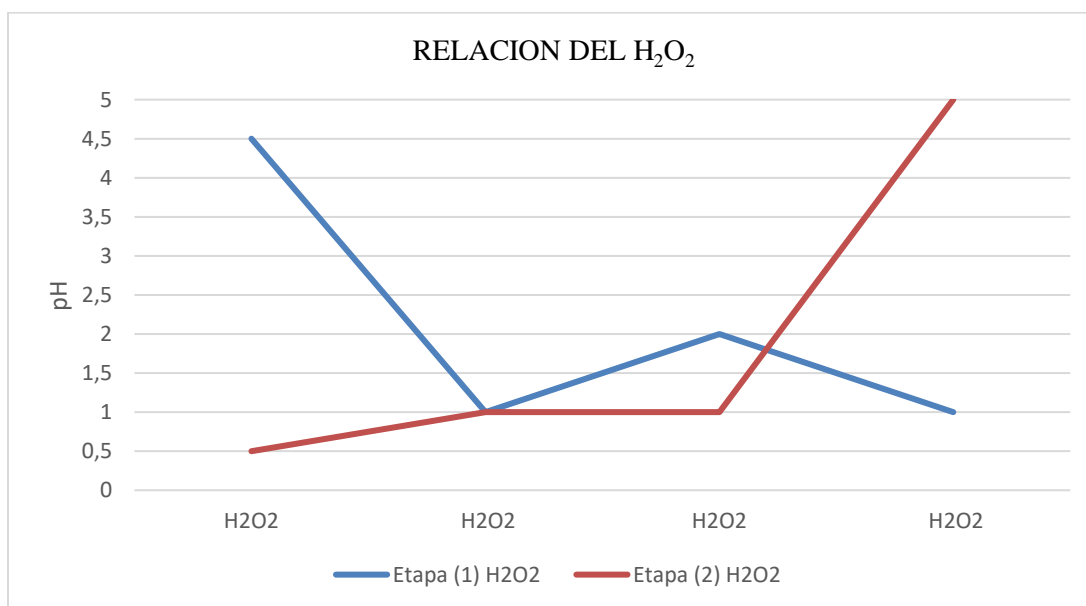


Figura 4. Perfil del potencial durante el tratamiento con NAOH. Fuente: (Sánchez 2011)

Estequiometria del pH

El pH en una solución se clasifica en diferentes estados, se maneja según el tratamiento y el procedimiento que se vaya a manejar para cada método y reactivo.

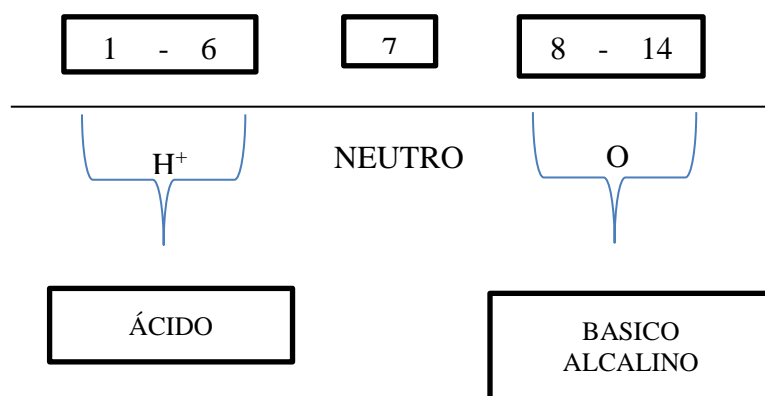


Figura 5. Identificación de pH. Fuente: El Autor

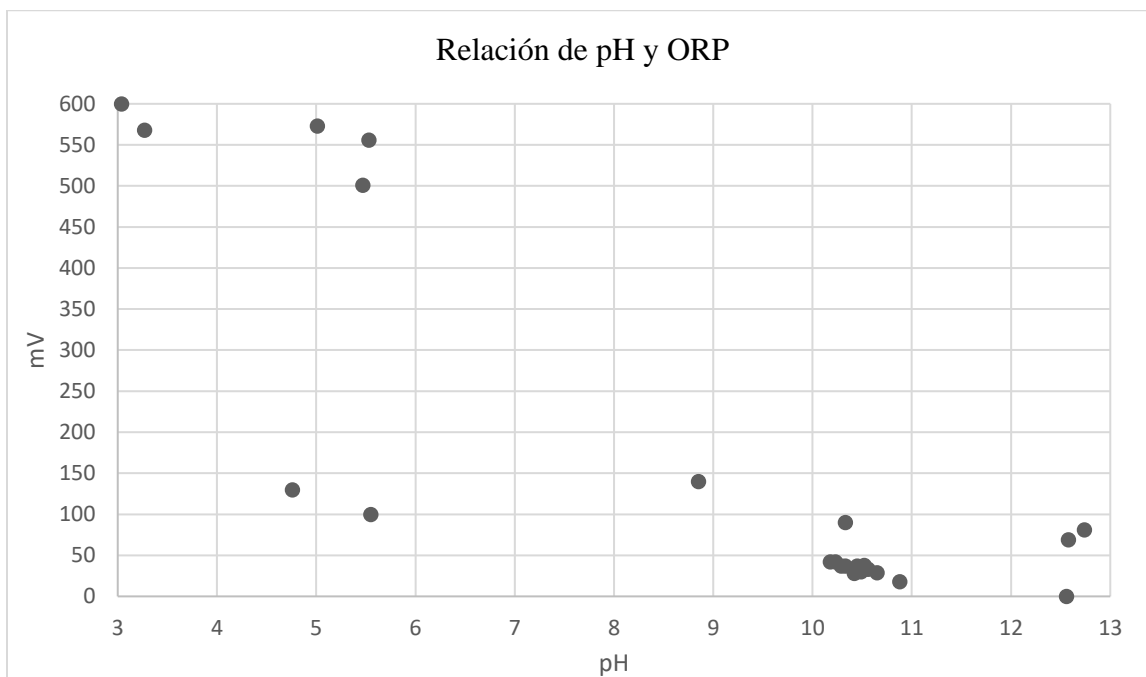


Figura 6. Relación pH y ORP. Fuente: El Autor

Datos iniciales para el tratamiento:

