

Determinación analítica por exposición a cianuro libre en efluentes mineros, planta artesanal poderosa Ananea – Puno

Analytical determination for exposition to free cyanide in mining effluents, Poderosa Ananea Craft Facility, Puno

Recibido: abril 25 de 2014 | Revisado: mayo 20 de 2014 | Aceptado: junio 10 de 2014

GEORGE ARGOTA PÉREZ¹
HUMBERTO ARGOTA COELLO²
JUAN MAMANI VILCA³

ABSTRACT

The objective of the research was to determine the exposition to free cyanide on mining effluents corresponding to the Craft Facility Poderosa Ananea, in Puno. In order to do these, we sampled effluents both in high and low rain periods, choosing four representative samples and establishing three replicates. The analytical determination of free cyanide was obtained using the silver nitrate method. It was observed that among the average values (0.13 and 0.14) of free cyanide (ppm) there were no significant ($p < 0.05$) statistical differences, being those values superior to the maximum values allowed by current regulations. We concluded that the mining effluents were being poured with considerable exposures to free cyanide.

Keywords: free cyanide, effluents, auriferous mining

RESUMEN

El objetivo de la investigación fue determinar la exposición a cianuro libre en efluentes mineros correspondientes a la Planta Artesanal Poderosa Ananea, Puno. Para ello, fueron muestreados efluentes tanto en período de lluvia como poca lluvia, seleccionándose cuatro muestras representativas y estableciéndose tres réplicas. La determinación analítica de cianuro libre fue realizada mediante el método del nitrato de plata. Fue observado que entre los valores promedios (0.13 y 0.14) de cianuro libre (ppm), no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$), siendo los mismos superiores a los valores permisibles regulatorios. Se concluyó que los efluentes mineros están siendo vertidos ambientalmente con exposiciones significativas de cianuro libre.

Palabras claves: cianuro libre, efluentes, minería aurífera

¹ Laboratorio de Ecotoxicología. Grupo de Estudios Preclínicos. Centro de Toxicología y Biomedicina (TOXIMED). Universidad de Ciencias Médicas. Santiago de Cuba, Cuba.
E-mail: george.argota@gmail.com

² Departamento Técnico. Laboratorio de Minerales. Empresa Geominera - Oriente (EGMO). Santiago de Cuba, Cuba.

³ Planta Artesanal Poderosa Ananea. Departamento de Puno, Perú.

Introducción

La actividad minera, a través de los siglos, ha formado parte de la historia y del desarrollo económico de muchos países a nivel mundial. Sin embargo, han sido muy notorios los efectos sociales y ambientales que ha generado esta industria en detrimento de los diferentes ecosistemas relacionados con la misma. La extracción de los metales nobles en particular el oro, empezó a incrementarse en el siglo XVI después del descubrimiento de las Américas. El período sucesivo de auge para la extracción de este metal comienza en los años veinte del siglo XIX, el cual está muy relacionado con el descubrimiento y explotación aurífera tanto de los Urales como la Siberia (Gallardo, Cabrera, Bruguera, Madrazo, 2013).

Según Deza (2002), dentro de los primeros productores de oro la República del Perú se sitúa desde 1998 en el octavo lugar a nivel mundial. Buezo de Manzanedo (2005), refiere en lo particular que la Minería en Pequeña Escala (MPE) en el Perú explota, casi exclusivamente, oro y la misma se desarrolla principalmente en seis regiones del país, las cuales corresponden a Madre de Dios, Puno, Ica, Ayacucho, Arequipa y La Libertad respectivamente.

Mudder & Bozt (2004), mencionaron que la explotación de oro como uno de los minerales preciosos demanda la utilización entre otros reactivos de cianuro y este a pesar de ser un anión monovalente que está ampliamente difundido en la naturaleza existe en las primeras etapas del desarrollo y formación de la vida en la tierra. Es altamente venenoso ya que provoca efectos irreversibles no solo al medio ambiente sino a la salud humana como daños al cerebro y el corazón, estado de coma, así como la propia muerte del individuo.

A niveles más bajos, la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, 1997) y Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades (CDC, 2003), reportan que la exposición a cianuro puede

producir dificultad al respirar, vómitos, alteraciones en la sangre, cefalea y dilatación de la glándula tiroides.

