

Análisis comparativo del tratamiento de efluentes cianurados con peróxido de hidrógeno y metabisulfito de sodio

Comparative analysis of the treatment of cyanide effluents with hydrogen peroxide and sodium metabisulfite

Recibido: 16 de octubre de 2021 | Revisado: 15 de diciembre de 2021 | Aceptado: 20 de diciembre de 2021

Arturo García-Girón ¹
Frank Loroña-Calderón ²

ABSTRACT

The present study had the objective of determine the best treatment option of cyanide of barren solution (as known as poor solution) coming from the Process Plant of El Toro Mining Unit, so that they meet the expected values below the Maximum Permissible Limits (Supreme Decree N° 010-2010-MINAM) related to total cyanide. The research was carried out through two treatment proposals: The destruction of cyanide with hydrogen peroxide and the destruction of cyanide with sodium metabisulfite. Concluding that the most effective cyanide reduction was with sodium metabisulfite, reaching a final cyanide concentration of 2.56 mg/L while hydrogen peroxide reached a final concentration of 11.09 mg/L in a time of 15 minutes, respectively. The treatment cost per cubic meter of barren solution with hydrogen peroxide (S/. 2.63) was lower than that of sodium metabisulfite (S/. 7.26), its consumption was higher in order to achieve a better reduction of cyanide for the quality of the analyzed barren sample. Although it is true that both tests were not able to reduce the expected total cyanide concentration below the Maximum Permissible Limits, the tests help to know the percentage of total cyanide destruction based on an initial concentration.

Keywords: Sodium cyanide, barren solution or poor solution, destruction, hydrogen peroxide, sodium metabisulfite

RESUMEN

El trabajo de investigación tuvo por objetivo determinar la mejor opción de tratamiento para la destrucción del cianuro de sodio en solución Barren o solución pobre, proveniente de la Planta de Procesos unidad minera El Toro de manera que cumplan con los valores esperados por debajo de los Límites Máximos Permisibles (Decreto Supremo N°010-2010-MINAM) relacionados con el cianuro total. La investigación se realizó mediante dos propuestas de tratamientos: La destrucción de cianuro con peróxido de hidrógeno y la destrucción del cianuro con metabisulfito de sodio. Se concluye que la reducción de cianuro más efectiva fue con metabisulfito de sodio alcanzando una concentración final de cianuro de 2.56 mg/L mientras que el peróxido de hidrógeno alcanzó una concentración final de 11.09 mg/L en un tiempo de 15 minutos, respectivamente. El costo de tratamiento por metro cúbico de solución Barren del peróxido de hidrógeno (S/. 2.63) fue menor que el metabisulfito de sodio (S/. 7.26), su consumo fue mayor a fin de alcanzar una mejor reducción de cianuro para la calidad de la muestra barren analizada, Si bien es cierto, ambas pruebas no logran disminuir la concentración de cianuro total esperada por debajo del Límites Máximos Permisibles, las pruebas ayudan a conocer el porcentaje de destrucción del cianuro total en base a una concentración inicial.

Palabras clave: Cianuro de sodio, solución barren, peróxido de hidrógeno, metabisulfito de sodio

¹ Correo: arturo.garcia.giron@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6816-9529>

² Correo: d.florona@upla.edu.pe

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9482-2421>

Universidad Peruana Los Andes. Lima, Perú

DOI: <https://doi.org/10.24039/cv2021921226>



Introducción

Los impactos ambientales de la actividad minera comprenden desde la etapa de exploración hasta la etapa de refinación de metales. Al respecto es necesario indicar que, por la propia naturaleza de los diversos procesos físicos y químicos involucrados, existe un riesgo potencial de causar impactos negativos al medio ambiente si estos no son adecuadamente manejados.

Uno de los métodos para la obtención del mineral es la lixiviación para la extracción de valores oro, cuya extracción se realiza por el regado de Pad de Lixiviación por medio de una solución con baja concentración de cianuro de sodio, el cual obtendrá una solución cargada con valores de oro. Esta solución será bombeada a la planta de procesos y mediante un circuito de adsorción con carbón activado se recuperará los valores metálicos. Posteriormente, la solución será nuevamente cargada con concentraciones de cianuro para luego ser recirculada en el proceso e impulsada por medio de bombas hacia el Pad de Lixiviación.

Uno de los principales problemas en el proceso de lixiviación es cuando existe exceso de agua. Esto sucede en épocas de lluvia donde el balance de aguas muestra un superávit debido a la exposición del Pad de Lixiviación en zonas de alta precipitación.

La solución luego del proceso de extracción del metal de oro se conoce como solución pobre o solución Barren. Esta solución contiene valores altos de cianuro. En época de alta precipitación, también se encuentra en exceso por lo que no debe ser expulsada al medio ambiente sin un tratamiento previo.

En tal sentido, el presente trabajo de investigación tiene el objetivo determinar la sustancia más eficiente de tratamiento para destruir la solución cianurada a efectos de cumplir con los Límites Máximos Permisibles por la Legislación Nacional Vigente según el Decreto Supremo N°010-2010-MIMAN para Vertimiento de Efluentes Mineros Metalúrgicos. Para tal fin, se realizó un análisis comparativo entre el peróxido de hidrógeno y metabisulfito de sodio, determinando así cual sería el tratamiento más eficiente para la destrucción del cianuro en la solución Barren, técnicamente viable y a mejor costo.

Este trabajo de investigación es importante porque nos permite determinar cuál es el tratamiento más eficiente para la reducción de cianuro antes de su vertimiento al ambiente ya que de esta manera se minimizará un sin número de impactos negativos ligados a los recursos naturales del agua pues se cumplirá los límites máximos permisibles exigidos en la normativa peruana vigente. A su vez, un adecuado manejo de los vertimientos industriales ayudará en la interacción y complementación de la productividad agrícola generando un ámbito sostenible entre la población y la actividad extractiva.

Así mismo, la población beneficiaria son los agricultores que son parte de la influencia directa de la Unidad Minera ya que sus cultivos no serán afectados por los impactos negativos que podrían generar las aguas contaminadas si no tiene un adecuado tratamiento.

Método

Materiales

Pruebas de coagulación / floculación

Los insumos utilizados para las pruebas de coagulación / floculación fueron:

- Solución Barren
- Sulfato férrico (coagulante)
- Agua desionizada

Con respecto a los equipos utilizados para las pruebas de coagulación / floculación fueron:

- Multiparámetro marca YSI Plus Profesional
- Equipo de prueba de jarras Marca Velp de cuatro paletas
- Balanza analítica con precisión 0.01gr
- Vasos de Precipitados de 900ml, 100ml
- Pipetas graduadas de 10ml
- Picetas para agua desionizada Baguetas, perol, espátulas, lunas de vidrio

Pruebas de ensayo

Se utilizaron los mismos insumos y equipos, tanto para

la prueba de ensayo con peróxido de hidrógeno, así como con metabisulfito de sodio.

Los insumos utilizados para estas pruebas fueron los siguientes:

- Solución Barren
- Peróxido de hidrógeno al 50%, metabisulfito de sodio.
- Sulfato de cobre pentahidratado
- Sulfato férrico
- Óxido de calcio al 5% en w/v
- Agua desionizada
- Preservantes para análisis por ICP, CN-, SO₄

Con respecto a los equipos, se utilizaron:

- Multiparámetro marca YSI Plus Profesional
- Equipo de prueba de jarras Marca Velp de cuatro paletas
- Turbidímetro Hach modelo 2100Q
- Compresor de aire de 2 HP
- Balanza analítica con precisión 0.01gr
- Termocupla
- Vasos de Precipitados de 2lt, 1lt, 250ml, 100ml
- Pipetas graduadas de 200ml, 10ml
- Probeta graduada de 1lt
- Pipetas para agua desionizada
- Baguetas, perol, espátulas, lunas de vidrio.