Tabla 10. Identificación de la muestra

Identificación de la muestra	Unidad AE- C502 pH	Concentración- Cianuro Libre
Cola- Solución Cianurada M7202	pH 12.59	2,2 g NaCN

Fuente: El Autor

Ajuste de condiciones de pH y ORP planeados para el seguimiento:

Tabla 11. Caracterización en condiciones de pH y ORP.

Etapas	Unidad AE- C502 pH	Unidad AE- C502 ORP	Tiempo (Horas)
N _o 1: se pH se debe de manejar en esta reacción en medio básico para basificar el cianuro libre y no se toxifique.	12.59	0	0.5
N _o 2: se adiciona Ácido Sulfúrico al 1% en micro-litros para establecer la reacción.	10.33	90	0.5

Fuente: El Autor

El ajuste de condiciones de pH se debe realizar secuencialmente, cada vez que se agregue el hidróxido de sodio, el pH tiende a subir, por consiguiente, se debe realizar la modificación por medio del hidróxido de sodio a concentración del 10 %.

Tabla 12. Condiciones de pH.

Etapas	Unidad AE- C502 pH	Unidad AE- C502 ORP	Tiempo (Horas)
N ^o 3: se adiciona 18 micro-litros NaOH al 10 %	10.52	38	20
N ^o 4: se adiciona 22 micro-litros NaOH al 10%	10.88	18	24

Fuente: El Autor

Determinación de cianuro total

El método de electrodo de ion selectivo integrado al analizador de cianuro se fundamenta en la destilación de la solución de cianuro mediante enfriamiento de aire, el ácido cianhídrico (HCN) producido durante la reacción es condensado y absorbido por burbujeo en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a concentración 0,1 normal (N), e inmediatamente es detectado y leído usando el electrodo de ion selectivo para cianuro. (Arévalo, 2011)

Reactivos:

Hidróxido de sodio

Solución de Fenolftaleína

Acetato de plomo

Acido L- ascórbico

Amido sulfato de amonio

Etilen Diamino Tetracético (EDTA) al 10%

Ácido fosfórico concentrado

Solución estándar pCN3, 10-3M, 26 ppm

Solución estándar pCN5, 10-5M, 0,26 ppm

Este instrumento combina los métodos de ebullición, evaporación y determinación con electrodo iónico, analizando cianuro total (cianuro libre y cianuro complejos).

Procedimiento para determinación de cianuro total usando un analizador de cianuro

Desarrollo de las etapas:

No1: Tomar 20 ml de muestra, completar a 200 ml con agua en el matraz de destilación.

No2: Añadir 1 gota de fenolftaleína, si la muestra es alcalina, agregar H_3PO_4 hasta cambio de color.

No3: Adicionar 1 ml de amido sulfato de amonio al 10%.

No4: Adicionar 5 ml de ácido L- Ascórbico al 10%.

No5: Adicionar 10 ml de EDTA al 10%

No6: Añadir en el reservorio 15 ml de NaOH al 0.1 N y 5 ml de acetato de plomo al 10%.

No7: Adicionar 10 ml de H_3PO_4 al matraz de destilación y colocarlo en el manto de destilación.

No8: Dar ON al equipo y destilar.

Análisis de cianuro

Cálculos:

La concentración de cianuro total se realiza comparando el resultado registrado por equipo y haciendo la comparación con la curva de calibración.

Obtenida la concentración de la curva de calibración se multiplica por el valor del volumen en donde se recibió el ion cianuro después de la destilación (volumen de NaOH y acetato de plomo contenido en el reservorio), finalmente se divide por el volumen de muestra tomado en el análisis. Si existe factor de dilución multiplicar el resultado.

Es decir:

$$= \left[\frac{Ax20}{B} \right] X F$$

Concentración de ion cianuro (CN-) en miligramos por litro de solución

Donde:

A= ppm de CN- obtenidos en la curva de calibración, o en el equipo.

B= Volumen (ml) de muestra tomado para la destilación (si es diferente de 20)

20= ml contenidos en el reservorio.

F= factor de dilución (si lo hay).

Tabla 13. Identificación de agentes químicos y reacción.