Por los efectos antes mencionados autores como Del Valle (2006), destaca que se hace necesario un manejo responsable y con conocimientos claros de la peligrosidad y riesgo del cianuro en lo particular con el uso del NaCN en las operaciones mineras de oro. Asimismo, ha sido destacado que de acuerdo a la Ficha de Evaluación de Riesgos, donde se presentan los niveles o grados de riesgos expuestos se concluye, que el manejo del cianuro es de por sí crítico; siendo su prioridad de atención en la mayoría de las tareas o actividades inmediata por ser mayor a 600 según su categoría (International Cyanide Management Institute -IMCI, 2005).

Debe señalarse que el cianuro en la minería se utiliza en varias aplicaciones que van desde lixivante para la extracción de oro contenidos en las menas auro-argentíferas, depresor de minerales de hierro y zinc durante la concentración por flotación de menas de sulfuros polimetálicos hasta depresor en la separación de concentrados de plomo-cobre. Sin embargo, hay que considerar que la actividad minera por un lado, no solo produce impactos socioeconómicos sobre una región determinada, sino además genera como principales impactos ambientales, los contaminantes relacionados con efluentes así como los peligrosos pasivos ambientales.

Los relaves mineros como un tipo especial de pasivo ambiental, genéricamente es un impacto ambiental que no fue adecuadamente previsto, mitigado y/o eliminado durante el desarrollo de cualquier actividad minera, constituyendo de esta forma una deuda social con el ecosistema. Vega (2005), refiere que bajo el esquema de la gestión ambiental sistémica que desarrolla como misión las funciones de recuperación, uso y aprovechamiento sostenible, además de la conservación de bienes y servicios ambientales de los ecosistemas, los

pasivos se ubican en la escala más “cenicienta y huérfana” de los problemas ambientales, ya que su manejo se realiza con acciones de recuperación donde en la mayoría de las veces, implica altas erogaciones económicas que son, finalmente, endosadas al Estado, aunque ello nunca ha sido ni es una prioridad para este.

Finalmente, es importante mencionar a consideración de los autores, que verter los residuos del cianuro en la naturaleza sin ningún tratamiento sobrepasa la capacidad de auto-recuperación de los cuerpos receptores o del suelo sobre el cual se disponen, ya que alteran sus características y provocan una eminente contaminación y gran impacto ambiental al destruir ecosistemas y afectar la salud de poblaciones.

Las nuevas tendencias para la protección de los recursos naturales tanto renovables como no renovables realizadas por la actividad laboral minera, es conocer cuáles son los contenidos de elementos tóxicos como el cianuro que se genera en sus efluentes y relaves mineros para luego disponer de tecnologías más limpias de tratamiento ambiental que permitan prevenir los efectos adversos que se ocasionan sobre el medio ambiente, por lo que sería factible inicialmente realizar determinaciones analíticas sobre posibles concentraciones de cianuro en residuos que podrían generar efectos toxicológicos extremadamente irreversibles.

El objetivo del presente trabajo fue determinar la exposición a cianuro libre en efluentes mineros correspondientes a la Planta Artesanal Poderosa Ananea, Puno.

Método

Objeto de investigación y período de estudio

No se mencionan las coordenadas georreferenciadas de la planta, por razones de confiabilidad. Sin embargo, fue reconocida por los tomadores de decisiones técnicas de la Planta

Artesanal Poderosa Ananea - Puno, la necesidad y relevancia de realizar estudios exploratorios para sí conocer las concentraciones de cianuro libre que vierten los efluentes; y cuya finalidad estaría en poder solucionar y/o mitigar los posibles efectos e impactos ambientales que los mismos generan.

El estudio fue desarrollado durante el año 2013 entre los trimestres de enero – febrero – marzo, así como julio – agosto – septiembre, respectivamente.

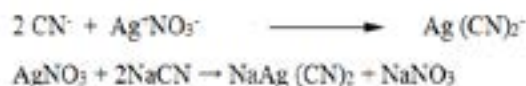
Muestra

De los efluentes mineros generados desde la Planta Artesanal Poderosa Ananea, fueron seleccionadas más de 30 muestras, las que correspondieron a los periodos de lluvia y poca lluvia, estableciéndose tres réplicas de análisis por muestras para conocer analíticamente la concentración de cianuro libre.