Método

Se hizo un trabajo de investigación experimental y observacional para evaluar las sustancias usadas en la destrucción del cianuro de solución Barren. El proceso de investigación se inicia con la evaluación de “Pruebas de Jarras” o floculador de laboratorio verificando primero la turbidez y el pH para luego visualizar el tiempo de formación del tamaño de flóculos, así como el volumen de flóculos sedimentados.

El proceso de investigación comprende cuatro fases: caracterización físico y química de la solución Barren in situ y en laboratorio, prueba de coagulación / floculación, velocidad de sedimentación y pruebas de ensayo con peróxido de hidrogeno y metabisulfito de sodio.

Caracterización física y química de la solución Barren

Se evaluó los parámetros iniciales de la solución Barren tanto in-situ como en laboratorio lo que permitió

conocer la calidad físico y químico de la muestra de interés. Por consiguiente, los parámetros cuyos valores exceden a la normativa vigente tales como, pH, CN, As, Cu, Hg, requieren del tratamiento activo seleccionado (Tabla 3 y 4).

Pruebas de coagulación / floculación

Se realizaron las pruebas de coagulación/ floculación para ello se determinó los valores de pH (10.31) y turbidez (38.9 NTU) como referencia de los parámetros a evaluar en las “Pruebas de Jarras”. La prueba de jarras permite determinar la dosis óptima del coagulante y el pH óptimo de coagulación pues la jarra que contenga mejores condiciones de pH, turbidez e índice Willcomb será la jarra óptima para continuar con el proceso. Lorenzo- Acosta (2006).

La “Prueba de Jarras” simula a nivel de laboratorio el proceso de coagulación, floculación y sedimentación que corresponde al tratamiento de efluentes en una planta real. La diferencia espacial influye en el tamaño y volumen de los flóculos por lo que a nivel de laboratorio los flóculos son ciento de veces más pequeños que a nivel de planta. Por lo tanto, la escala de turbulencia en la planta y en laboratorio y el tamaño del flóculos son diferentes, lo cual afecta también a la velocidad del aglutinamiento de las partículas, Hernández y Corredor (2017).

Sin embargo, es preciso recordar que la dosificación de los productos químicos usados en el tratamiento proviene de una prueba de jarras realizadas inicialmente en laboratorio. Por ello, el método de prueba de Jarras sigue siendo una buena opción para estimar y controlar las dosis de sustancias químicas que se usaran en el tratamiento aguas. No obstante, es importante valorizar la formación de flóculos por lo que se usó el índice de Floculación de Willcomb para determinar cuál es el mejor coagulante que reduce en mayor porcentaje el nivel de turbidez y color del agua.

Tabla 1
Índice de floculación de Willcomb.

Nº índice	Descripción
0	Flóculo Coloidal. Ningún signo de aglutinación
2	Visible. Flóculo muy pequeño, casi imperceptible para un observador no entrenado
4	Disperso. Flóculo bien formado, pero uniformemente distribuido. (Sedimenta muy lentamente o no sedimenta)
6	Claro. Flóculo de tamaño relativamente grande pero que precipita con lentitud
8	Bueno. Flóculo que se deposita fácil pero no completamente
10	Excelente. Flóculo que se deposita todo dejando el agua cristalina

Nota. Giordani et al. (2008)

Agente coagulante/floculante

Se eligió al sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$ como agente coagulante no solo por la producción de flóculos grandes y densos que permitirían una rápida decantación, sino también por la gran afinidad entre los iones cianuro y hierro (Fe^{+3}), y su forma estable en un intervalo de pH de 4 a 11, siendo así este agente coagulante un buen complemento en la etapa de destrucción del cianuro. (Mular et al., 2002).

Se utilizaron cuatro jarras de 900 ml c/u en donde se verterá la solución Barren en 5, 10, 15 y 20 ml respectivamente con una solución coagulante de 1 ml sulfato férrico por cada 100 ml de agua. Se requirió repetir la prueba al poseer un bajo índice de Willcomb (4); así que en la segunda prueba se utilizó 10 ml de sulfato férrico, lo que arrojó buenos resultados en la jarra N°1 tanto en pH (4.46), turbidez (7.62) e índice Willcomb (8).

Velocidad de sedimentación

Una vez obtenida la muestra de agua floculada con la dosis óptima, se determinó la velocidad de sedimentación de la siguiente manera: en una columna de solución graduada de 900 ml (9.6 cm de alto y 11.5cm de diámetro), se registró el tiempo de sedimentación de los lodos floculados y la distancia desplazada de los lodos (Tabla 1), observándose varias zonas: zona de inter-fase 1 entre el agua clarificada (A) y la zona de sedimentación (B), zona de inter-fase 2 o de transición (C) y zona de compactación o espesamiento (D).

Figura 1
Zonas de sedimentación en la columna de sedimentación

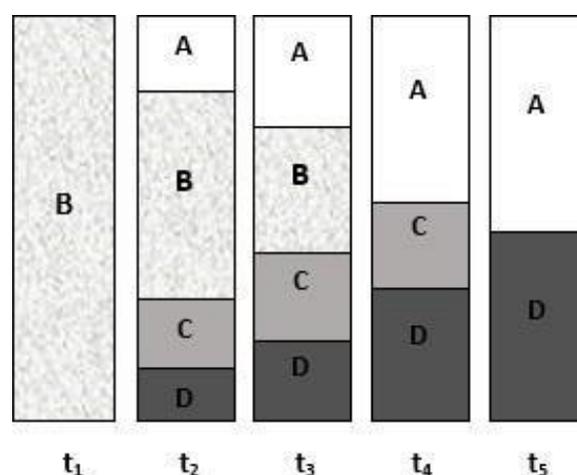


Tabla 2
Prueba de sedimentación de sólidos floculados en columna

Cm	Segundos
1.2	36.12
2.4	28.47
3.6	22.19
4.8	16.25
6	10.52
7.2	6.13
8.4	2.14

Nota. Asensi (2015)

Se usaron los datos de la prueba de sedimentación de los sólidos floculados en columna para la determinación de la velocidad de sedimentación de las partículas floculadas (véase en la tabla 9) y se procedió en base a la curva de Kynch, a registrar los valores de la pendiente en la tangente de la curva en la zona de sedimentación. Es preciso señalar que la curva de Kynch tiene como visión presentar la turbidez residual remanente cuando existe mayor tiempo de sedimentación, por lo cual la presentación del orden de los datos (Ros, 2014).(Figura 1).

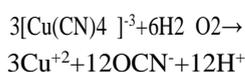
Luego de conocer la velocidad de sedimentación, se realizó las pruebas de ensayo en el laboratorio a temperatura ambiente. Se optimizaron las cantidades de los reactivos en función a los valores previos de concentración. La concentración de iones de cianuro total obtenida en el análisis de inicial fue de 26.0310 mg/L. Se utilizó este dato para el cálculo de las concentraciones de los insumos. Además, el ratio de destrucción de cianuro asumido es 1.2/1 para el peróxido de hidrógeno y 6/1 para el metabisulfito de sodio ya que el cálculo de la concentración del agente reductor era relativamente baja.

Pruebas de ensayo con peróxido de hidrógeno

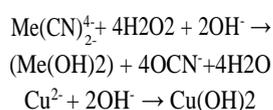
El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante del cianuro; sin embargo, en la solución Barren o “pobre”, no solo se encuentra el cianuro libre, sino también cianuro con metales disociables y metales pesados como Cu, Fe, As, Hg que al formar complejos con el cianuro dificultan su proceso de degradación (Fernández, 2007). Por esta razón, en la destrucción del cianuro con peróxido de hidrógeno se puede diferenciar dos secuencias:

Reacciones de limpieza

Para el cianuro libre, se dio una oxidación catalizada con Cu+2, el cual fue añadido en su forma de sulfato de cobre, formándose así un complejo (tetracianocuprato) poseedor de una mayor afinidad con el peróxido de hidrógeno que hizo más fácil la destrucción del cianuro. Fajardo et al. (2010)

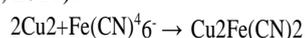


Para los complejos metal – cianuros, la velocidad de la reacción depende de la constante de disociación del complejo pero también puede ser estimulado adicionando un exceso de H₂O₂.