Agentes químicos	Reacción
EDTA	Agente quelante, aglomeraciones metálicas.
Ácido fosfórico	Ajuste de pH para generación de HCN.
Ácido ascórbico	Eliminación de cloruros.
Acetato de plomo	Eliminación de iones sulfurosos
Sulfato de amonio	Eliminación de nitritos

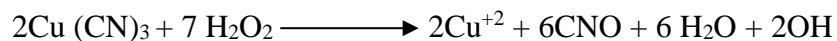
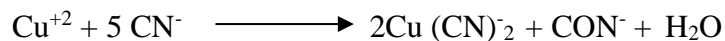
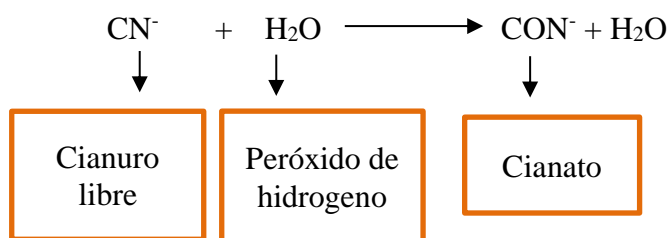
Fuente: El Autor

Determinación de las variables cinéticas

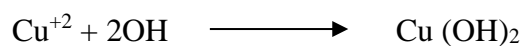
Para el modelamiento y la determinación de los parámetros cinéticos, se utilizó el METODO DIFERENCIAL, el cual emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar, se toman contra muestras de cada proceso y se hace por duplicado las titulaciones volumétricas de esta se evalúan todos los procesos de las reacciones, incluido la cuantificación de metales para dar resultado a los datos experimentales.

Fundamentos del tratamiento

El peróxido de hidrogeno en presencia del catalizador de cobre puede oxidar el cianuro simple, fácilmente dissociable y complejos. (Sánchez 2011)



El ion cúprico liberado en la reacción con el ion hidróxido y precipita como hidróxido de cobre:

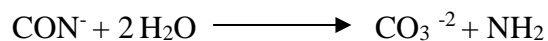


La precipitación de hidróxidos consume alcalinidad y por tanto se debe estar controlando por medio de la adición de hidróxido de sodio.

El ion cúprico también precipita el ferrocianuro como ferrocianuro cúprico.



El ion formado por la oxidación del cianuro se convierte en dióxido de carbono y amonio:



En la reacción se presenta un consumo de peróxido en peso entre 5 -8 veces con respecto a la concentración de cianuro presente en la solución. Lo cual se debe a que diferentes cuerpos químicos como los sulfuros, sulfatos y tiocianatos también se oxidan. (Begoña, 2007)

El rango óptimo del proceso debe de estar en estado básico, en unas condiciones de pH entre 9.5 y 11.0, la concentración de cobre < a 25 ppm y el tiempo de reacción después de lograr la conversión a cianuro de 3 horas.

El efluente de este tratamiento requiere remover unas formas de cianuro que no se han transformado y además se requiere remover metales, generalmente se aplica el proceso de coprecipitación adicionando sulfato férrico. Este proceso se lleva de una forma continua en un pH de 5.0 a 6.0 y el sulfato ferroso adicionado está en una proporción de 0.5 a 5 moles de Fe por mol de CN. (Begoña, 2007)

Método de tratamiento y seguimiento

Se hace la medición de pH, ORP y la concentración de cianuro libre durante todo el proceso de adición del peróxido de hidrogeno al 35%, para lograr parar la reacción en un determinado tiempo y poder medir la velocidad de conversión del cianuro a cianato. Se toma 10 ml de muestra y se adiciona 1 ml de ácido ascórbico al 10% (el ácido ascórbico actúa como agente reductor), en el momento de lograr la desaparición del cianuro se deja continuar la reacción de hidrolisis de los cianatos por tres horas, se mide la concentración la concentración de cianuro libre y total. La concentración final de cianuro total permite calcular la adicción de sulfato ferroso de hierro con la siguiente relación, 0.5 – 5 moles de Fe^{+2} por cada mol de cianuro

cuantificado. Al final del tratamiento se mide cianuro total y cianuro libre sobrenadante.

(Arévalo, 2011)

Caracterización

Caracterización del residuo a tratar

El agente toxico a manejar es la relación de químicos y metales cianurados. Composición del cianuro que ha sido manipulado en los procesos de lixiviación de diferentes minerales.

El proceso de lixiviación da como resultado la cuantificación de metales preciosos, pero de igual forma extrae diversos metales pesados tales como cobre, zinc, hierro, níquel, antimonio, que al reaccionar con el cianuro forman complejos $\text{Cu}(\text{CN})_2$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Además de otros complejos cianurados, este proceso también establece la formación de metales pesados, metales disociables y alineación de cianuro libre.

Los elementos extraídos, en presencia del cianuro crean dificultad para el procedimiento de descomposición con peróxido de hidrogeno igual como la reacción con los metales sulfurados. De esta manera el peróxido es extenuado por el cianuro y por otros metales en sustancias oxidables, la matriz crea residuos como tiocianatos, sulfuros y iones en bajas estados de oxidación.

Caracterización del proceso

Cianuro libre. procedimiento que cuantifica la concentración de iones de NaCN para establecer la cantidad de agentes químicos para la descomposición, este tipo de proceso contiene una versatilidad de ventajas en el momento de la cuantificación de muestras.

Complejos de cianuro. Es una reacción que se establece por medio de la lixiviación y en presencia del cianuro, además de otros metales contenidos en la muestra de la solución cianurada.

Cianuro total. Reacción uniforme, ocurre en correlación del cianuro libre y los complejos de cianuro.

Mapeo del proceso de dilución de complejos cianurados

Tabla 14. Duración de la prueba.