Las muestras de efluentes, correspondieron a 1L durante una frecuencia de muestreo por 15 minutos y en varios puntos de distancia en relación a la descarga tributada, donde finalmente las muestras fueron homogenizadas.

Determinación en efluentes de cianuro libre: Método de nitrato de plata

El método de determinación de cianuro libre (CN-) por valoración con AgNO₃, se basa en la formación del ión complejo Ag (CN)₂⁻ el cual es muy estable e incoloro.



Al acomplejarse todo el ion cianuro presente existe un pequeño exceso de Ag⁺ añadido, este exceso es detectado por el indicador 5-(4-dimetilaminobencilideno)-Rodanina, que es sensible a la plata cambiando inmediatamente de color amarillo a color anaranjado. Luego, a medida que se añadió nitrato de plata (gota a gota desde la bureta) se consume

el cianuro en disolución para formarse NaAg (CN)₂.

Cuando el cianuro presente en la disolución se consumió, la plata formada con el nitrato, comenzó a reaccionar con las gotas de rodanina añadidas, formando un compuesto rosado.

Como hubo sulfuros en la muestra, se añadió 5 ml de la solución 0.5 M de nitrato de cadmio preparada previamente. Luego se dejó sedimentar el precipitado amarillo de sulfuro de cadmio y filtró sin remover el precipitado hasta el final, a través de un filtro de papel de porosidad media. El papel se lavó con el residuo, empleándose agua caliente dos veces. Posteriormente, se agregó al filtrado 0.5 ml de la solución del indicador Rodanina y finalmente, se valoró con la solución estándar de nitrato de plata hasta que el color amarillo cambie

hasta anaranjado. Para confirmar el cambio fue valorado (paralelo) una solución en blanco (conteniendo, las mismas cantidades de agua e indicador/ utilizadas en la muestra).

Expresión de resultados

- $\text{NaCN}(\text{ppm}) = (a-b) / V \text{ alícuota} * 1000$

Tratamiento estadístico de los datos

Para el análisis y comparación de las determinaciones analíticas se utilizó el programa estadístico *Statgraphis Plus 5.1* (Copyright 1994 – 2001). La comparación estuvo referida al test paramétrico, análisis de varianza: ANOVA (Mongomery, 2004). Las diferencias fueron consideradas significativas con nivel de confianza del 95%. Los resultados fueron comparados con los Estándares de Calidad de Agua (uso VI) definido por la Ley General de Recursos Hídricos: Ley No. 29338.

Resultados

Evaluación de la concentración de cianuro libre en efluentes

Tabla 1

Concentración de cianuro libre en efluentes por periodo (ppm)

efluentes	poca lluvia			lluvia		
	réplica I	réplica II	réplica III	réplica I	réplica II	réplica III
Ley 29338	0.13	0.14	0.13	0.14	0.15	0.13
	0.022 mg/L ⁻¹					
	Muestra 1: CN libre en efluentes – periodo poca lluvia					
	Muestra 2: CN libre en efluentes – periodo lluvia					
	muestra I			muestra II		
Frecuencia	3			3		
Media	0.133333			0.14		
Varianza	0.0000333333			0.0001		
Desv Tipic	0.0057735			0.01		
Mínimo	0.13			0.13		
Máximo	0.14			0.15		
Rango	0.01			0.02		
Asimetria	1.22474			0.0		
CV	4.33013%			7.14286%		

La Tabla 1, muestra las concentraciones determinadas de cianuro libre en efluentes para los periodos de poca lluvia y lluvia, así como un resumen estadístico, las mismas que mostraron que concentraciones como cianuro libre superaron los valores recomendados tanto por la Ley No. 29338 que admite concentra-

ciones 0.022 mg/L⁻¹ en zonas de preservación de fauna acuática y pesca recreativa o comercial, indicándose que los efluentes, están siendo descargados con concentraciones significativas que pudieran tener efectos e impactos ambientales.

Tabla 2*Contraste Múltiple de Rango*

Método: 95.0 porcentaje LSD			
	frecuencia	media	grupos homogéneos
efluente Ll	3	0.0233333	X
efluente pLl	3	0.0366667	X
Contraste		Diferencias	+/- Límites
efluentes Ll - efluentes pLl		* 0.0133333	0.0133138

* Indica: diferencia significativa.

