

**ESTUDIO DEL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN DEL CIANURO PRESENTE  
EN LOS RESIDUOS DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES  
AURIFEROS EN EL DISTRITO MINERO DE VETAS Y CALIFORNIA**

**JESUS ARMANDO DELGADO MENDEZ**

**JAIME ARMANDO ORTIZ PEÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2009**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE NEUTRALIZACION DEL CIANURO PRESENTE  
EN LOS RESIDUOS DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE MINERALES  
AURIFEROS EN EL DISTRITO MINERO DE VETAS Y CALIFORNIA**

**JESUS ARMANDO DELGADO MENDEZ**

**JAIME ARMANDO ORTIZ PEÑA**

**Trabajo de investigación para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**PhD. Ing. GUSTAVO NEIRA ARENAS**

**Profesor de la Escuela de Ing. Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**Codirector**

**Ing. JUAN MANUEL PINZON**

**Ingeniero de la CDMB (Proyecto Rio Surata)**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2009**

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor Jesús Armando agradece a:

Al Doctor Gustavo Neira, por su valiosa contribución en la dirección del proyecto. Al ingeniero Juan Manuel Pinzón, por poner en nuestras manos su conocimiento de minería, su confianza y apoyo incondicional. A Jaime Armando Ortiz, por que aprendí muchas cosas al trabajar juntos. Al ingeniero Erwin Wolf, por su esfuerzo en conseguir apoyo económico para el proyecto. A la Doctora Rosa María Higuera, por su valioso tiempo y conocimiento. A Ángel Ardilla, Jorge Pedraza y Jorge Jácome, técnicos del laboratorio metalúrgico de la CDMB. A doña Edilia, porque me acogió como un hijo en la finca La Esperanza. Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia y Ambiente. A la Corporación Autónoma para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga. Al la Universidad Industrial de Santander. A Alcirita, por su colaboración durante la carrera. Y a todos los profesores y técnicos que contribuyeron en mi formación como ingeniero.

El autor Jaime armando agradece a:

A la Corporación para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga.

Juan Manuel Pinzón Ángel, ingeniero metalúrgico del proyecto Rio Surata, CDMB., codirector de este trabajo.

Gustavo Neira Arenas, PhD. Ingeniero Metalúrgico, profesor UIS, director de este trabajo.

Erwin Wolff Carreño, Geólogo, coordinador del proyecto Rio Surata, CDMB.

Rosa María Higuera Ardila, Química, Laboratorio de aguas de la CDMB.

Ángel Ardila, Técnico, laboratorio de aguas de la CDMB.

Jorge Pedraza, Técnico, Laboratorio Metalúrgico de la CDMB.

Jorge Jácome, Técnico, Laboratorio Metalúrgico de la CDMB.

Orlando Serrano, Estudiante de ingeniería metalúrgica, universidad industrial de Santander.

Rafael Ardila, Juan Carlos Amaya, Jesús Delgado estudiantes de ingeniería metalúrgica, universidad industrial de Santander.

Al personal que labora en la finca la Esperanza de la CDMB.

A mis padres Jesús e Isabel, por tenerme tanta confianza y tanta paciencia, a quienes amo y respeto, “este triunfo es de ustedes”.

A mi tía Myriam, por su tiempo, esfuerzo y compañía durante todo el transcurso de mi estudio profesional.

A mi hermano Carlos Germán, porque mis triunfos son suyos, y los suyos míos.

A mis hermanos Jeis y Divally, porque fueron mi ejemplo a seguir en muchos aspectos.

A mis primos Erika Beltrán y Beimar Pereira, porque sus logros me satisfacen, y quiero que éste sea de ustedes.

A toda mi familia: primos, tías, tíos y abuelo, por creer en mí.

A mis sobrinos Daniel Gerardo, María Isabel y María Paula para que cultiven triunfos y me sigan haciendo sentir orgulloso.

A Don René Varón y su familia, por hacerme uno más de los suyos, y por encontrar siempre en ustedes una palabra agradable y una sonrisa sincera.

A mis amigos incondicionales, yurany Acosta, Rafael Ardila, Laura Celis, Pedro Gonzales. Que puedo decir... Marcaron mi vida.

Por último y no menos importante, a mis compañeros de lucha, los que están, los que se fueron, y a esa nueva generación de soñadores.

Jesús Armando Delgado M.

A mis padres Irma y Jaime, que son la fuerza que motivo mi desarrollo como persona.

A mi hermana Clara Milena, por su gran apoyo.

Al Ingeniero Juan Manuel Pinzón Ángel, por la confianza y apoyo en el desarrollo de este proyecto, así como las valiosas enseñanzas en el área de extracción de oro.

Al profesor Gustavo Neira, por sus valiosas enseñanzas.

A Erwin Wolff Carreño, por el aporte hecho para el desarrollo del proyecto.

A Rosa María Higuera, por la ayuda y los conocimientos transmitidos.

A mis amigos, Orlando Serrano, Rafael Ardila, Juan Carlos, Mauro Percovich, Diego Hernández, Javier, Ambrosio, Mario, Edwin.

A los técnicos del Proyecto Rio Surata, por transmitir sus experiencias de la minería del oro.

Al personal que labora en las instalaciones de la finca la Esperanza de la CDMB.

Jaime Armando.

## CONTENIDO

	Pág.
1 INTRODUCCION	23
2 OBJETIVOS	25
3 MARCO TEORICO	26
3.1 EL CIANURO EN LA PRODUCCIÓN DE ORO	26
3.1.1 Química del cianuro	27
3.1.2 Análisis químico de cianuros	32
3.1.3 La explotación aurífera en el distrito minero de vetas y california.	33
3.2 IMPACTOS DEL CIANURO SOBRE LA SALUD Y EL AMBIENTE	34
3.2.1 Envenenamiento por cianuro en seres humanos	35
3.2.2 Riesgos para los trabajadores	35
3.2.3 Legislación ambiental	36
3.3 TECNOLOGÍAS DE RESTAURACIÓN AMBIENTAL	36
3.3.1 Principales procesos de degradación de cianuro	38
3.3.2 Degradación de cianuro con peróxido de hidrógeno	41
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
4.1 LA NEUTRALIZACIÓN DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS CIANURADOS.	44
4.1.1 Equipos y reactivos empleados.	44
4.1.2 Métodos de análisis químico empleados - Determinación de cianuro en soluciones.	45
4.1.3 Pruebas de difusibilidad del peróxido de hidrógeno	47
4.1.4 Influencia de la cantidad relativa de agente neutralizante	47
4.1.5 Evaluación de la capacidad catalizadora de los iones cobre (Cu <sup>++</sup> )	47
4.1.6 Influencia de la temperatura de la solución sobre la neutralización catalizada	48
4.1.7 Neutralización de cianuro en soluciones reales a escala de laboratorio y el efecto sobre la remoción de metales pesados.	48
4.1.8 Pruebas de neutralización de soluciones industriales a escala real	49