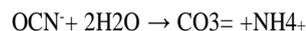
En comparación a los complejos de cianuro de cobre, los complejos de cianuro de hierro tienen mayor tendencia a precipitar en presencia de los iones hierro, cobre y zinc. Además, son muy estables al poder oxidante del H₂O₂, pero menos estables en presencia de otros metales, manteniendo el rango del pH entre 10.5 y 11, el cual favorece la formación de amonio durante la cianuración.

Los procesos de tratamiento utilizan a metales como el cobre para la eliminación de ferrocianuro. La adición del ion cúprico como catalizador oxidará al ion cianuro libre para producir complejos cianurados de cobre y cianato. El ion cúprico causará también la precipitación del ferrocianuro en forma de ferrocianuro cúprico (Arévalo, 2011).

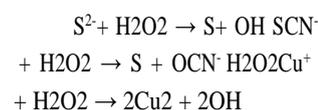


Hidrólisis del cianato

En la oxidación con el peróxido de hidrógeno, el ion cúprico (Cu+2) es un excelente catalizador que no solo oxida al cianuro libre para producir complejos cianurados de cobre sino también cianatos (CNO-) que luego de hidrolizarse formarán iones de carbonato y amoníaco (Arévalo, 2011).



Sin embargo, el H₂O₂ también es consumido por otras sustancias oxidables que se encuentran en la pulpa, como son el azufre y sus compuestos, el tiocianato, los metales en bajos estados de oxidación, etc.



El tratamiento de este tipo de efluentes en procesos continuos no ha sido hasta la fecha, practicado con resultados eficientes debido a la falta de un medio adecuado para encontrar la cantidad de dosis necesaria de H₂O₂. Por esta razón, se utilizó el proceso de Degussa Corporation que utiliza varias soluciones de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre para la destrucción oxidante del cianuro libre y sus complejos.

Evaluación de la metodología

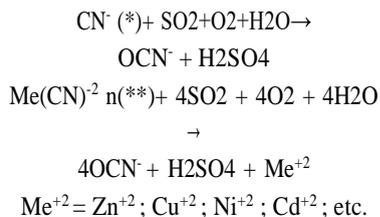
Con fines prácticos, se utilizó un 20% molar en exceso de peróxido de hidrógeno. Así la relación estequiométrica molar entre el CN⁻ y el H₂O₂ es de 1:1.2.

El tipo de reactor planteado fue el Reactor Discontinuo (Test Batch) este tipo de reactor se adapta mejor al tipo de trabajo que se está implementando. Posee una serie de ventajas como su versatilidad y su bajo costo económico. El tipo de proceso corresponde a una reacción de óxido reducción utilizando el peróxido de hidrógeno como agente oxidante (proceso de oxidación). El tipo de reacción corresponde a una Reacción Homogénea ya que sucede en una sola fase.

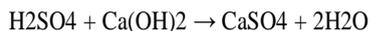
Pruebas de ensayo de metabisulfito de sodio

Se utilizó el proceso INCO SO₂/AIRE para la destrucción de los cianuros presente en la solución barren. Este proceso consta de una serie de reacciones en sus etapas de oxidación, neutralización, y precipitación, Linarte (2017):

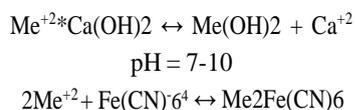
Oxidación:



Neutralización:



Precipitación:



(*) Libre; (**) n = 3 o 4

Estas reacciones son catalizadas por cobre en solución. $\text{SO}_2/\text{CN}_{\text{wad}} = 2.46$

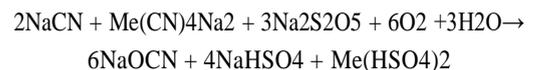
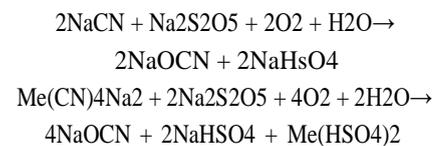
WAD = Weak acid dissociable (Disociable por ácidos débiles)

Para un mayor control y manejo del proceso INCO SO₂/AIRE es necesario conocer las concentraciones del cianuro, metales ya sea en la carga como en los efluentes, así mismo, los parámetros del reactor: pH, cianuros libres, demanda de oxígeno, etc.

Como se puede apreciar en la etapa de oxidación el proceso INCO se realiza en presencia de oxígeno y bióxido de azufre. A manera de disminuir los riesgos físicos y ambientales, la sustancia reductora (SO₂) puede presentarse en sus diversas formas tales como:

- Bisulfito de amonio
- Bisulfito de sodio
- Metabisulfito de sodio
- Sulfito de sodio
- Tiosulfato de amonio

Para el caso del metabisulfito de sodio se tiene la siguiente reacción:



Evaluación de la metodología

Debe reconocerse en este proceso lo inconveniente que resultó la presencia del SO₂, respecto a su: generación, almacenamiento, manipulación y agresividad química que impacta a la salud de los trabajadores y al medio ambiente en general, particularmente en el caso de eventuales derrames o fugas durante el proceso. El tipo de reactor planteado fue el Reactor Discontinuo (test Batch), este tipo de reactor se adapta mejor al trabajo implementando. Posee una serie de ventajas como su versatilidad y su bajo costo económico. El tipo de reacción corresponde a una Reacción Homogénea ya que sucede en una misma fase.

Resultados

En la Tabla 3 se observa la caracterización de la solución Barren que consiste en determinar su composición física y química básica que servirá para evaluar, que parámetros exceden a los valores establecidos en la normativa vigente y cuales requieren ser removidos en el tratamiento activo seleccionado, a fin de obtener aguas del efluente tratado que cumpla con la calidad adecuada para su vertimiento al medio ambiente o su posterior uso. En la Tabla 4 se muestran los resultados de calidad física y química de la muestra compuesta analizada.

Tabla 3
Calidad Físico Química Medición In Situ Muestra DETOX

pH	unidad de pH	10.39
Temperatura	°C	13.7
Oxígeno Disuelto	mg/L	5.96
Conductividad Eléctrica	uS/cm	1420
Sólidos Totales Disueltos	g/L	1150.5
Salinidad	Ppt	0.93
Potencial Redox	mV	163.4

Tabla 4
Resultados de la calidad Fisicoquímica Muestra DETOX

Parámetro	Unidad de medida	Límite en cualquier momento	Límite para el promedio anual	Muestra A-Detox
pH	-	6-9	6-9	9.87
TSS	mg/L	50	25	23.1
Aceites y grasas	mg/L	20	16	<0.5
Total CN	mg/L	1	0.8	24.03
As (t)	mg/L	0.1	0.08	0.575
Cd (t)	mg/L	0.05	0.4	<0.0004
Cr (t)	mg/L	0.1	0.08	0.0014
Cu (t)	mg/L	0.5	0.1	1.343
Fe (t)	mg/L	2	1.6	1.05
Pb (t)	mg/L	0.2	0.16	0.0093
Hg (t)	mg/L	0.002	0.0016	0.337
Zn (t)	mg/L	1.5	1.2	0.041

Nota. Informe de Ensayo N°111742-2017 Laboratorio SAG, 2017

Se realizaron las pruebas de Coagulación / Floculación, las cuales tuvieron que cumplir con unas condiciones iniciales de operación que le permitieran saber el estado inicial de la muestra y tomar estos valores como referencia de los parámetros a evaluar.

pH inicial = 10.31	Turbidez inicial = 38.9 NTU
--------------------	-----------------------------

En la Tabla 5 se muestra los resultados de la prueba N°1 en donde se preparó una solución al 1% v/v de sulfato férrico (1ml de Fe₃SO₄ diluido a 100 ml de agua) y se aplicó diferentes dosis a los 4 vasos (5, 10, 15 y 20 ml respectivamente) conteniendo la muestra. Resultando la jarra N°4 la más óptima con un pH 8.96 y turbidez residual 6.35 NTU a los 10 minutos de sedimentación (véase en la tabla 6). Sin embargo, al presentar un bajo índice de Willcomb se realizó una segunda prueba. En las Tablas 7 y 8 se observa los resultados del segundo test donde la jarra N°1 registró el PH (4.46), la turbidez residual (7.62 NTU) y un índice Willcomb (8) con mejor comportamiento a los 10 minutos de sedimentación, dejando las muestra casi cristalina.