No.	Descripción	Duración (tiempo horas)
1	Ingreso de muestras (identificación)	1
2	Caracterización del método	2
3	Análisis químico	5
4	Análisis instrumental	2
5	Descomposición con H ₂ O ₂	8
6	Descomposición con FeSO ₄	9
7	Comprobación	1
	Tiempo total	28

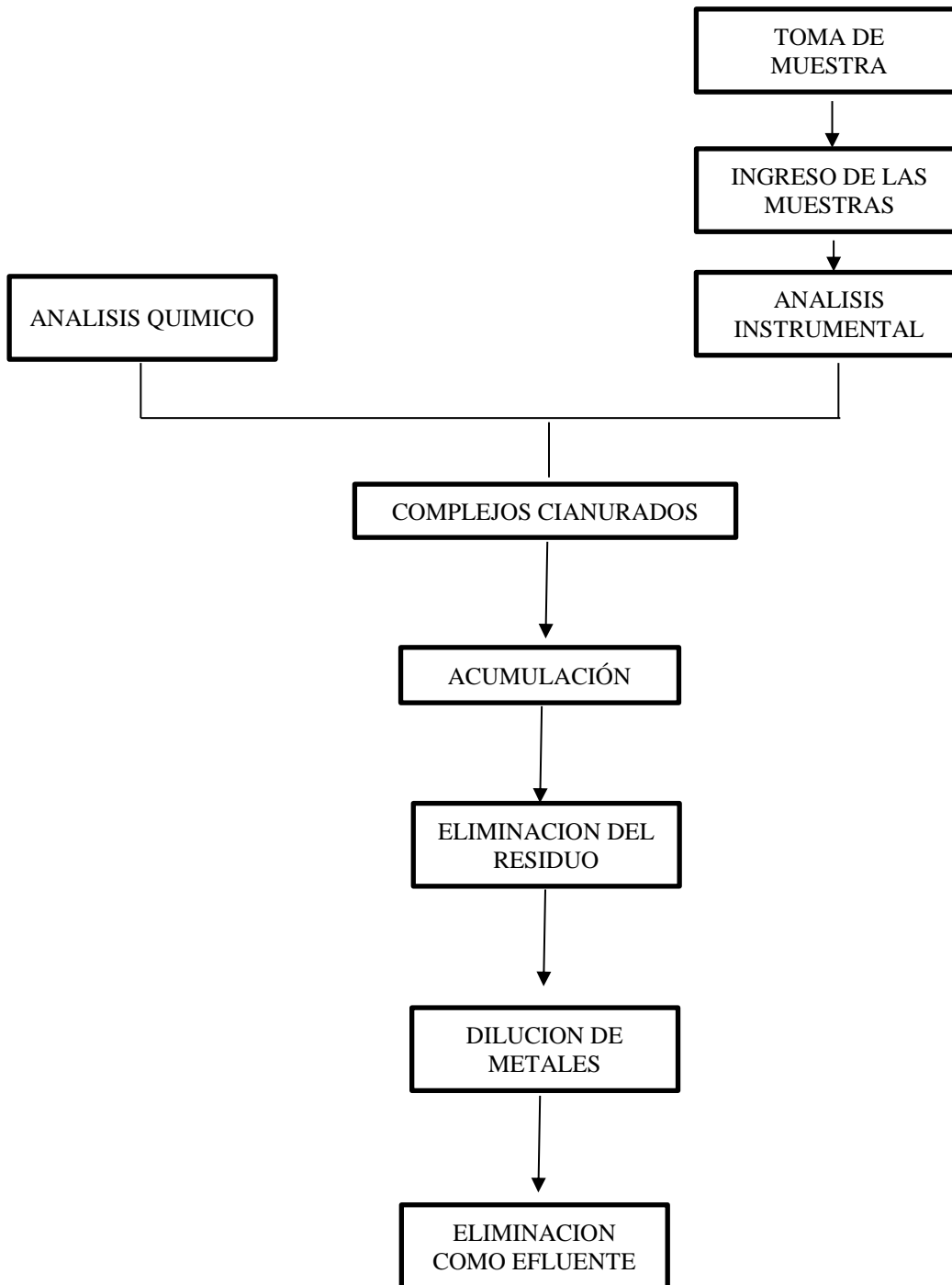
Fuente: (Arévalo, 2011)



Figura 7. Cianurometro -Proceso de Dilución de los Residuos Cianurados.