4.2	EL TRATAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS CIANURADOS.	49
4.2.1	Equipos y reactivos utilizados	50
4.2.2	Métodos de análisis químico utilizados.	50
4.2.3	Características iniciales de las muestras de arenas cianuradas y de las condiciones de las minas relevantes para la aplicación.	52
4.2.4	Filtración de las arenas a escala de laboratorio	52
4.2.5	Lavado de las arenas por agitación y filtrado al vacío a escala de laboratorio	53
4.2.6	Fabricación y pruebas del prototipo de tamaño industrial de la trompa de vacío	54
4.2.7	Pruebas integrales de filtración y neutralización de arenas en mina.	54
5	ANALISIS Y REPORTE DE RESULTADOS	57
5.1	NEUTRALIZACIÓN DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS CIANURADOS.	57
5.1.1	Pruebas de difusibilidad del peróxido de hidrógeno.	57
5.1.2	Influencia de la cantidad relativa de agente neutralizante	58
5.1.3	Efectos adicionales observados durante la neutralización.	60
5.1.4	Evaluación de la capacidad catalizadora de los iones cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ).	61
5.1.5	Influencia de la temperatura ambiente sobre la neutralización catalizada	69
5.1.6	Cinética del proceso neutralización de cianuro en soluciones industriales y el efecto sobre la remoción de metales pesados.	75
5.1.7	Pruebas de neutralización de soluciones industriales a escala real.	83
5.2	TRATAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS CIANURADOS.	85
5.2.1	Características iniciales de las muestras de arenas cianuradas de la Mina la Elsy y de las condiciones de las minas relevantes para la aplicación.	85
5.2.2	Filtración de las arenas a escala de laboratorio.	86
5.2.3	Lavado de las arenas por agitación y filtrado al vacío a escala de laboratorio.	89

5.2.4	Construcción de un prototipo de trompa de vacío para el sistema de filtrado a escala industrial.	91
5.2.5	Pruebas integrales de filtración y neutralización de arenas en mina.	94
6	CONCLUSIONES	98
7	RECOMENDACIONES	100
8	BIBLIOGRAFIA	101

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Principales formas químicas de cianuro	29
Tabla 2: Algunos complejos débiles de cianuro-metal.	32
Tabla 3: Algunos complejos fuertes de cianuro-metal.	32
Tabla 4: Alternativas de neutralización de cianuro.	38
Tabla 5: Resumen de las pruebas de filtración realizadas.	53
Tabla 6: Resumen de las pruebas de lavado-filtración realizadas.	54
Tabla 7: Resumen de las condiciones en que se realizaron cada una de las pruebas	56
Tabla 8: Neutralización de la solución sintética de cianuro; $H_2O_2/CN^- = 1.0$ – Prueba # 1	58
Tabla 9: Neutralización de la solución sintética de cianuro; $H_2O_2/CN^- = 2.0$ – Prueba # 2	58
Tabla 10: Neutralización de la solución sintética de cianuro; $H_2O_2/CN^- = 3.0$ – Prueba # 3	58
Tabla 11: Neutralización de la solución sintética de cianuro; $H_2O_2/CN^- = 4.0$ – Prueba # 4	58
Tabla 12: Resultados prueba # 5 – Neutralización catalizada con 10 mg/l $Cu^{+2}$ a	62
Tabla 13: Resultados prueba # 6 – Neutralización catalizada con 20 mg/l $Cu^{+2}$	62
Tabla 14: Resultados prueba # 7 – Neutralización catalizada con 40 mg/l $Cu^{+2}$	62
Tabla 15: Resultados prueba # 8 – Neutralización catalizada con 60 mg/l $Cu^{+2}$	62
Tabla 16: Resultados prueba # 9 – Neutralización catalizada con 100 mg/l $Cu^{+2}$ .	63
Tabla 17: Resultados prueba # 10 Neutralización catalizada con 500 mg/l $Cu^{+2}$ .	63

Tabla 18: Resultados prueba # 11 Neutralización catalizada con 700 mg/l $\text{Cu}^{+2}$ .	63
Tabla 19: Concentración de $\text{Cu}^{+2}$ antes y después de la neutralización.	65
Tabla 20: Resultados prueba # 12 – Neutralización catalizada con 20 mg/l $\text{Cu}^{+2}$ a 10°C.	70
Tabla 21: Resultados prueba # 13 – Neutralización catalizada con 40 mg/l $\text{Cu}^{+2}$ a 10°C.	70
Tabla 22: Resultados prueba # 14 – Neutralización catalizada con 60 mg/l $\text{Cu}^{+2}$ a 10°C.	70
Tabla 23: Resultados prueba # 15 – Neutralización catalizada con 100 mg/l $\text{Cu}^{++}$ a 10°C.	70
Tabla 24: Remoción de cianuro libre en soluciones industriales a nivel de laboratorio.	77
Tabla 25: Nivel de remoción de metales en la neutralización de soluciones industriales.	77
Tabla 26: Condiciones iniciales de la solución residual- mina la Bodega - prueba # 17.	79
Tabla 27: Resultados de la neutralización de la solución residual – Mina la Bodega.	80
Tabla 28: Niveles de remoción de cianuro total, cianuro WAD y cianuro libre, relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CN}^- = 1,2$ – prueba # 17.	82
Tabla 29: Niveles de remoción de cianuros y metales pesados -- prueba # 18.	82
Tabla 30: Niveles de remoción de cianuro y metales en efluentes de una mina con diferentes relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CN}^-$ - prueba # 18.	83
Tabla 31: Neutralización a escala industrial de una solución residual de la Mina Trompeteros - prueba # 19.	84
Tabla 32: Concentraciones y porcentaje de remoción de cianuro total y metales en la prueba de neutralización realizada en la mina Trompeteros.	84
Tabla 33: Prueba inicial de humedad - Muestra 1 (Lodos) – Prueba # 20	85