Tabla 5
Resultados Prueba Coagulación / Floculación N°1

Test 1	
Fe ₃ SO ₄	1ml to 100ml water
4 jarras	900ml c/u
Agitación 1	200 rpm x 30"
Agitación 2	50 rpm x 10'
Sedimentación 1	10'
Sedimentación 2	20'
pH inicial	10.31
NTU inicial	38.9

Tabla 6
Resultados Prueba Coagulación / Floculación N°2

Test 2	
Fe ₃ SO ₄	1ml to 100ml water
4 jarras	900ml c/u
Agitación 1	200 rpm x 30"
Agitación 2	50 rpm x 10'
Sedimentación 1	10'
Sedimentación 2	20'
pH inicial	10.31
NTU inicial	38.9

Tabla 7
Resultados de Sedimentación N°1.

	1		2		3		4	
	5 ml		10 ml		15 ml		20 ml	
	Ph	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU
Sedimentación 10'	9.71	26.4	9.43	17	9.27	7.98	8.96	6.35
Sedimentación 20'	9.94	20.3	9.71	12.9	9.42	7.23	9.01	6.89
Wilcomb	4		4		4		4	

Tabla 8
Resultados de Sedimentación N°2.

	1		2		3		4	
	5 ml		10 ml		15 ml		20 ml	
	Ph	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU
Sedimentación 10'	4.46	7.62	3.26	19.5	3.09	46.6	2.99	113.00
Sedimentación 20'	4.57	8.39	3.28	24.70	3.09	60.20	3.00	105.00
Wilcomb	8		4		2		2	

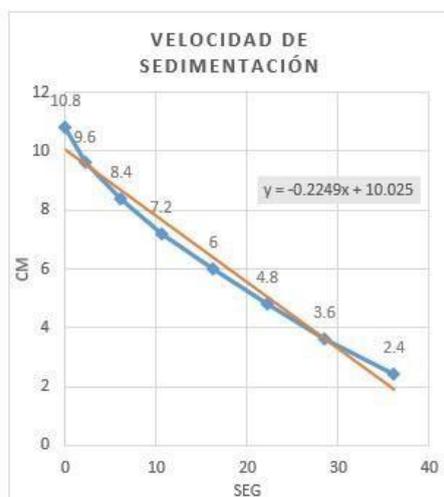
Se determinó la velocidad de sedimentación de las partículas floculadas, en base a la curva de Kynch, registrando los valores de la pendiente tangente de

la curva en la zona de sedimentación. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 9
Velocidad de Sedimentación.

Velocidad	Resultados	Unidad
Velocidad de Sedimentación	0.2249	cm/seg

Figura 2
Curva de Kynch – Velocidad de Sedimentación (Velocidad de Sedimentación de Sólidos Floculados Muestra DETOX con Fe3SO4).



En los resultados de las pruebas de ensayo con peróxido de hidrógeno se observa las pruebas (A y B) realizadas para determinar las concentraciones del ion cianuro en función a un determinado catalizador (Cu) y en diferentes concentraciones, para ello fue necesario, previamente, tomar las siguientes condiciones:

Prueba A

- Solución Barren: Dos litros (concentración de cianuro: 26.0310 mg/l)
- Peróxido de hidrógeno al 1% v/v: 16.32 ml.
- Sulfato de cobre pentahidratado: 1.95 ml.
- Flujo de aire: 85 psi (flujo constante)
- Lechada de cal: al 5% (para mantener pH)

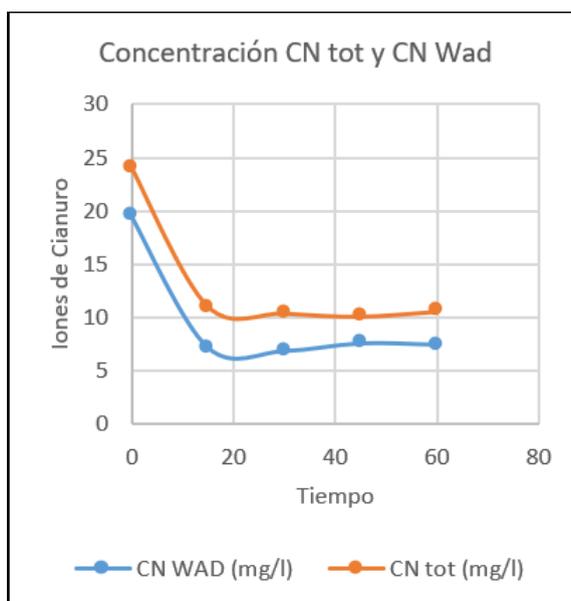
Como se muestra en la Tabla 10 la concentración de iones de cianuro disminuye en un 51.54% en los primeros 15 minutos, evidenciando luego un comportamiento continuo y poco significativo en cuanto a su disminución. A continuación se muestra los parámetros evaluados en la prueba A y la reacción de los iones de CN en función al tiempo

Tabla 10
Parámetros DETOX1 – Prueba A

Descripción	Tiempo	Temperatura (°C)	Slurry		O2 (mg/l)	C.E. (uS/cm)	O2 (PSI)	CaO 5% ml	CN WAD (mg/l)	CN tot (mg/l)
			pH	emf, mV						
M1	16:30	25.9	10.04	9.8	13.51	1866	0	0	14.84	19.68
M2	16:45	25.7	10.37	82.2	10.92	1872	85	2.7	7.19	11.09
M3	17:00	25.6	10.32	105.3	8.66	1215	85	0	6.86	10.43
M4	17:15	25.5	10.27	114.3	8.14	1104	85	0	7.58	10.14
M5	17:30	25.5	10.24	118.7	7.03	1867	85	0	7.46	10.6

Nota. Informe de Ensayo N° 111780-2017 Laboratorio SAG, 2017

Figura 3
Concentración de CN wad y CN Total DETOX1 Prueba A



Como parte del estudio, se hará uso de los resultados obtenidos de la relación de los iones de cianuro en función al tiempo para determinar el orden de reacción, para ello se tomó como base los datos para un porcentaje de exceso estequiométrico de peróxido de hidrógeno al 50% de 1.2 según se desarrolló en las pruebas y con los resultados se comparó con los modelos cinéticos teóricos establecidos.