La Tabla 2, muestra la comparación realizada entre las concentraciones de cianuro determinadas en los efluentes por periodos analizados. Dentro de cada columna, los niveles que tienen signo X, forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. El método actualmente utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Con este método hay un 5.0% de riesgo de considerar cada par de medias como significativamente diferentes cuando la diferencia real es igual a 0.

Entre las concentraciones promedios para los efluentes por periodos, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$), por lo que puede indicarse que las concentraciones vertidas son similares, al menos considerándose un semestre del año y correspondientes en dos trimestres diferentes.

Discusión

Las tres clasificaciones del cianuro que se estudian están definidas por un método de análisis químico y son los que se requieren con mayor frecuencia en los monitoreos: cianuro total, cianuro disociable en ácido débil (WAD) y cianuro libre, que fue la variable objetiva en esta investigación.

Del Valle (2006), menciona que el consumo de cianuro debe estar cercano al estequiométrico, de tal forma que los remanentes de este en solución serían los de menor valor, reduciendo por ende los riesgos de impactos personales y ambientales,

lo cual debe ser correctamente regulado.

Analytical (2009), señala que la comunidad regulada confronta mucha confusión sobre qué es lo que los métodos analíticos para el cianuro cuantifican, pues pese a su aparente simplicidad y a que existe un sin número de métodos para su determinación (SM 4500 CN D, ASTM-D2036, EPA 335.3, KELADA 01, etc.), la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos: United States Environmental Protection Agency (USEPA) asevera que "el análisis de cianuro total es el tercer compuesto que más interferencias por matriz".

Según la Corporación Autónoma Regional de Cauca (CRC, 2007), señala que el desconocimiento de las técnicas de cianuración, permite, sin duda alguna, que exista no solo contaminación por este elemento sino además impactos negativos en ecosistemas locales como en zonas aledañas al área minera. De igual manera, menciona que, generalmente, toda consecuencia negativa obedece más a la aplicación incorrecta de la técnica que a la propia técnica utilizada.

La American Cyaniding Company (CCA, 1981), indica que la variedad de los compuestos de cianuro es la principal causa de que se hayan desarrollado numerosos métodos de análisis. El término cianuro incluye todos los grupos CN- en compuestos de cianuro que se puedan determinar como ion cianuro (CN-). Señala de igual manera que los compuestos de cianuro en que se puede obtener como ion CN- se clasifican en cianuros simples y complejos.

Deloya (2012), por su parte explica que verter los residuos líquidos industriales del cianuro en la naturaleza sin ningún tratamiento, sobrepasa la capacidad de autorrecuperación de los cuerpos receptores o del suelo sobre el cual se disponen, ya que alteran sus características y provocan una eminente contaminación y gran impacto ambiental al destruir ecosistemas y afectar la salud de poblaciones.

El análisis de cianuro total, el cual valora complejos fuertes y WAD/CATC es un método que involucra la separación de cianuro de soluciones como HCN, adsorción del gas en una solución cáustica y su titulación con nitrato de plata (Wassink, 1996).

Los resultados obtenidos en esta investigación considerando las concentraciones de cianuro libre, comparativamente, se encontraron por encima a lo hallado por Ariel, Burbano, Burbano, Apraez y Rosero (2010) en una solución pobre de cianuro (433.33 ppm), provenientes de la extracción de oro de veta en la mina Nueva Esparta perteneciente al departamento de Nariño, Colombia.

Ariel et al. (2010) refiere, que el mejor tratamiento para la remoción de cianuro libre es con H_2O_2 en relación 2/1, porque se obtienen los más altos porcentajes de remoción, además de presentar ventajas técnico-analítica, económico y ambiental.

Deloya (2012), refirió que actualmente los desechos del cianuro siguen siendo tratados por métodos químicos muy eficientes y con buenos resultados, aunque son costosos y corrosivos, además de que generan desechos que a veces son más contaminantes que los iniciales. En su estudio reportó que aplicó para el tratamiento de desechos del cianuro, técnicas de biorremediación con empleo de consorcio de microorganismos liofilizados, los cuales presentaron viabilidad del 70 al 80%, con porcentajes de remoción del cianuro mayores al 95%, además de

mencionar que puede conservarse activo tal consorcio por tiempos prolongados (años).