Tabla 34: Pruebas iniciales: cianuros total y soluble, pH y % humedad – Prueba # 21	85
Tabla 35: Contenido de humedad obtenido después de las pruebas de filtrado al vacío en el laboratorio prueba # 22.	87
Tabla 36: Resumen de las condiciones y resultados de las pruebas de filtrado al vacío de las arenas de la Mina la Elsy.	87
Tabla 37: Concentración de cianuro en las muestras después del filtrado al vacío de las arenas de la Mina la Elsy.	88
Tabla 38: Concentraciones y porcentajes de remoción de cianuro soluble y total en las muestras filtradas al vacío de las arenas de la Mina la Elsy.	88
Tabla 39: Concentraciones de cianuro soluble y total en las muestras de la Mina la Elsy después del lavado y el filtrado al vacío – prueba # 23.	89
Tabla 40: Factor de equivalencia para el cálculo de la remoción total de cianuro.	90
Tabla 41: Porcentajes de remoción real de cianuro en el tratamiento de residuos sólidos a escala de laboratorio.	90
Tabla 42: porcentaje de humedad en las muestras de arenas, tomadas en cada etapa del tratamiento de residuos sólidos a escala real.	95
Tabla 43: Concentración de cianuro total y soluble en cada etapa y porcentaje de reducción real de cianuro en el tratamiento de residuos sólidos a escala real.	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de flujo típico de plantas tradicionales de extracción de oro.	28
Figura 2: Proporción HCN/CN <sup>-</sup> disueltos en función del pH	30
Figura 3: Diagrama Potencial-pH para el sistema CN-H <sub>2</sub> O a 25°C.	31
Figura 4: Degradación natural del cianuro.	39
Figura 5: Montaje del equipo de destilación de cianuro.	46
Figura 6: Montaje de la celda de filtrado con vacío.	52
Figura 7: Lavado de las arenas con agitación a escala de laboratorio.	54
Figura 8: Secuencia de trazado del peróxido de hidrógeno en solución de cianuro.	57
Figura 9: Variación de la concentración de CN <sup>-</sup> en soluciones sintéticas con diferentes cantidades de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	59
Figura 10: Variación del pH con el tiempo de reacción en la neutralización de CN <sup>-</sup> en soluciones sintéticas.	59
Figura 11: Liberación de oxígeno en las pruebas de neutralización realizadas en soluciones sintéticas de cianuro.	61
Figura 12: Variación de la concentración de cianuro libre en la solución a diferentes concentraciones de Cu <sup>+2</sup> .	63
Figura 13: Variación del pH con respecto al tiempo a diferentes concentraciones de Cu <sup>+2</sup>	64
Figura 14: Variación de la temperatura con respecto al tiempo a diferentes concentraciones de Cu <sup>+2</sup>	65
Figura 15: Celdas con solución sintética de cianuro y diferentes cantidades de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	66
Figura 17: Prueba # 6 solución sintética con CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	66
Figura 16: Prueba # 5 Solución sintética con CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	66
Figura 19: Prueba # (8) solución sintética con CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	67

Figura 18: Prueba # (7) solución sintética con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67
Figura 20: Viraje de color en la etapa final de las pruebas	67
Figura 21: Secuencia de la precipitación de los residuos generados en la neutralización de soluciones sintéticas de $\text{CN}^-$ catalizada con diferentes cantidades de iones $\text{Cu}^{+2}$ .	68
Figura 22: Apariencia final de los productos de la neutralización de cianuro con diferentes cantidades de iones $\text{Cu}^{+2}$ .	69
Figura 23: Secuencia de liberación de oxígeno y formación de óxido cúprico durante la neutralización catalizada con $\text{Cu}^{+2}$ de una solución sintética de cianuro a $10^\circ\text{C}$ .	69
Figura 24: Variación de la concentración de cianuro libre a $10^\circ\text{C}$ y a diferentes concentraciones de $\text{Cu}^{+2}$	71
Figura 25: Variación del pH con respecto al tiempo a $10^\circ\text{C}$ y a diferentes concentraciones de $\text{Cu}^{+2}$ .	71
Figura 26: Variación de la temperatura con el tiempo, a $10^\circ\text{C}$ y a diferentes concentraciones de $\text{Cu}^{+2}$ .	71
Figura 27: Relación entre el tiempo de neutralización y la cantidad de cobre disuelto, a $10$ y a $25^\circ\text{C}$ .	72
Figura 28: ciclo de la reacción catalítica del cobre en el proceso de neutralización de cianuro con peróxido de hidrógeno	73
Figura 29: Diagrama Eh – pH para el sistema de CN, Cu y $\text{H}_2\text{O}$ – especies de cianuro.	73
Figura 30: Diagrama Eh – pH para el sistema de CN, Cu y $\text{H}_2\text{O}$ – especies de cobre.	75
Figura 31: Secuencia de cambios visibles en el transcurso de la neutralización de la solución industrial - prueba # 16.	76
Figura 32: Diagrama Eh – pH para el sistema de CN, Zn y $\text{H}_2\text{O}$ – Especies de Zinc.	77
Figura 33: Curva de neutralización de cianuro libre en una solución industrial – Prueba # 16	78
Figura 34: Variación de la temperatura Vs el tiempo de reacción en la prueba de neutralización de cianuro realizada con soluciones industriales.	78

Figura 35: Variación del pH Vs el tiempo de reacción en la prueba de neutralización de cianuro realizada con soluciones industriales - prueba # 17.	79
Figura 36: Curva de neutralización de cianuro libre de la solución residual – Mina la Bodega – prueba # 17.	80
Figura 37: Variación de la temperatura Vs el tiempo de reacción en la prueba realizada con la solución residual – Mina la Bodega – prueba # 17.	81
Figura 38: Variación del pH Vs el tiempo de reacción en la prueba de neutralización de la solución residual – Mina la Bodega.	81
Figura 39: Trazados correspondientes al diseño de la trompa de vacío a escala industrial.	91
Figura 40: Instalación del prototipo de trompa de vacío y medición de flujo de aire y presión vacío.	92
Figura 41: Ensayo del prototipo final de la trompa de vacío para uso industrial.	93
Figura 42: Descripción grafica del proceso de tratamiento de efluentes cianurados en las instalaciones de la mina.	97

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Procedimiento guía dirigido al personal de la Corporación Autónoma Regional Para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga - CDMB para aplicar el proceso de neutralización con peróxido de hidrógeno del cianuro presente en los residuos líquidos generados en el proceso de lixiviación de minerales auríferos.

## **RESUMEN**

### **TITULO\***

ESTUDIO DEL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN DEL CIANURO PRESENTE EN LOS RESIDUOS DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURIFEROS EN EL DISTRITO MINERO DE VETAS Y CALIFORNIA

### **AUTORES**

JESÚS ARMANDO DELGADO MÉNDEZ

JAIME ARMANDO ORTIZ PEÑA\*\*

### **PALABRAS CLAVES**

Neutralización, cianuro, cianuro libre, cianuro WAD, peróxido de hidrógeno, minería limpia, oro.

### **DESCRIPCIÓN**

Las minas típicas que operan en el distrito minero de Vetos Y California, realizan lixiviación por agitación con cianuro de sodio. Los efluentes líquidos resultantes tienen concentraciones remanentes de cianuro de entre 2800 y 3000 ppm en promedio, y los residuos sólidos (colas de lixiviación) contienen concentraciones remanentes de cianuro iguales o mayores a los efluentes líquidos, siendo su frecuencia de descarga el triple de la de estos últimos.

Desde hace varias décadas, la contaminación ambiental generada por el uso masivo de cianuro ha sido cada vez más preocupante y hasta ahora no se había encontrado una alternativa simple y efectiva, aceptable por el minero tradicional, que logra disminuir la contaminación de cianuro en esos residuos hasta niveles cercanos a los límites permisibles por la legislación.

En este trabajo de investigación se encontró una alternativa viable para disminuir los niveles de cianuro disuelto en los efluentes sólidos y líquidos de la minería de oro, mediante el planteamiento a nivel de laboratorio de un sistema adecuado filtración y lavado de colas de lixiviación y de tratamiento de soluciones con peróxido de hidrógeno, cuya efectividad fue evaluada mediante pruebas en planta en distintas minas del distrito. Se midió la influencia de variables tales como el pH, la temperatura, la concentración de iones  $\text{Cu}^{++}$  y la relación de exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la cantidad estequiométrica requerida, y se determinaron rangos efectivos de aplicación del método de neutralización para las condiciones de las minas.