Para la verificación del Modelo Cinético se tomó como referencia los resultados de cianuro total vs el tiempo a fin de verificar el orden de la reacción, dando como resultado que la reacción a la cual estamos evaluando pertenece al segundo orden $R^2 = 0,565 (0.4802)$ con una constante de velocidad de $k = 0.0008 (mol/l)$

Tabla 11
Parámetros del Modelo Cinético DETOX 1 – Prueba A

Descripción	Tiempo	CN Wad (mg/l)	CN Total (mg/l)	Ln [CN Total]-	1/[CN Total]
M1	0	19.48	24.03	3.18	0.04
M2	15	7.19	11.09	2.41	0.09
M3	30	6.86	10.43	2.34	0.1
M4	45	7.58	10.14	2.32	0.1
M5	60	7.46	10.6	2.36	0.09

Figura 4
Cinética de relación de orden cero

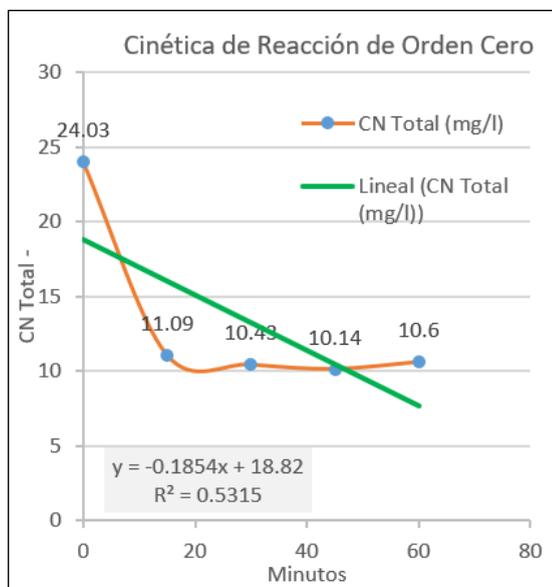


Figura 5
Cinética de relación de primer orden

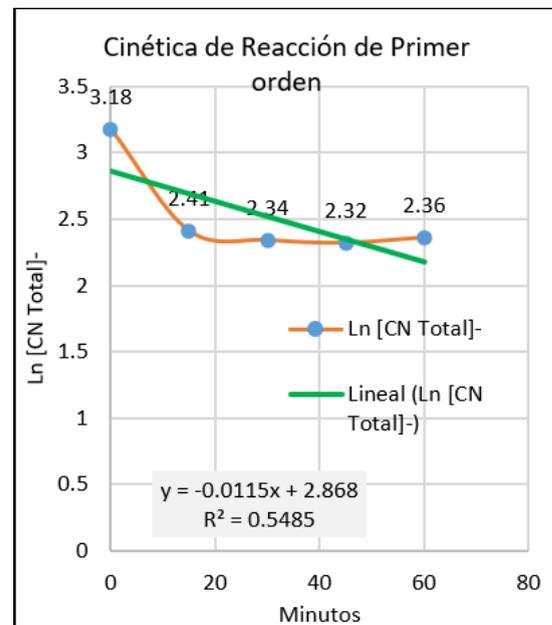
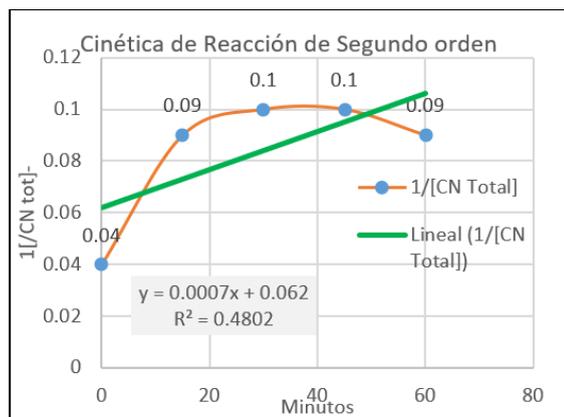


Figura 6

Cinética de relación de segundo orden



Prueba B

- Solución Barren: Dos litros (concentración de cianuro: 26.0310 mg/l)
- Peróxido de hidrógeno al 1% v/v: 16.32 ml.
- Sulfato de cobre pentahidratado: 1.95 ml.
- Flujo de aire: 85 psi (flujo constante)
- Lechada de cal: al 5% (para mantener pH)

En la Tabla 12 se observa que la concentración de iones de cianuro disminuye lentamente hasta completar la hora de reacción, no habiendo una disminución significativa hasta completar la hora de la reacción. En la gráfica 6 se obtuvo la reacción de la concentración de iones cianuros en función del tiempo.

Tabla 12

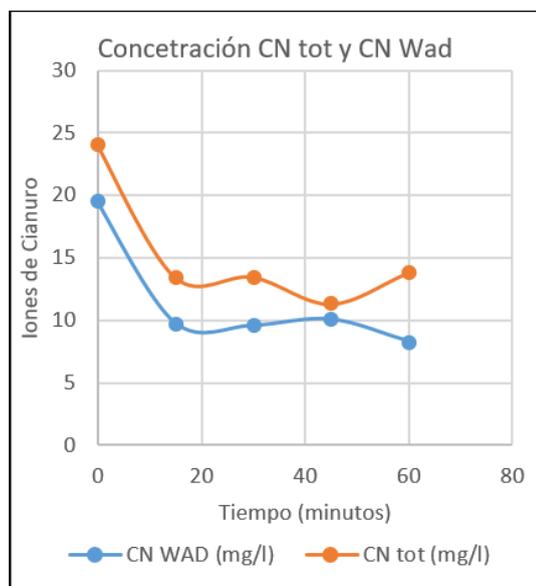
Parámetros DETOX 1 – Prueba B

Descripción	Tiempo	Temperatura (°C)	Slurry		O2 (mg/l)	C.E. (uS/cm)	O2 (PSI)	CaO 5% ml	CN WAD (mg/l)	CN tot (mg/l)
			pH	emf, mV						
M1	17:33	25.9	9.63	117.7	14.39	1906	0	0	10.62	13.4
M2	17:48	25.8	10.14	101.5	9.5	1681	85	3.5	9.78	13.43
M3	18:03	25.6	10.05	116.3	7.56	1851	85	0	9.58	13.45
M4	18:18	25.4	10.01	125.2	8.01	1769	85	0	10.08	11.29
M5	18:33	25.2	9.9	134.4	7.27	966	85	0	8.31	13.8

Nota. Informe de Ensayo N° 111781-2017 Laboratorio SAG, 2017

Figura 7

Concentración de CN wad y CN Total DETOX 1 Prueba B



Para la verificación del Modelo Cinético se tomó como referencia los resultados de cianuro total vs el tiempo a fin de verificar el orden de la reacción, dando como resultado que la reacción a la cual estamos evaluando pertenece al orden cero ($R^2 = 0,5036$) con una constante de velocidad de $k = 0.1507$ (mol/l)-1.

Tabla 13

Parámetros del Modelo Cinético DETOX 1 – Prueba B

Descripción	Tiempo	CN Wad (mg/l)	CN Total (mg/l)	Ln [CN Total]-	1/[CN Total]
M1	0	19.48	24.03	3.18	0.04
M2	15	9.78	13.43	2.6	0.07
M3	30	9.58	13.45	2.6	0.07
M4	45	10.08	11.29	2.42	0.09
M5	60	8.31	13.8	2.62	0.07