Finalmente, Nava, Elorza, Uribe y Pérez (2007), mencionan que debido a las diferentes técnicas químicas existentes para la determinación del cianuro, generalmente, se obtienen una variabilidad en los valores por lo que recomienda tomar en cuenta varios factores entre los que destacan decantar la muestra en vez de filtrar, considerar que a mayor dilución de muestra hay mayor imprecisión del análisis, mantener las muestras antes de analizar a $pH = 12$, a $4^\circ C$ y protegidas de la luz solar, usar frascos plásticos limpios, adicionar arsenito sódico si hay oxidantes presentes, adicionar carbonato o acetato de plomo si hay sulfuros presentes y realizar análisis de otras especies para hacer un balance que ayude en la interpretación de resultados (metales, cianato, tiocianato, amoníaco, etc.).

Esta investigación tuvo un enfoque cuantitativo de tipo exploratorio. De acuerdo al estado actual del conocimiento, pudo determinarse, analíticamente, que las concentraciones de cianuro libre vertidas en los efluentes mineros de la planta objeto de investigación, están siendo vertidas ambientalmente con exposiciones significativas.

Referencias

- American Cyaniding Co. (1981). *Chemistry of cyanidation, Stanford, Connecticut*. En Brickell, R.H., Chemistry of Cyanide Solutions. Recuperado de <http://www.teachchemistry.org/content/aact/en/periodical.html>
- Analytical, O.I. (2009). An Overview and Comparison of Methods for Cyanide Analysis. In *Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*. Pittsburgh: OI Analytical.
- Ariel, F., Burbano, D., Burbano, J., Apraez, J. y Rosero, M. (2010). Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente de residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el Departamento de Nariño. *Revista Luna Azul*; (31), 8-16.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (1997). *Reseña Toxicológica del Cianuro*. Atlanta: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU.
- Buezo de Mazanedo, D. (2005). *La minería artesanal de oro en el Perú vista desde un enfoque organizacional*. (Tesis de Maestría). Recuperado de: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>
- Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades. (2003). *“Emergencias causadas por agentes químicos: Datos del Cianuro”* . Recuperado de http://es.scribd.com/doc/131744584/Cian-Uro-to-x-Destruc-Biologic-A#force_seo
- Corporación Autónoma Regional de Cauca. (2007). *Contaminación por mercurio y otros distritos mineros de Buenos Aires, Cauca*. Recuperado de <http://www.crc.gov.co/files/ConocimientoAmbiental/mineria/MINERIA%20BUENOS%20AIRE%20S/EVALUACION%20Minero%20ambiental%20BUENOS%20AIRES.pdf>
- Del Valle, J.C. (2006). *Ciclo de vida y análisis de riesgo del cianuro en la planta de procesos de Orcopampa*. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima.

- Deloya, M.A. (2012). Tratamiento de desechos del cianuro por biorremediación. *Tecnología en marcha*. 25(2), 61-72.
- Deza, A.N. (2002). *Oro, cianuro y otras crónicas ambientales*. Cajamarca, Perú: Editorial Universitaria.
- Gallardo, M.D.; Cabrera, D.I.; Bruguera, A.N.; Madrazo, E.F. (2013). Evaluación de impactos ambientales provocados por la actividad minera en la localidad de Santa Lucía, Pinar del Río. *Revista Avances*. 15(1), 1562-3297.
- International Cyanide Management Institute. (2005). *Revision of the code and its related documents for the international cyanide management code*. Recuperado de <http://www.cyanidecode.org/about-cyanide-code/cyanide-code>
- Mongomery, D.C. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. (3 ed.). La Habana, Cuba: Editorial Félix Varela.
- Mudder, T. & Botz, M. (2004). Cyanide and society: a critical review. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 4(1), 62-74.
- Nava, A.F., Elorza, R.E., Uribe, S.A. y Pérez, G.R. (2007). *Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos*. Revista de Metalurgia, 43(1), 20-28.
- Statgraphics Plus (Version 5.1). [Software de computación]. Virginia, EE.UU: Centurion.
- Vega, M. (2005). *Hacia la sostenibilidad Ambiental del Desarrollo, Construcción de Pensamiento Ambiental práctico a través de una política de gestión ambiental sistémica*. Colombia: Ediciones ECOE.
- Wassink, B. & Dreisinger, D. (1996). Total Cyanide Analysis. *University of British Columbia*, 1, 1-5.