El sistema de tratamiento diseñado tiene una gran efectividad, está siendo actualmente implementado por la autoridad ambiental CDMB en el distrito minero de Vetos y California, y su aplicación está en proceso de volverse requerimiento para todas las empresas mineras que operan en el distrito.

---

\* Trabajo de investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Programa de Ingeniería Metalúrgica, Director PhD. Gustavo Neira Arenas.

## **ABSTRACT**

### **TITLE\***

STUDY ON THE NEUTRALIZATION PROCESS OF CYANIDE - CONTAINING RESIDUES FROM LEACHING OF GOLD ORES IN THE MINING DISTRICT OF VETAS AND CALIFORNIA.

### **AUTHORS**

JESÚS ARMANDO DELGADO MÉNDEZ

JAIME ARMANDO ORTIZ PEÑA \*\*

### **KEYWORDS**

Neutralization, cyanide, free cyanide, WAD cyanide, hydrogen peroxide, clean mining, gold.

### **DESCRIPTION**

Typical mines operating in the district of "Vetas" and "California", perform agitation leaching with sodium cyanide. The resulting liquid effluents carry surplus concentrations of cyanide between 2800 and 3000 ppm in average, and the solid residues (leach tailings) contain cyanide concentrations that are equal or higher than those in the liquids, with a discharge frequency of three times the latter.

Along decades, the environmental contamination caused by the massive use of cyanide has been increasingly concerning and up to now, an effective, simple alternative, acceptable by the traditional miner, to reduce the cyanide concentrations in those residues to the legal limits, had not been found.

In this research work, a feasible alternative to reduce the levels of cyanide in solids and liquid effluents from gold mining was found by putting forward on appropriate system of filtering and washing of leach tailings with further testament, at a laboratory level of solutions with hydrogen peroxide, whose effectiveness was evaluated by plant testing in different mines of district. The influence of variables such as pH, temperature,  $\text{Cu}^{++}$  ions concentration, and the excess ratios of  $\text{H}_2\text{O}_2$  over the stoichiometric requirement, was measurements, and effective ranges for the application of the neutralization method in the mines were determined.

The designed treatment is highly effective, is currently begin brought into practice by the environmental authority – CDMB – in the mining district of Vetas and California, and its application is in the process of becoming a requirement for all mining companies operating in the district.

---

\* Research work.

\*\* Physiochemical Engineering Faculty, Metallurgical Engineering Program, Director PhD. Gustavo Neira Arenas

## 1 INTRODUCCION

La explotación de minerales auroargentíferos en los municipios de Vetas y California (Santander), al igual que en muchas otras regiones de minería tradicional, se caracteriza por su baja tecnología en el proceso de extracción. A pesar de esto, la minería en Vetas aporta el 1% de la producción de oro en Colombia, siendo esta actividad de vital importancia para los habitantes del municipio, tanto desde el punto de vista económico como social.

El uso de cianuro en el proceso de extracción de oro en la industria minera es fundamental, debido a su extraordinaria capacidad de disolver el oro. Sin embargo, los subproductos del proceso de cianuración y la posterior precipitación de oro, son soluciones acuosas con un alto contenido de cianuro libre e iones complejos de cianuro, que son altamente tóxicos. Además, es posible también que se presente la liberación gases letales como el HCN, compuesto que se forma al bajar el pH de la solución a valores inferiores a 11.

Las minas típicas que operan en el distrito minero de Vetas, realizan lixiviación por agitación con cianuro de sodio. Los efluentes líquidos resultantes tienen concentraciones remanentes de cianuro de entre 2800 y 3000 ppm en promedio, y los residuos sólidos (colas de lixiviación) contienen concentraciones remanentes de cianuro iguales o mayores a los efluentes líquidos.

En la región, se llevan a cabo descargas mensuales programadas de los efluentes sólidos y líquidos, que tienen concentraciones bastante altas de cianuro, muy por encima del límite permisible por la ley que es de 1 mg/L (Decreto 1594 de 1984). De esta manera, el problema socio-ambiental generado es de gran importancia, ya que las descargas se realizan en una microcuenca del Río Suratá, que es una de las principales fuentes de abastecimiento de agua potable para la ciudad de Bucaramanga. Es por esta razón que el impacto ambiental de la actividad minera en el Municipio de Vetas es de gran magnitud, pues ésta contaminación afecta no solamente las especies animales y vegetales de la zona, sino que además dificulta la potabilización del agua en el acueducto de Bucaramanga, poniendo en riesgo potencial la vida de muchas personas.

A lo largo de un trabajo extenso llevado a cabo por la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga – CDMB –, orientado al mejoramiento ambiental y tecnológico de los procesos de extracción de oro en el Distrito Minero de Vetas y California, se ha logrado establecer la efectividad y aceptación por la comunidad del proceso de neutralización de cianuro con peróxido de hidrógeno. Desafortunadamente, las técnicas de neutralización aplicadas adolecen de estudios que guíen su aplicación práctica, y por ende no se han logrado resultados ambientalmente aceptables. Es así como antes del desarrollo del presente proyecto, la concentración de cianuro en las descargas

líquidas se lograba disminuir solo hasta valores que oscilaban alrededor de los 500 mg/L, y este tratamiento solo se aplicaba a los efluentes líquidos, descargando los efluentes sólidos sin ningún tipo de tratamiento.

Con la realización de este proyecto, que contó con el respaldo técnico y económico de la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga – CDMB – y del Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la UIS, se buscó encontrar alternativas viables que permitieran disminuir los niveles de cianuro disuelto en los efluentes de la minería de oro, mediante el planteamiento a nivel de laboratorio de un sistema adecuado de tratamiento con peróxido de hidrógeno, cuya efectividad fue evaluada mediante pruebas en planta en distintas minas del sector. Se midió la influencia de variables tales como el pH, la temperatura, la concentración de iones  $\text{Cu}^{++}$  y la relación de exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la cantidad estequiométrica requerida, y se determinaron rangos efectivos de aplicación del método de neutralización para las condiciones de las minas de Vetas.

Para el desarrollo del sistema de tratamiento se tomó como premisa la necesidad de identificar alternativas de tratamiento prácticas, sencillas de implementar, que no representaran mayores riesgos, y que por tanto fueran de fácil aceptación para el minero. Además, y no menos importante, que la propuesta fuese atractiva para el minero desde el punto de vista económico. Como resultado, y cumpliendo esas expectativas, se diseñó un sistema de neutralización del cianuro con peróxido de hidrógeno catalizado con iones cobre, aplicable a todas las soluciones de descarte. Se desarrolló también un sistema de filtración al vacío para la separación completa de las soluciones cianuradas adheridas a las colas de lixiviación, sometidas luego al mismo proceso de neutralización.

El sistema de tratamiento diseñado está siendo actualmente implementado por la CDMB en el distrito minero de Vetas y California, y su aplicación está en proceso de volverse requerimiento para todas las empresas mineras que operan en el distrito.