Figura 8

Cinética de relación de orden cero

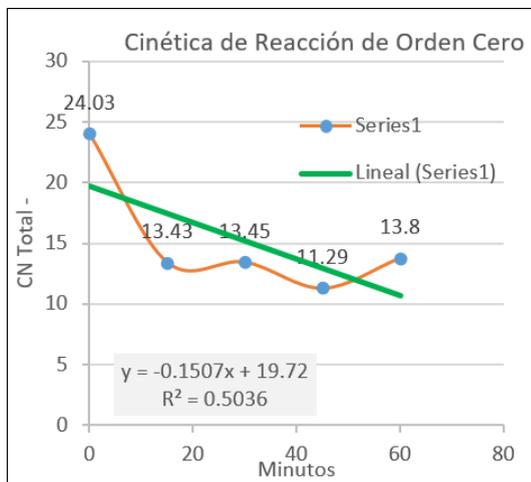


Figura 9

Cinética de relación de primer orden

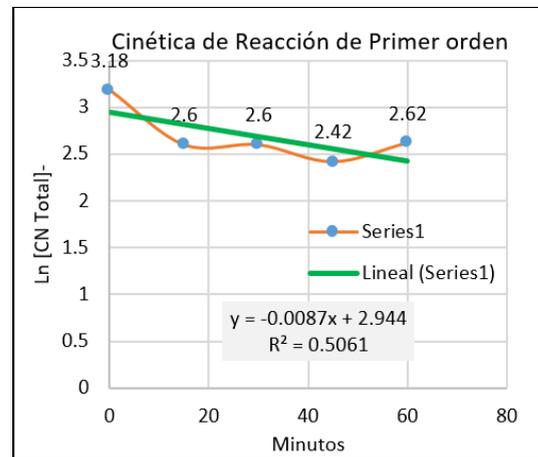
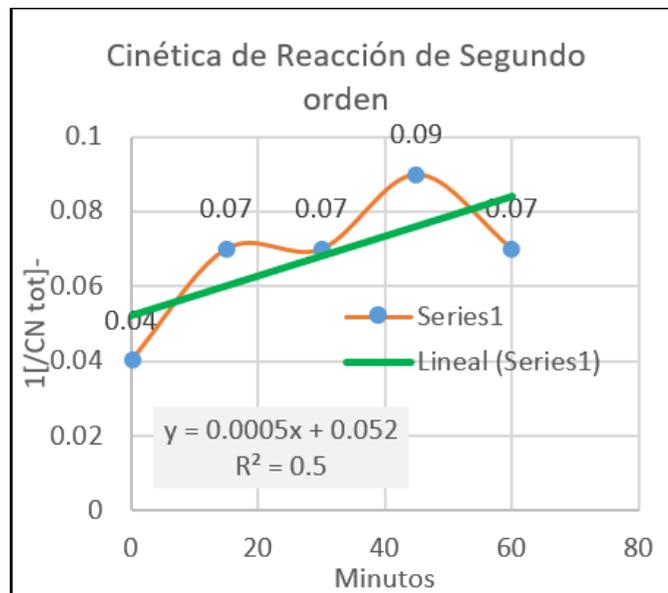


Figura 10

Cinética de relación de primer orden Cinética de relación de segundo orden



En los resultados de las pruebas de ensayo con metabisulfito de sodio se observa las pruebas (a y b) realizadas para determinar las concentraciones del ion cianuro en función a un determinado catalizador (Cu) y en diferentes concentraciones, para ello fue necesario, previamente, tomar las siguientes condiciones:

Prueba A

- Solución Barren: 2 litros
- Metabisulfito de sodio al 30% w/v: 6.2 ml.
- Sulfato de cobre pentahidratado: 1.95 ml.
- Flujo de aire: 85 psi (flujo constante)
- Lechada de cal: al 5% (para mantener pH)

Tabla 14

Parámetros DETOX 2 – Prueba A

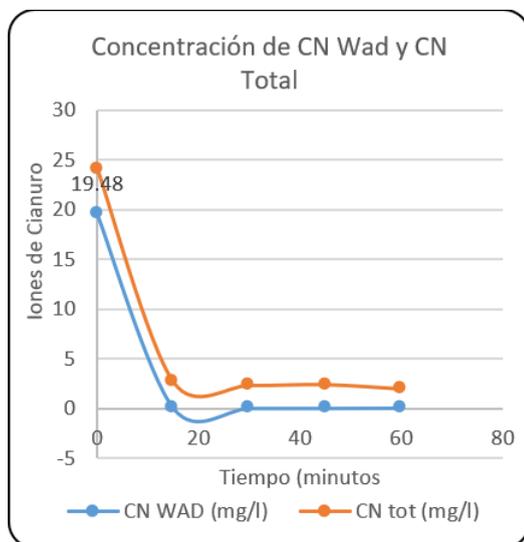
Descripción	Tiempo	Temperatura (°C)	Slurry		O2 (mg/l)	C.E. (uS/cm)	O2 (PSI)	CaO 5% ml	CN WAD (mg/l)	CN tot (mg/l)
			pH	emf, mV						
M1	21:20	25.6	9.64	386.4	1.86	1817	0	0	3.15	11.64
M2	21:35	25.6	10.1	-34.4	0.37	3081	85	40	0.08	2.7
M3	21:50	25.5	10.11	-2	0.54	1626	85	0	0.07	2.36
M4	22:05	25.5	10.27	-1.5	0.47	3106	85	0	0.072	2.44
M5	22:20	25.4	10.2	6	0.37	3111	85	0	0.092	2.01

Nota. Informe de Ensayo N° 111783-2017 Laboratorio SAG, 2017

La concentración de iones de cianuro disminuye significativamente en los primeros 15 minutos en un 88.73% de las concentraciones iniciales los iones de cianuro total. El resto de la prueba la concentración disminuye lentamente hasta completar la hora de reacción. Tomando como referencia los valores obtenidos en campo para la muestra inicial, se obtiene una gráfica:

Figura 11

Concentración de CN Wad y CN Total DETOX 2 Prueba A



Para la verificación del Modelo Cinético se tomó como referencia los resultados de cianuro total vs el tiempo a fin de verificar el orden de la reacción, dando como resultado que la reacción a la cual estamos evaluando pertenece al segundo orden ($R^2 = 0.7229$) con una constante de velocidad de $k = 0.0063 \text{ (mol/l)}^{-1}$.

Figura 12

Cinética de relación de orden cero

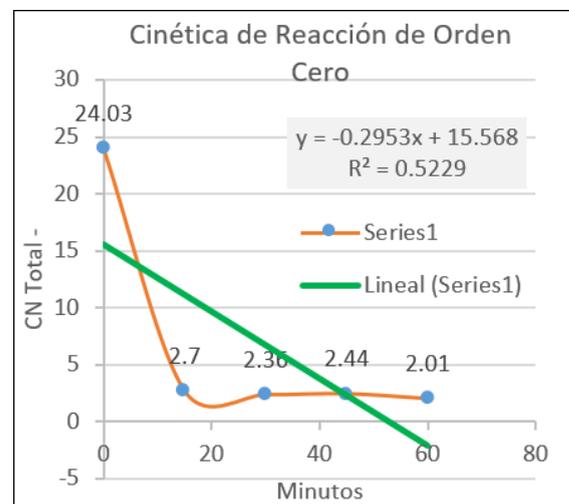


Figura 13
Cinética de relación de primer orden

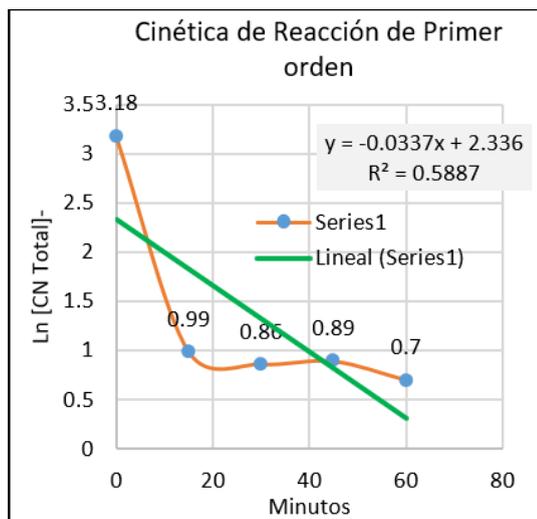


Figura 14
Cinética de reacción de segundo orden

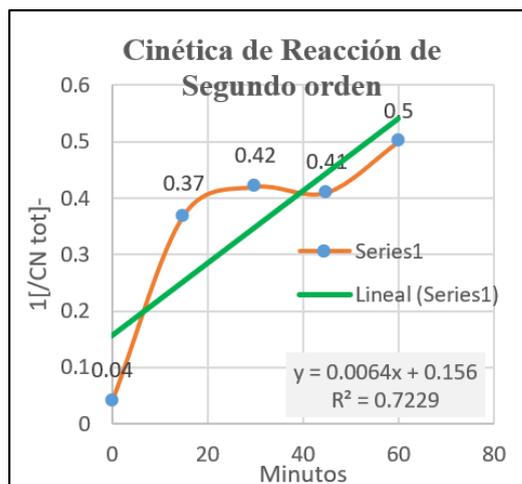


Tabla 15
Parámetros del Modelo Cinético DETOX 2 – Prueba A

Descripción	Tiempo	CN Wad (mg/l)	CN Total (mg/l)	Ln [CN Total]-	1/[CN Total]
M1	0	19.48	24.03	3.18	0.04
M2	15	9.78	2.7	0.99	0.37
M3	30	9.58	2.36	0.86	0.42
M4	45	10.08	2.44	0.89	0.41
M5	60	8.31	2.01	0.7	0.5