Proceso de Dilución de los Residuos Cianurados

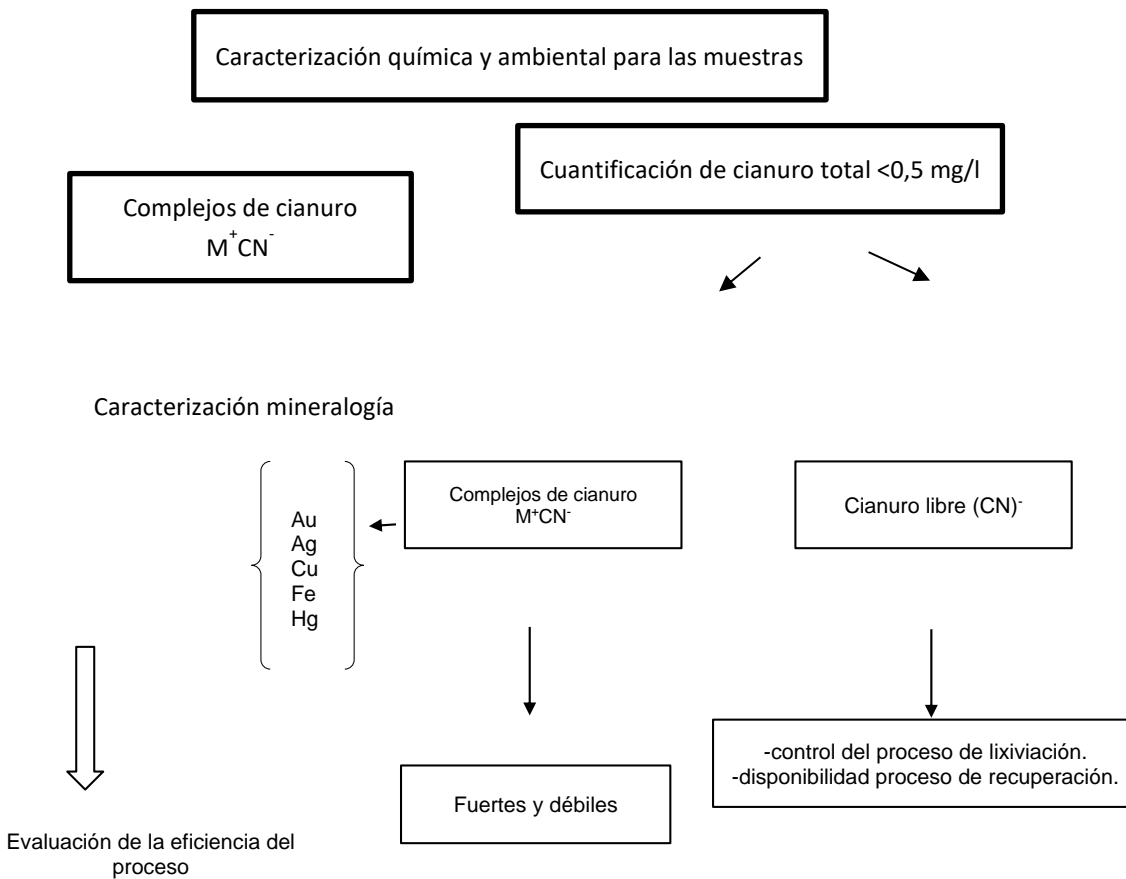
Flujograma N°1



Fuente: Autor

Proceso Mejorado de Eliminación del Efluente Cianuro

Flujograma N°2



Fuente: Autor

Valoración

Mediante las necesidades ambientales y de producción más limpia de los habitantes Iquireños, se adopta el método de Prussian Blue mediante El procedimiento de oxidación del cianuro utilizando peróxido de hidrógeno, detoxificará los desechos cianurados provenientes de las soluciones cianuradas mediante análisis de minerales hasta niveles muy por debajo de las concentraciones iniciales. Permitirá proponer y diseñar un modelo de tratamiento adecuado de éstos efluentes peligrosos además de desarrollar un modelo de gestión ambiental para los efluentes.

Experimentación

Maquinaria y equipos

Para dar cumplimiento a los objetivos propuestos en el desarrollo del proyecto se necesitaron una serie de insumos e instrumentos establecidos en el análisis del proceso. Dentro de ellos tenemos:

Materiales:

Cianuro de sodio

Hidróxido de sodio

Sulfato ferroso (pentahidratado)

Peróxido de Hidrogeno

Nitrato de plata

Tiosulfato de sodio

Ácido sulfúrico

Ioduro de potasio

Muestra de solución cianurada (Complejos de Cianuro)

Material de vidrio y plástico del Laboratorio.

Equipos:

Pipetas de 10,20 ml.

Agitador magnético

Balanza analítica con precisión de 0001 g

Indicadores de pH

Bureta de 50 ml

Pipetas para agua des- ionizada

Cianurometro

Agitador acoplado a un motor de 1.0 HP

Condiciones base

Los fundamentos de estudio se basaron en el análisis químico, al conocimiento de la ingeniera en dirección de la visita.

Los análisis estudiados se basaron en la bibliografía de fuentes y ensayos ya verificados y de confiabilidad.

El estudio realizado permitió resultados comparativos de los ensayos del laboratorio.

Condiciones previas para el análisis

Se optimizaron las cuantías de los reactivos en función a los resultados para la destrucción de complejos cianurados.

Se realizó verificación en contra muestra de cada análisis.

Verificación de cada catalizador para las lecturas de las muestras.

Se trabajó a temperatura ambiente en la adición de reactivos a la muestra a trabajar.

Se utilizó metodologías en contenidos volumétricos. En el método del Nitrato de plata se trabajó a 0.01 molar en todas las pruebas.

Se empleó el uso de peróxido de hidrógeno al 50%, Sulfato ferroso como catalizador y solución cianurada de concentración inconstante.

La destrucción de cianuro asumido es de 2,2 g NaCN.

Las variables consideradas optimizaron el tiempo de reacción son: La dosis de catalizador de sulfato ferroso y la dosis de peróxido de hidrógeno.

Tabla 15. Seguimiento a la prueba de destrucción de complejos cianurados.

PRUEBA- DESCOMPOSICION DE COMPLEJOS CIANURADOS CON EL METODO PRUSSIAN BLUE- seguimiento										Nidia Pérez Alarcón
										María Bahamón Rayo
Hora decimal	Tiempo (horas)	ADICIONES				pH	ORP	Conc.NaCN (g/l) libre	Conc.NaCN (g/l) total	Observaciones
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ , H ₂ O	NaOH	H ₂ SO ₄					
18	05	-		-		12,56	0	2,2		
19	-	-		-	0,6	10,33	90			
19	10	4,5		-		8,85	140			
19	20	-		18		10,52	38			
19	24	1,0		22		10,88	18			
19	32	2,0				10,65	29			
19	33	1,0				10,56	33			
19	36	0,5				10,45	37			
19	45	-				-	-	0,275		Se toma 4 ml de la muestra para medir el cianuro libre.