## 2 OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio de las variables fundamentales del proceso de neutralización del cianuro presente en los residuos sólidos y líquidos de la lixiviación de oro por agitación en el distrito minero de Vetas y California, empleando peróxido de hidrógeno como agente neutralizante.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Identificar las variables que controlan el desempeño de la neutralización de cianuro presente en los residuos de la lixiviación por agitación en minas del distrito minero de Vetas y California.
- Establecer a nivel de laboratorio un sistema apropiado de neutralización y eliminación de cianuro presente en los residuos, con base en peróxido de hidrógeno, buscando obtener la máxima remoción posible.
- Realizar pruebas de neutralización y remoción de cianuro en plantas del distrito minero de Vetas y California, aplicando el sistema diseñado en laboratorio y comparar los resultados obtenidos, con miras a su futura implementación.

### 3 MARCO TEORICO

#### 3.1 EL CIANURO EN LA PRODUCCIÓN DE ORO

El cianuro es un término que se utiliza para referirse a muchas especies químicas que contienen el anión  $CN^-$  compuesto por carbono y nitrógeno. El cianuro se encuentra en la naturaleza de muchas formas y en diversas especies como plantas, animales, y hongos, aunque muy pocas de ellas presentan concentraciones significativas de cianuro. El cianuro también es producido por el hombre y es utilizado en fabricación de plásticos, partes metálicas, telas sintéticas, fertilizantes, herbicidas, tintes y productos farmacéuticos. Las principales formas en que se produce el cianuro son cianuro de potasio, cianuro de sodio y cianuro de hidrógeno (gaseoso).

Existe un gran preocupación por el abundante uso del cianuro en los procesos industriales, que amerita un interés particular sobre el control en su manipulación, pues el cianuro puede ser letal si se inhala o se ingiere en cantidades suficientes, no solo para los humanos, sino también para especies animales y vegetales que tengan contacto con concentraciones significativas de cianuro.

Anualmente se utiliza más de un millón de toneladas de cianuro, que representan alrededor del 80% de la producción total, en la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon y los plásticos acrílicos. El 20% restante de la producción de cianuro se utiliza para fabricar cianuro de sodio, una forma sólida de cianuro cuya manipulación es relativamente fácil y segura. De este porcentaje, el 90%, es decir, el 18% de la producción total, se utiliza en minería en todo el mundo, mayormente para la recuperación de oro.<sup>1</sup>

La acción disolvente de las soluciones de cianuro alcalino sobre el oro metálico fue conocida, desde 1783, por el científico sueco Carl Wilhelm Scheele, y mencionada en sus publicaciones. Posteriormente, a mediados del siglo XIX varios científicos estudiaron las reacciones involucradas entre ellos. Pero fue en 1887 cuando el químico-metalurgista John Stewart MacArthur obtuvo la patente por el "proceso de obtención de oro y plata desde sus minerales".<sup>2</sup>

El proceso de cianuración como se le llamó inmediatamente, tuvo una divulgación y éxito extraordinarios cuando se descubrieron yacimientos de oro en Nueva Zelanda en 1889 y en Sudáfrica en 1890. El éxito del proceso y la riqueza de los

---

<sup>1</sup> Lonsdon, M; Kagelstein, K; Mudder, Terry. *El manejo del cianuro en la extracción del oro*. ICME. 2001. p. 5.

<sup>2</sup> Domic M. Esteban M. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*; 1ª Edición, Agosto 2001. p. 196.

yacimientos condujeron a la invasión y sometimiento de este último país por parte del impero británico.<sup>3</sup>

Una de las razones del alto valor comercial del oro, es su resistencia al ataque por la mayoría de los químicos, y una de las excepciones es el cianuro. Es por esto que se utiliza para la extracción de oro en yacimientos donde la ley es muy baja o donde los métodos de concentración y separación gravimétrica no son suficientes para una extracción eficaz.

En la figura 1 se presenta un diagrama de flujo del proceso típico de una mina tradicional de extracción de oro. La mayoría de estos procesos, aunque de minería artesanal, son utilizados en muchas zonas mineras de nuestro país tal como el distrito minero de Vetas y California en Santander.

En las minas tradicionales, no obstante, muchas de esas etapas de procesamiento de mineral son obviadas, conduciendo a que las operaciones sean en general de baja eficiencia.

Una de las grandes dificultades que enfrenta la minería artesanal de oro, se centra en bajos niveles de recuperación de metal precioso, cuya gran mayoría se pierde en forma de colas de lixiviación y en las soluciones ricas en metal adheridas a las mismas. Esta pérdida de metal va acompañada de excesivos niveles de cianuro empleados en la lixiviación, por lo cual en este momento no existe una alternativa práctica establecida, que se adapte a las condiciones de la planta de procesamiento, y sobretodo sencilla de implementar por parte de los mineros tradicionales.

### 3.1.1 Química del cianuro

El cianuro es una molécula que se encuentra en la naturaleza en gran variedad de formas (Tabla 1). La gran diversidad y compleja naturaleza de los diferentes compuestos cianurados se puede explicar en función de las características químicas del grupo ciano ( $-C\equiv N$ ). El anión cianuro, formado por un átomo de carbono y uno de nitrógeno, presenta un enlace  $\sigma$ , dos enlaces  $\pi$  y dos orbitales antienlazantes desocupados. Los dos primeros orbitales de su estructura se llenan con el número máximo de electrones, mientras que los otros orbitales están vacíos. Debido a que los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  ( $1+2$ ) están llenos con electrones, el cianuro se comporta como un halógeno. Sin embargo, su comportamiento pseudohalógeno no puede explicar la formación de complejos cianurados con los metales de la serie de transición como Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Los orbitales anti-enlazantes desocupados del ión cianuro pueden formar orbitales híbridos con los orbitales "d" (parcial o totalmente llenos) de los metales de transición. La contribución de un par de electrones (bien del ión cianuro al metal o viceversa) se conoce como "enlace recíproco", y explica la estabilidad de los complejos cianurados con metales. Por otra parte, el ión cianuro tiene también un triple

---

<sup>3</sup> Ibíd., p. 196.

enlace que puede romperse fácilmente, siendo el responsable de su elevada reactividad.<sup>4</sup>