Prueba B

- Solución Barren: 2 litros
- Metabisulfito de sodio al 30% w/v: 6.32 ml
- Sulfato de cobre pentahidratado: 3.90 ml
- Flujo de aire: 85 psi (flujo constante)
- Lechada de cal: al 5% (para mantener pH)

En la Tabla 16 se observa que la concentración de iones cianuro disminuye significativamente en los primeros 15 minutos en un 89.32% de las concentraciones iniciales los iones de cianuro total. En este caso, la concentración inicial de iones cianuro es similar a las obtenidas de las muestras en campo por lo que se observa más notoria la disminución. Tomando como referencia los valores obtenidos en campo para la muestra inicial, se obtiene una gráfica de la concentración de CN en función al tiempo:

Figura 15
Concentración de CN wad y CN Total DETOX 2 Prueba B

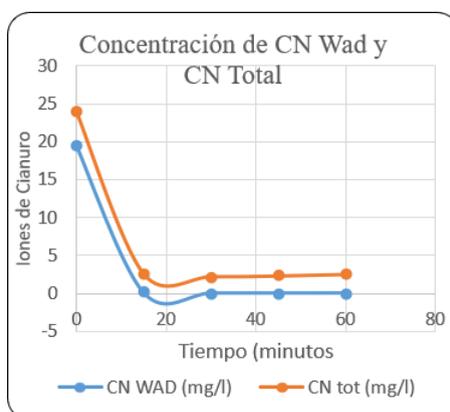


Tabla 16

Parámetros DETOX 2 – Prueba B

Descripción	Tiempo	Temperatura (°C)	Slurry		O2 (mg/l)	C.E. (uS/cm)	O2 (PSI)	CaO 5% ml	CN WAD (mg/l)	CN tot (mg/l)
			pH	emf, mV						
M1	22:25	25.4	9.98	274.2	0.04	1905	0	0	17.58	21.09
M2	22:40	25.5	10.2	-15.1	0.43	3134	85	40	0.088	2.56
M3	22:55	25.5	10.24	-4.3	0.91	3140	85	0	0.075	2.21
M4	23:10	25.4	10.22	0.9	0.75	3152	85	0	0.078	2.3
M5	23:25	25.3	10.17	6.2	1.02	3162	85	0	0.083	2.5

Nota. Informe de Ensayo N° 111784-2017 Laboratorio SAG, 2017

Se puede apreciar que de las tres gráficas presentadas a continuación, el que tiene un mayor coeficiente de regresión lineal es la reacción de orden cero ($R^2=0,5017$), con una constante de velocidad de $k = 0.0309$ (mol/l)-1,

por lo tanto queda definido que la reacción a la cual estamos en evaluación para el tema de cálculos es una reacción de primer orden.

Figura 16

Cinética de relación de orden cero

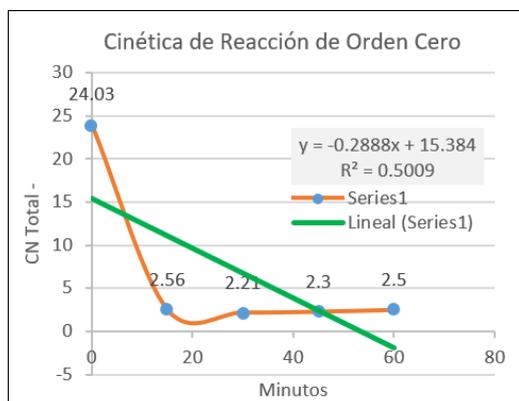


Figura 17

Cinética de relación de primer orden

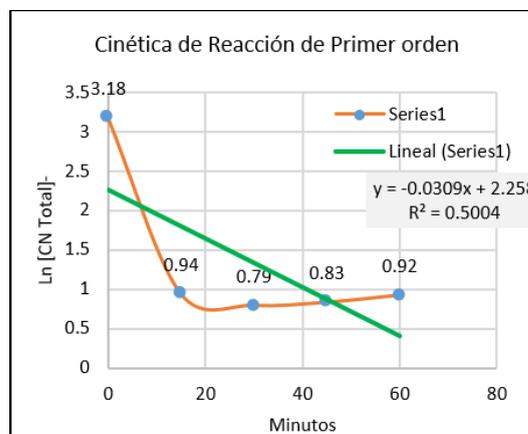
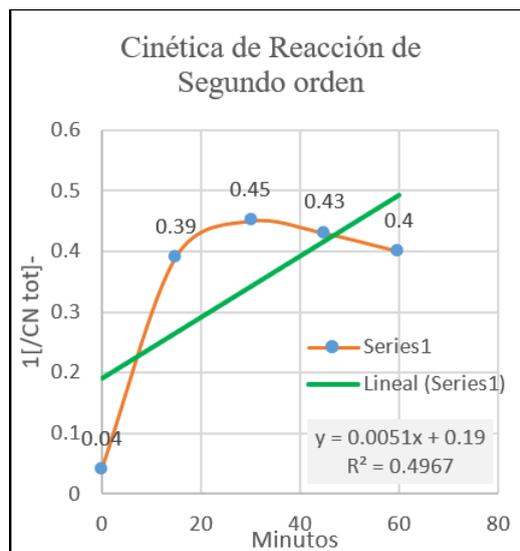


Figura 18

Cinética de relación de segundo orden



Concentraciones finales de cianuro

Tabla 17

Concentración final de Cianuro (mg/l) y tiempo empleado en cada tratamiento en base a la concentración inicial (24.03 mg/l)

Insumo	Concentración removida(mg/l)	Concentración final (mg/l)	Eficiencia	Tiempo (minutos)
Metabisulfito de sodio (30% w/v)	21.47	2.56	89.32%	15
Peróxido de hidrógeno (50% diluido al 1% v/v)	12.94	11.09	53.83%	15

Costos operativos del proceso por m3

Tabla 18

Costo de tratamiento

Insumo	Consumo por m3	Tiempo (minutos)
Metabisulfito de sodio	S/. 7.26	15
Peróxido de hidrógeno	S/. 2.63	15