PRUEBA- DESCOMPOSICION DE COMPLEJOS CIANURADOS CON EL METODO PRUSSIAN BLUE- seguimiento										Nidia Pérez Alarcón
										María Bahamón Rayo
Hora decimal	Tiempo (horas)	ADICIONES				pH	ORP	Conc.NaCN (g/l) libre	Conc.NaCN (g/l) total	Observaciones
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ , H ₂ O	NaOH	H ₂ SO ₄					
20	00	-				10,49	30			
20	05	1,0				10,45	33			
20	10	2,0				10,33	37			
20	12	2,0				10,23	42			
20	15	-		3		10,29	37			
20	17	2,0		-		10,18	42			
20	20	-		17		10,42	28			Alícuota de 4 ml- medición cianuro libre
20	30	-				10,44	31	0,125		
9	00	-				12,58	69	0,125		Se dejó en reacción
10	10	-				-	-	-		Se toma 20 ml para medir cianuros complejos

PRUEBA- DESCOMPOSICION DE COMPLEJOS CIANURADOS CON EL METODO PRUSSIAN BLUE- seguimiento									Nidia Pérez Alarcón	
									María Bahamón Rayo	
Hora decimal	Tiempo (horas)	ADICIONES				pH	ORP	Conc.NaCN (g/l) libre	Conc.NaCN (g/l) total	Observaciones
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ , H ₂ O	NaOH	H ₂ SO ₄					
13	51	-				12,74	81	0,125	0,1	Se ajustó pH para agregar Sulfato ferroso.
13	57	-			0,5	3,04	600			
13	59	-		3,5		5,47	501			
14	10	-	0,5007			3,27	568			
14	15	-	-	8		5,53	556			
14	16	-	0,5055			5,01	573			Ajuste de pH.
14	20	-	-	2,5		5,55	100			
14	25	-	2,056			4,76	130			Se finalizó con un ajuste de pH según norma de vertimiento.

Fuente: El Autor

Observaciones

La muestra de 2 ml, tomada del modelo M7202 mezclado con el KI (indicador) la reacción con el nitrato de plata al 0.01 N es muy notoria, el verde limón es visualmente apreciable.

El H_2O_2 y la adición del catalizador al mezclarlos con la muestra, durante los 30 primeros minutos se observa cambios en los valores de pH y ORP. Sin embargo el cambio físico es poco notorio.

Durante todo el procedimiento se adquirieron alícuotas con diferentes cantidades para el análisis y la determinación de cianuro libre, las valorizaciones respectivas después de un tiempo estimado se denota la efervescencia en la muestra analizada y con la planta agitadora.

Una vez establecida la reacción de efervescencia, las alícuotas tomadas y sometidas al método de Prussian Blue adquirimos una reducción favorable del volumen consumido de $AgNO_3$, estos valores se distinguen con los datos obtenidos antes de la reacción de efervescencia por su reducción en el consumo de solución titulante, lo que significa que existe un gradiente de descomposición de cianuro.

La formación de las reacciones conlleva a que los iones de carbonatos acompañados en el método dan un olor formidable a amoníaco durante todo el procedimiento.

A medida que se desarrolló el método logramos evidenciar un cambio de color de translucido a un marrón, esto se debe gracias a los componentes de la muestra analizada y al

excedente de catalizador, la formación de lodos siendo prioritarios los hidróxidos y complejos cianurados de cobre y hierro. Dado que se precipitan, comprobación fue efectiva. Hay que resaltar que la cantidad de sulfato ferroso esta en relación a la formación de los complejos en la solución a reaccionar.

La reacción va acompañada de una permutación de pH y de temperatura, la solución cambia de 22°C a 30°C.

A la medida que la concentración de cianuro disminuye el punto de viraje se dificulta, esto debido a que la cantidad de cianuro libre determina el color indicado para el análisis de la valoración argento métrica.

Resaltar que todas las adiciones de sustancias químicas en el ensayo fueron apuntadas rigurosamente en una tabla de registro y control del laboratorio; la cantidad de sustancia química, la concentración y la hora, esto permitió una mejor caracterización de datos. De igual manera todas las observaciones de reacción fueron anotadas.

Las observaciones en los ensayos de la muestra en la planta piloto fueron meticulosamente registradas en registros fotográficos.

Conclusiones

- Mediante el Método Prussian Blue se logró evaluar la eficiencia de descomposición del cianuro en los procesos de extracción de oro en la Cooperativa Agrominera de municipio de Iquira.

- Se logró diagnosticar las condiciones del manejo y disposición del cianuro en la zona minera del municipio de Iquira, se consiguió neutralizar las aguas de procesos de lixiviación para disminuir las cantidades de contaminantes en los vertimientos.

- La cantidad de peróxido a trabajar se determinó según el análisis del efluente, se formalizó la caracterización de datos, los cuales determina y permite conocer el tipo de cianuro a degradar.

- Según los alcances del método en relación a eficiencia y costos aporta de manera significativa a los mineros de la Cooperativa, ya que hasta el momento no se implementaba ni se tenía el conocimiento para neutralizar las aguas de procesos, es decir, que los operarios mineros mejoran los problemas ambientales en la zona.

- Los continuos cambios de pH en el proceso de degradación de cianuro permitió optimizar valores predeterminados y la simplificación del método.

- Las reacciones estequiométricas fueron el balance de químicos y los intervalos de reacciones predeterminadas en ensayos de trazabilidad.

- Por medio del método volumétrico se desarrolló la cuantificación de datos, no constante este método no permite leer valores menores a 100 ppm por lo que es ineludible retomar la concentración del reactor titulante para establecer lecturas de menor concentración

de cianuro, sin embargo, con el método volumétrico se dio cumplimiento a los objetivos trazados del proyecto.

- Los valores obtenidos en el laboratorio nos permite concluir que los valores de escalamiento y las condiciones de operación serán relacionadas en la planta piloto y el nivel de semejanza de las pruebas de estudio a proceso en planta serán de un 99% lo que permite la extensión de datos y la riguridad del método Prussian blue para el transcurso de descomposición de agentes complejos.