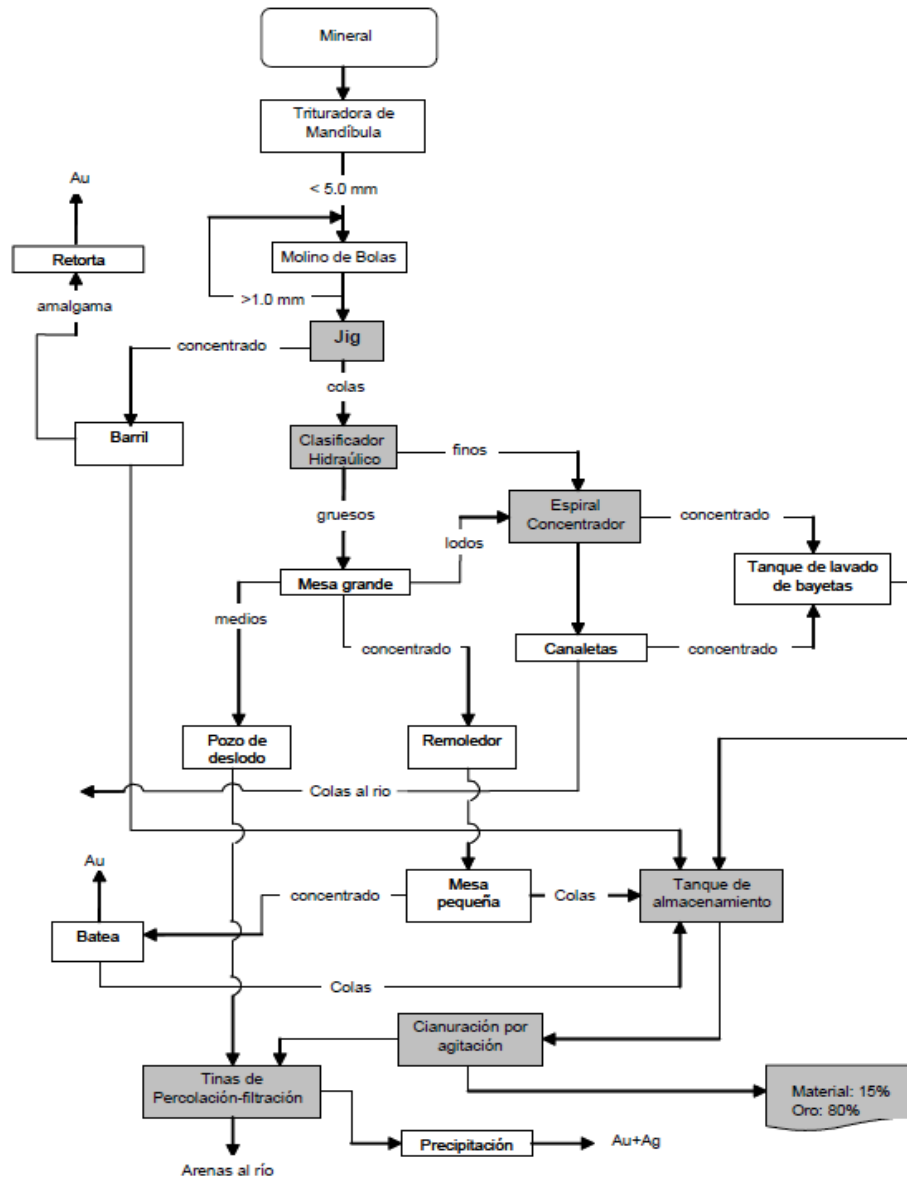


Figura 1: Diagrama de flujo típico de plantas tradicionales de extracción de oro.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> Luque Almagro, Víctor Manuel; Metabolismo del cianuro y del cianato en *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344. Aplicaciones biotecnológicas; Editorial: Analistas Económicos; 2007. p. 29-30.

<sup>5</sup> Unidad de Planeación Minero Energética - UPME; Formulación de una iniciativa de producción más limpia dirigido al sector de metales preciosos en pequeña escala en Colombia. Ministerio de minas y energía; República de Colombia. Medellín, mayo de 2006.

En la tabla 1 se observan las principales formas químicas en las que se puede encontrar el cianuro.

Clasificación	Compuestos
<b>Cianuros inorgánicos</b>	
Cianuro libre	CN <sup>-</sup> , HCN
<b>Cianuros simples</b>	
a) Solubles	NaCN, KCN, Ca(CN) <sub>2</sub> , Hg(CN) <sub>2</sub>
b) Sales neutras insolubles	Zn(CN) <sub>2</sub> , Cd(CN) <sub>2</sub> , Ni(CN) <sub>2</sub> , CuCN, AgCN
Complejos de cianuro débiles	Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cd(CN) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Complejos de cianuro moderadamente fuertes	Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Complejos de cianuro fuertes	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> NO, Co(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>
<b>Cianuros orgánicos (nitrilos)</b>	
Alifáticos	Propinitrilo, acetonitrilo, acrilonitrilo, etc.
Aromáticos	Benzonitrilo, cianopiridina, etc.
Glucósidos cianogénicos	Linamarina, amigdalina, durrin, etc.
Cianolípidos	

Tabla 1: Principales formas químicas de cianuro<sup>6</sup>

A continuación se describen algunas de las principales formas químicas del cianuro, particularmente interesantes para el desarrollo del presente trabajo.

### 3.1.1.1 Cianuros libres.

Se definen como las formas de cianuro molecular (HCN) e iónica (CN<sup>-</sup>) liberadas en disolución acuosa por la disociación de compuestos cianurados simples o complejos. En disolución acuosa, las dos formas de cianuro libre se encuentran en equilibrio según la reacción 1, dependiendo de su proporción con respecto al pH (Figura 2). Debido al relativamente elevado pKa del HCN/CN<sup>-</sup> (9,2), es muy importante mantener las disoluciones que contienen cianuro a un pH superior a dicho valor para evitar así su pérdida en forma de HCN. El HCN tiene un punto de ebullición bajo (25,6 °C) y una presión de vapor alta (27,5 °C), lo que facilita su evaporación.<sup>7</sup>



<sup>6</sup> Ibíd., p. 30.

<sup>7</sup> Ibíd., p. 30

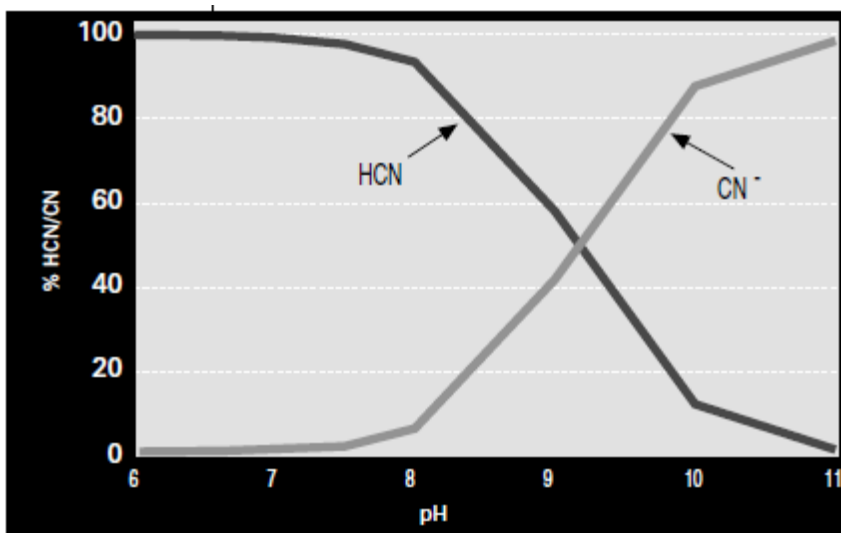
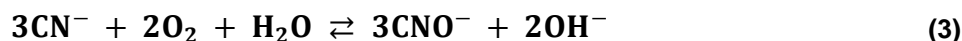
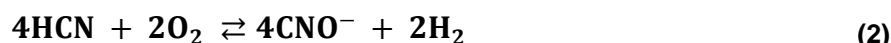