Discusión

- De acuerdo a la normativa vigente para efluentes mineros metalúrgicos D.S N° 010-2010 del MINAM se tuvo excedencias en los parámetros de pH 9.87, cianuro total en 24.03 mg/l, arsénico total en 0.575 mg/l, cobre total en 1.343 mg/l y mercurio total en 0.337 mg/l, según los resultados de calidad física y química obtenidas del análisis de laboratorio (véase en la tabla 4).
 - Con respecto a los Estándares de Calidad Ambiental se tuvo excedencias en los parámetros: cianuro wad, demanda química de oxígeno, pH, arsénico total, cobre total y mercurio total. Se debe tener en cuenta que esta muestra corresponde a la solución Barren proveniente de la planta de proceso, por lo cual no recibió ningún tratamiento previo por lo que la comparación con la normativa vigente se realiza de manera referencial.
 - En cuanto a los resultados de las pruebas o test de coagulación se realizaron dos pruebas, en la primera hubo un bajo índice de Willcomb (4) así que se realizó una segunda prueba que contó con mayor concentración de Fe₃SO₄ (10ml) alcanzando, la jarra N° 1, un pH 4.46 y turbidez residual 7.62 NTU a los 10 minutos de sedimentación. Así mismo, el índice de Wilcomb (8) es mucho mejor, pues la sedimentación es alta y con poca presencia de flóculos en el overflow, dejando la muestra casi cristalina.
- Además, debido a la mayor concentración de iones sulfatos se observa que el pH disminuye significativamente con respecto a la primera prueba. Por otro lado, en las jarras 3 y 4 se observó que el exceso de Fe₃SO₄ mantiene a la solución con coloración pardo debido al exceso de sulfato férrico en la muestra.
- En referencia a los resultados de las pruebas de ensayo con peróxido de hidrógeno se realizaron dos pruebas A y B. En la prueba A, se observó que la concentración de iones de cianuro total en un 53.83% durante los primeros 15 minutos, evidenciando luego un comportamiento continuo y poco significativo hasta completar la hora de reacción. Por otro lado, el potencial óxido reducción mantiene un comportamiento estable de 10 aprox. lo que reafirma que la concentración de óxido de calcio es la adecuada. Así mismo, se realizó una relación entre la concentración de iones de cianuro y el tiempo en donde, con fines de estudio, se utilizó los resultados para verificar que la reacción de segundo orden es el modelo cinético utilizado en esta evaluación con peróxido de hidrógeno ya que tiene un mayor coeficiente de regresión lineal (R²=0,565). En la prueba B se observó, además del lento y poco significativo descenso del cianuro, que el potencial oxido reducción sufre un leve incremento y la concentración de oxígeno disminuye a lo largo de la reacción, lo

- que confirma el consumo durante la oxidación. Por otro lado, la reacción la cual se ha evaluado para el tema de cálculos es una reacción de orden cero ($R^2=0,5036$).
- En cuanto a los resultados de las pruebas de ensayo con metabisulfito de sodio también se realizaron dos pruebas A y B. En la prueba B, se observó que la concentración de iones cianuro disminuye significativamente en los primeros 15 minutos reduciendo un 89.32 % de las concentraciones iniciales los iones de cianuro total; considerando las concentraciones inicial de campo esta disminución es mucho mayor. Así mismo, el potencial óxido reducción tiene una disminución inmediata a la presencia del flujo de aire y el pH también disminuye significativamente por lo que se debe agregar una cantidad considerable de óxido de calcio para volver a subir el pH a 10 aprox.; la concentración de oxígeno disminuye significativamente en los primeros 15 minutos y luego se mantiene a lo largo de la reacción, lo que confirma el consumo de oxígeno durante la oxidación.

Conclusiones

- Se ha demostrado que el metabisulfito de sodio tuvo una reacción destructiva de cianuro mucho más efectivo que el peróxido de hidrógeno obteniendo una concentración final de cianuro de 2.56 mg/l en la solución barren mediante el tratamiento de metabisulfito de sodio y una concentración final de cianuro de 11.09 mg/l con peróxido de hidrógeno dentro los límites de estudio en un tiempo de 15 minutos, respectivamente.
- Si bien el costo del tratamiento por metro cúbico de solución barren con metabisulfito de sodio (s/. 7.26) es mayor que el costo del peróxido de hidrógeno (s/. 2.63) en las pruebas se observa que el consumo de peróxido de hidrógeno debe ser mayor a fin de alcanzar una mejor reducción de cianuro para la calidad de la muestra barren analizada.
- Las pruebas con peróxido de hidrógeno redujeron las concentraciones de iones cianuro a un promedio del 53.83% de su concentración inicial en los primeros 15 minutos. El resultado final de las pruebas con peróxido de hidrógeno arroja valores de cianuros por encima de los LMP. Esto puede deberse a que el peróxido de hidrógeno solo reacciona con los iones cianuro sino también con otros compuestos presentes en la solución, principalmente los provenientes de metales pesados tales como cobre, arsénico, mercurio, etc.
- Las pruebas con metabisulfito de sodio redujeron las concentraciones de iones cianuro a un promedio de 89.32%. Las reacciones al igual que con el peróxido de hidrógeno se presentan en los primeros 15 minutos en las concentraciones determinadas, luego de lo cual la disminución de la concentración de cianuros se vuelve lenta.
- En las pruebas de metabisulfito de sodio se observa una disminución drástica en el potencial óxido reducción a diferencia de las pruebas con peróxido de hidrógeno, además de la disminución del pH inmediatamente después de adicionar el oxígeno debido a la ocurrencia de la reacción.
- Ambos procesos reducen la concentración de cianuro en la solución; sin embargo, se observa que con el metabisulfito de sodio la reacción es mucho más rápida y efectiva a comparación que con el peróxido de hidrógeno. Si bien es

cierto, ambas pruebas no logran disminuir la concentración de cianuro total esperada por debajo del Límites Máximos Permisibles, las pruebas ayudan a conocer el porcentaje de destrucción del cianuro total en base a una concentración inicial.

Fuente de financiamiento: Este trabajo fue autofinanciado por los autores.

Conflicto de interés: Los autores de este artículo declaran que no existe ningún potencial de conflicto de interés relacionado al mismo.

Referencias

- Arévalo, C. (2011). *Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrógeno en un laboratorio de análisis de minerales*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos]. Repositorio de Tesis Digitales. <https://hdl.handle.net/20.500.12672/551>
- Asensi, E. (2015). *Estudio y modelización de la velocidad de sedimentación zonal y de la aceleración de los fangos activados*. [Tesis de doctorado]. Universidad Politécnica de Valencia.
- Brown, M., Barley, B., y Wood, H. (2002). *Minewater Treatment Technology, Application and Policy*. www.iwapublishing.com
- Fajardo, J., Burbano, D., Apraez, N., Moreano, M. y Burbano, E. (2010). Estudios de Métodos Químicos de remoción de cianuro presente en residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el departamento de Nariño. *Revista Luna Azul* ISSN, 10.
- Fernández, B. (2007). *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina*. [Tesis de doctorado, Universidad de Oviedo]. Repositorio Institucional de la Universidad de Oviedo. <http://hdl.handle.net/10651/14737>
- Giordani, S., Gonzales, L., Morales, A., Quijano, J. y Tejada, A. (2008). Factibilidad del uso de polímeros para la clarificación del agua potable en la ciudad de Mérida. *Creando Revista Científica Juvenil*, VII-VIII (2008-2009), 97-108. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/creando/article/view/1655/1617>
- Hernández, E. y Corredor, C. (2017). *Diseño y construcción de una planta modelo de tratamiento para la potabilización de agua, se disondra en el laboratorio de aguas de la Universidad Católica de Colombia*. Bogotá. [Tesis de pregrado] Universidad Católica de Colombia.
- Linarte, R. (2017). *Destrucción de cianuros en efluentes de la industria minera mediante el empleo de reductores químicos*. https://www.ocmal.org/wp-content/uploads/2017/03/destruccion_de_cianuro.pdf
- Lorenzo-Acosta, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). XL(2),10-17. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120664002>
- Mular, A., Halbe, D. y Barratt, D. (2002). *Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control Proceedings*. Editorial New York: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Ros, A. (2014). *Separación Sólido – Líquido en Hidrometalurgia*. https://issuu.com/antonioros/docs/separacion_solido_líquido_en