- El estudio es de tipo medioambiental lo que proporciona calidad en el desarrollo del proyecto y del producto trabajado. La disposición final de las aguas cianuradas tiene la particularidad de ser tratadas y reutilizadas para mejorar los niveles de afectación en el medio ambiente.

- La detoxificación establece ventajas en el proceso de aguas cianuradas, teniendo la primacía de transformar las sustancias de cianuro en sustancias de toxicidad inferiores que logran ser desechados dado son libres de contaminación, de igual forma pueden ser reutilizados, aunque no proporcione grandes beneficios monetarios este proceso de detoxificación es ineludible en la planta piloto.

- Las utilidades económicas para la cabalidad del proyecto en las plantas mineras están basadas en los lineamientos de cumplimiento de las leyes que habla de los derrames de desechos los cuales presenta multas con grandes valores económicos. Al dar cumplimiento y respetar los niveles permisibles de concentración de cianuro desechados proporciona disminución de posibles sanciones o procesos correctivos que altera el tiempo de operación para la producción y el costo del pago en los procesos alternos para la mejora ambiental según

las normas de vertimiento del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (resolución 0631, 17 de marzo del 2015).

- Podemos concluir que según el método escogido se pudo dar cumplimiento a los requerimientos presente en el manejo de aguas cianuradas, ya que se logró reducir los niveles de concentración de cianuro a valores menores de 100 ppm, lo cual la degradación de cianuro según el protocolo elegido fue exitosa.

- Los análisis relacionados con las estadísticas de seguridad en los datos obtenidos de ensayos de laboratorio son de un 96% ya que el procedimiento en cada proceso fue exitoso y de alta precisión.

Recomendaciones

1.- El pH metro, debe calibrarse antes de ser utilizado para obtener resultados precisos en las pruebas que realicen.

2.- Para realizar cualquier proceso siempre se titula dos veces la muestra para verificar el dato.

3.- El peróxido de hidrogeno se trabaja con pH básico (9,5 – 11)

4.- Se utiliza la plata (Ag) en muchas formas para titular diferentes sales. La plata tiene tres estados de oxidación (+1+2+3).

5.- En toda titulación se debe agregar el indicador (KI), sin esto no se logra un cambio en la muestra.

6.- Para iniciar el proceso de descomposición con peróxido de hidrógeno es necesario conocer la concentración de CN libre en la muestra.

Bibliografía

Fernández, B. (2007) desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. Recuperado el 05 de julio de 2017, de:

http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/31849/UOV0080TBFP_1.pdf?sequence=1

Blesa M. (s.f.) Una mirada al cianuro- tema ambiente. Recuperado el 15 de agosto de 2017,

de:http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/extras/hojitas_conocimiento/ambiente/77_78_blesa_cianuro.pdf

Guía ambiental para el manejo de cianuro (s.f.). Recuperado el 07 de julio de 2017 de:

<http://www.ingenieroambiental.com/4014/compendio-cianuro.pdf>

Cyanidecode. (Junio 2012). Código internacional para el manejo del cianuro.

Recuperado el 25 de agosto de 2017, de:

https://www.cyanidecode.org/sites/default/files/sppdf/DefinitionsSpanish2_13.pdf

Poveda, G. (s.f.): Cinco siglos de variedades y desarrollo, La Minería Colonial y Republicana. Recuperado el 25 de agosto de 2017, de:

<http://www.banrepcultural.org/blaavirtual/revistas/credencial/julio2002/lamineria.htm>

Kuschick, I. (2002). Euskonews & Media 162.zbk. Recuperada el 25 de agosto de 2017, de: <http://www.euskonews.com/0162zbk/gaia16204es.html>

Armangot, J. (s.f) Departamento de Geología, Orígenes y desarrollo de la minería.

Recuperado el 28 de agosto de 2017, de: http://ingenierosdeminas.org/publica/IM/IM365-origenes_mineria.pdf

Logsdon, MSc, Mark J. Consejo Nacional de metales y medio ambiente, el manejo del cianuro en la extracción del oro. Recuperado el 30 de agosto de 2017, de:

<http://www.panoramaminero.com.ar/ICMME.pdf>

Umpe. (2007).Ministerio de Minas y Energía, Producción más limpia en la minería del oro en Colombia. Recuperado el 05 de septiembre de 2017, de:

http://www.upme.gov.co/docs/mineria_limpia.pdf

Bogotá D.C, (agosto de 2003). República de Colombia, Ministerio de Minas y Energía. Glosario Técnico Minero. Recuperado el 10 de septiembre de 2017, de:

<https://www.anm.gov.co/sites/default/files/DocumentosAnm/glosariominero.pdf>

Congreso de Colombia, (27 de noviembre de 2008). Ley 1252 de 2008. Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los residuos y desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones. Recuperado el 10 de septiembre de 2017, de:

<https://www.ica.gov.co/getattachment/d4d9d6c3-366a-4c79-8079-c9811f6216fc/2008L1252.aspx>

Ministerio de Ambiente y desarrollo sostenible (17 marzo de 2015). Resolución 0631, por lo cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Recuperado el 28 de noviembre de 2017, de:

<http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/col145327.pdf>

Anexos

Anexo a



Ilustración 1 analizador de cianuro



Ilustración 2 medición de ORP de la muestra



Ilustración 3 Proceso de Calibración Del PH metro con las tres soluciones de buffer



Ilustración 4 ajuste de bureta, se utilizó para verter cantidades variables de líquidos