Figura 2: Proporción HCN/CN<sup>-</sup> disueltos en función del pH<sup>8</sup>

En el caso de la lixiviación de oro con cianuro, es útil analizar la estabilidad termodinámica de este compuesto en medio acuoso. De acuerdo con la Figura 3, a valores de pH establecidos entre 10.5 y 12.5, el proceso de lixiviación transcurrirá a través de la zona de estabilidad del CN<sup>-</sup> y el CNO<sup>-</sup> (zona sombreada), teniéndose el cianuro libre necesario y requerido para que las reacciones de reducción de los complejos cianurados metálicos tengan lugar. Además, puede observarse que a altas concentraciones de oxígeno disuelto, el HCN y el CN<sup>-</sup> se oxidarán a cianatos, con un incremento de los potenciales hacia valores más positivos; según las reacciones 2 y 3:<sup>9</sup>



Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante elaborados procesos de tratamiento y mecanismos naturales de atenuación. Los procesos biológicos, químicos y físicos que afectan a las concentraciones de cianuro en el agua, el suelo y el aire han sido extensamente estudiados durante las dos décadas pasadas, de modo que su comportamiento en el ambiente es bien conocido.<sup>10</sup>

<sup>8</sup> Ibíd., p. 31

<sup>9</sup> ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE ESPECIES CIANURADAS DE ORO, PLATA Y COBRE SOMETIDAS A CEMENTACIÓN CON ZINC Y ALUMINIO; Scientia et Technica; Universidad Tecnológica de Pereira; Año XIV, No 38, Junio de 2008. p. 156

<sup>10</sup> Lonsdon, Op. cit., p. 16.

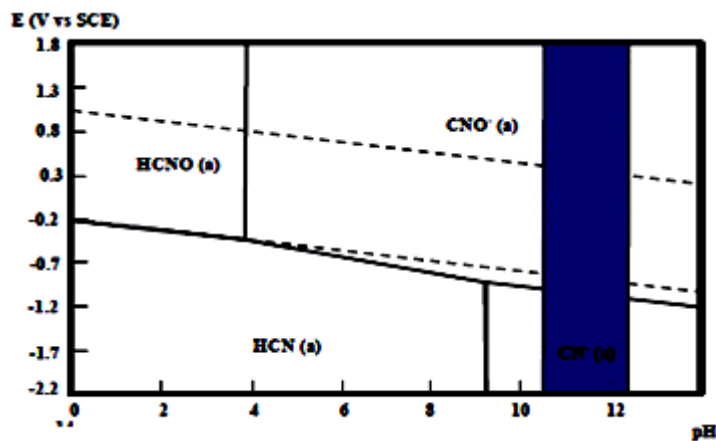


Figura 3: Diagrama Potencial-pH para el sistema CN-H<sub>2</sub>O a 25°C.<sup>11</sup>

### 3.1.1.2 Complejos de cianuro

Aunque las soluciones que contienen cianuro se utilizan en minería porque reaccionan con el oro, también reaccionan con otros metales. El mineral aurífero casi siempre contiene otros metales, entre ellos hierro, cobre, zinc, níquel y plata, así como otros elementos, como el arsénico. En la mayoría de los cuerpos mineralizados, las concentraciones de otros metales típicamente son mayores que la concentración de oro en varios órdenes de magnitud.<sup>12</sup>

Convencionalmente, los químicos en cianuro distinguen entre los complejos “débiles” y “fuertes” de cianuro. Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácidos débiles” o cianuros DAD (WAD), pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. Los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc. El grado al cual se disocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución. Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro se degradan mucho más lentamente que el cianuro DAD en condiciones químicas y físicas normales. Los complejos de cianuro con oro, cobalto y hierro son fuertes y estables en solución. Esta estabilidad del complejo oro-cianuro es un factor clave en el uso del cianuro para la extracción del oro del mineral. Una vez que el oro entra a la solución ligado al cianuro, permanece acomplejado con el cianuro hasta que las condiciones del proceso se cambian con el fin de removerlo de la solución. El cobalto está presente únicamente en trazas, pero el hierro está virtualmente presente en todos los

<sup>11</sup> *Ibíd.*, p. 155

<sup>12</sup> *Ibíd.*, p. 16.

materiales geológicos. Para la mayoría de las situaciones mineras, los complejos fuertes de cianuro son predominantemente cianuros de hierro.<sup>13</sup>

Los complejos débiles de cianuro-metal son complejos bastante tóxicos, son estables a valores de pH elevados, mientras que a valores inferiores (entre 3 y 6), se disocian y forman cianuro libre e iones metálicos. Este es el caso de los complejos que se muestran en la Tabla 2.

Algunos Complejos Débiles De Cianuro-Metal	
Complejo de Cianuro-Metal	Constante de estabilidad (log K a 25°C)
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	17.9
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	19.6
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	20.5
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	23.1
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	30.2
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	32.8

Tabla 2: Algunos complejos débiles de cianuro-metal.<sup>14</sup>

Los complejos fuertes de cianuro-metal son complejos que tienen una gran estabilidad y estos no se disocian sino a valores de pH inferiores a 2 o mediante la exposición a rayos ultravioleta aunque la rata de descomposición en cianuro libre es muy baja. El nivel de toxicidad de estos complejos es bajo. En la Tabla 3 se muestran algunos complejos fuertes de cianuro-metal y su constante de estabilidad.

Algunos Complejos Fuertes De Cianuro-Metal	
Complejo de Cianuro-Metal	Constante de estabilidad (log K a 25°C)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	35.4
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	37
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	39.0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43.6
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	64

Tabla 3: Algunos complejos fuertes de cianuro-metal.<sup>15</sup>

### 3.1.2 Análisis químico de cianuros

El análisis químico es fundamental para el control y seguimiento del proceso de obtención del oro y la plata por cianuración. Por un lado, desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración (consumo de reactivos y eficiencia del

<sup>13</sup> Ibíd., p. 18.

<sup>14</sup> ASTM D 6696 – 01

<sup>15</sup> Ibíd.

proceso) y, por otro lado, desde el punto de vista ambiental (toxicología y daños al medio ambiente).<sup>16</sup>

Existen normas para la determinación de cianuros, publicados en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”<sup>17</sup>, que describen procedimientos para realizar los análisis de diferentes tipos de cianuros y diferentes métodos para realizarlos.