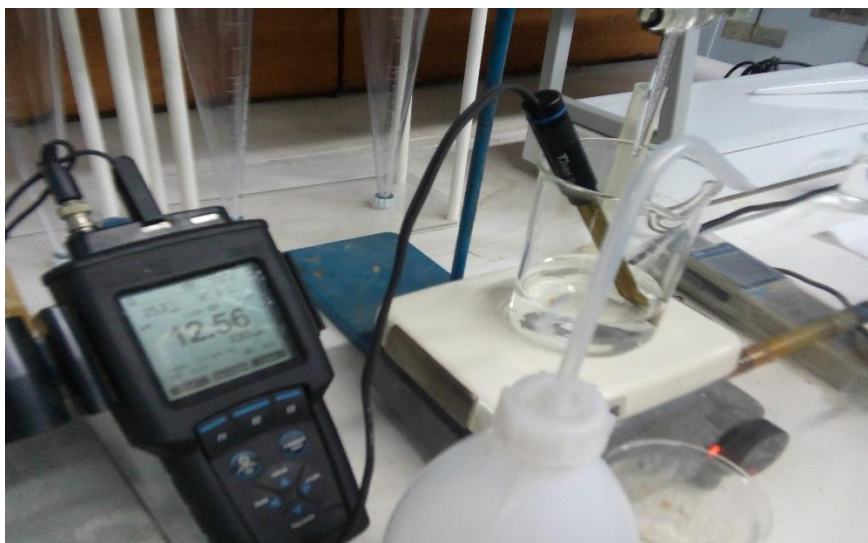


Ilustración 5 Medición del Ph de las muestras



Ilustración 6 toma de muestras con ácido sulfúrico

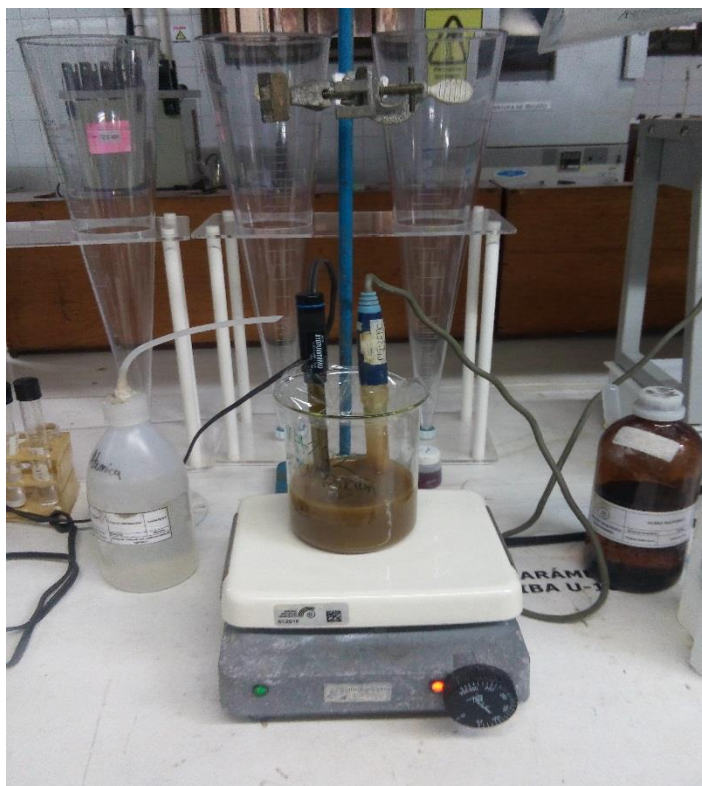


Ilustración 7 medición de pH y ORP de las muestras

Anexo b

Solubilidad de minerales y minerales en soluciones de cianuro

Metal	Minerales	Formula	Porcentaje disuelto en 24 horas
oro	Calaverita	AuTe ₂	Fácilmente Soluble
plata	Argentina	Ag ₂ S	Fácilmente Soluble
	Cerargirita	AgCl	Fácilmente Soluble
	Proustita	Ag ₃ AsS ₃	Difícilmente Soluble
	Pirargirita	Ag ₃ SbS ₃	Difícilmente Soluble
Cobre	Azurita	2CuCO ₃ Cu(OH) ₂	94.5
	Malaquita	CuCO ₃ Cu(OH) ₂	90.2
	Calcoquita	Cu ₂ S	90.2
Zinc	Smithsonita	ZnCO ₃	40,2
Hierro	Pirrotita	FeS	Fácilmente Soluble
Arsénico	Oropimente	As ₂ S ₃	73
Antimonio	Estibina	Sb ₂ S ₃	21.1
Plomo	Galena	pbS	Soluble a pH alto

Anexo c

Propiedades químicas y físicas de cianuros simples

Compuesto	Unidades	Cloruro de Cianógeno	Cianuro de Sodio	Cianuro de Potasio	Cianuro de Calcio	Cianuro de Bario	Cianógeno
Formula		HCN	NaCN	KCN	Ca(CN) ₂	Ba(CN) ₂	(CN) ₂
Peso formula		27.03	49.01	65.11	92.12	189.4	52.4
Estado solido		Gas	Solido	Solido	Solido	Solido	Gas
color		Sin color	Blanco	Blanco	Sin color a 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 ebullición	°C	25.7	1496				-20.7
Solubilidad en agua		Miscible	48 g/100 ml – 10 °C	71.6 g/100 ml – 25°C	Soluble con evol. Gradual de HCN	Soluble	Soluble
Solventes orgánicos		Sol. etOH	Sol. etOH Formamide	etOH		Sol.etOH	Sol.etOh