### **3.1.3 La explotación aurífera en el distrito minero de vetas y california.**

En el río Suratá, al nororiente del departamento de Santander – Colombia, hay residuos de mercurio y cianuro con unos niveles cuyos valores están por encima de la norma colombiana (Decreto 1594 de 1984). Estos contaminantes provienen de la parte alta de la cuenca de este río, específicamente como desechos del beneficio de minerales auroargentíferos existentes en la microcuenca del río Vetas – afluente importante del río Suratá – (quebradas La Baja (California), y El Salado (Vetas)).<sup>18</sup>

El río Suratá, unos 50 km abajo de la zona minera, es captado por el acueducto de Bucaramanga con fines de potabilización y entrega de agua potable para la ciudad de Bucaramanga y su área metropolitana con cerca de 1'000.000 de habitantes.<sup>19</sup>

Desde 1997, la CDMB en asocio con el Instituto Federal de Geociencias y Recursos Naturales de Alemania (BGR), con la gobernación de Santander, con la Regional Minera (hasta 1998) y con el Acueducto de Bucaramanga (hasta 2004), desarrolló en los municipios de Vetas y California el proyecto “Reducción de la contaminación ambiental debida a la pequeña minería en la cuenca del río Suratá (Proyecto Río Suratá)”. Este proyecto se inició con un diagnóstico de la situación de la minería aurífera artesanal y de subsistencia realizada sobre una mineralización hidrotermal con presencia de oro, cuarzo, y sulfuros (especialmente pirita), con procesos de recuperación cercanos al 45% que incluían trituración, molienda, concentración, amalgamación, cianuración por percolación de estos residuos, y vertimiento de mercurio y cianuro en volúmenes anuales aproximados de 1.1 ton y 30 ton respectivamente.<sup>20</sup>

Los resultados consolidados del proyecto Río Suratá hasta el 2005 en las plantas de beneficio intervenidas, indican una reducción del 67% en el uso de mercurio, reducción del 41% del consumo de cianuro y un incremento promedio en la

---

<sup>16</sup> F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, A. Uribe-Salas y R. Pérez-Garibay; Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos; Revista De Metalurgia Metal Madrid, 43 (1) Enero-Febrero, 20-28, 2007; p. 20-21.

<sup>17</sup> Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-CN.

<sup>18</sup> Wolff Carreño, Erwin. Incorporación de tecnologías limpias para beneficiar minerales auríferos en la pequeña minería de Vetas y California (Santander) buscando reducir vertimientos de mercurio y cianuro.

<sup>19</sup> *Ibíd.*

<sup>20</sup> Información Minera de Colombia (IMC). Proyecto Río Suratá. [www.imcportal.com](http://www.imcportal.com).

recuperación del 76%, esto mediante la instalación de tanques de cianuración por agitación.<sup>21</sup>

Los desechos contaminados con mercurio y cianuro contienen concentraciones remanentes de cianuro de entre 2800 y 3000 ppm en promedio, y los residuos sólidos (colas de lixiviación) contienen concentraciones remanentes de cianuro iguales o superiores a los efluentes líquidos, estos residuos son vertidos a las corrientes de agua más cercanas atendiendo la programación de descargas controladas por la CDMB.<sup>22</sup>

### 3.2 IMPACTOS DEL CIANURO SOBRE LA SALUD Y EL AMBIENTE

Los materiales peligrosos como el cianuro, afectan significativamente a los seres humanos cuando se está al contacto con ellos, como es el caso de vertimientos de soluciones cianuradas en ríos, la cual no solo afecta a los seres humanos, sino también a los receptores ecológicos. En los ambientes mineros, hay tres grupos importantes de receptores ecológicos o ambientales: los mamíferos, los reptiles y los anfibios; las aves (especialmente las aves silvestres migratorias); y los peces y otros integrantes de la vida acuática.<sup>23</sup>

El cianuro nunca está presente en forma natural en las aguas, si no es el resultado de una contaminación. Aún a concentraciones sumamente bajas su efecto tóxico sobre la vida acuática ha sido comprobado. Con dosis de 0.1 ppm ya algunos peces experimentan su acción tóxica. Esta toxicidad depende también del pH, la temperatura y las especies afectadas.<sup>24</sup>

Aunque las especies de cianuro más tóxicas son el  $CN^-$  y el  $HCN$ , los complejos de cianuro tienen un nivel de toxicidad. La constante de disociación de los complejos de cianuro con los diversos metales es diferente para cada uno de ellos, y por lo tanto se aprecian grandes diferencias en la toxicidad de los mismos. Los complejos de zinc, cadmio y plomo se disocian rápidamente. La disociación del cobre es menor; aún menor es la disociación en los complejos de plata, oro, níquel y cobalto. No hay disociación detectable en los complejos de hierro. Esto se refleja en los resultados de los estudios toxicológicos, que muestran la reducida

---

<sup>21</sup> Ibíd.

<sup>22</sup> Ibíd.

<sup>23</sup> Lonsdon, Op. cit., p. 28.

<sup>24</sup> Catalán La Fuente, Química del Agua, 1<sup>ra</sup>. Ed, 1969, p. 272-3. Citado por: Lajara P. Miguel; Disposición de residuos cianurados y contaminación hidrológica ambiental en zonas aledaña a la planta aurífera de pueblo viejo; Revista Ciencia y sociedad, Volumen VI, Numero 1, Enero – Junio, 1981., p. 7.

toxicidad para los complejos de níquel y cobalto y ausencia de toxicidad para los complejos de hierro.<sup>25</sup>

### **3.2.1 Envenenamiento por cianuro en seres humanos**

El cianuro es un veneno de acción rápida, capaz de matar a una persona en cuestión de minutos si está expuesta a una dosis suficientemente elevada. Los seres humanos pueden estar expuestos al cianuro mediante inhalación, ingestión o absorción a través de la piel. El cianuro impide a las células utilizar el oxígeno, lo cual causa hipoxia de los tejidos y “cianosis” (decoloración azulada de la piel). El sistema respiratorio deja de nutrir a las células con oxígeno, un estado que, si no se trata, causa respiración rápida y profunda seguida por convulsiones, pérdida del conocimiento y asfixia. El antídoto más común es el nitrito de amilo, que puede administrarse en forma oral o por inyección.<sup>26</sup>

Aunque hay muchas fuentes diarias de exposición al cianuro (escapes de los automóviles, humo de tabaco, incendios), el cianuro no se acumula en los tejidos porque el cuerpo transforma esas pequeñas cantidades en un compuesto menos tóxico llamado tiocianato, que luego se excreta. No es conocido que el cianuro cause cáncer o defectos congénitos o que pueda afectar adversamente la reproducción.<sup>27</sup>

La forma más tóxica del cianuro es el HCN gaseoso. La Conferencia Norteamericana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) establece el límite de umbral tope de HCN en 4.7 ppm. En concentraciones de 20 a 40 ppm de HCN en el aire, se puede observar cierto malestar respiratorio después de varias horas. La muerte ocurre en pocos minutos con concentraciones de HCN por encima de aproximadamente 250 ppm en el aire.<sup>28</sup>

Para el cianuro libre, la dosis letal en humanos por ingestión o inhalación varía entre 50 y 200 mg (1 a 3 mg de cianuro libre por kg. de masa corporal). La dosis letal por absorción dérmica es considerablemente mayor, alrededor de 100 mg por kg de peso corporal.<sup>29</sup>

### **3.2.2 Riesgos para los trabajadores**

Si el proceso de cianuración se mantiene en un alto nivel de alcalinidad (pH de 10.5 o superior), casi todo el cianuro libre está presente como CN<sup>-</sup> en las soluciones del proceso. En tales condiciones, la volatilidad del cianuro de hidrógeno (HCN) de las soluciones es baja, de manera que el riesgo de inhalación

---

<sup>25</sup> : Lajara P. Miguel; Disposición de residuos cianurados y contaminación hidrológica ambiental en zonas aledaña a la planta aurífera de pueblo viejo; Revista Ciencia y sociedad, Volumen VI, Numero 1, Enero – Junio, 1981; República Dominicana., p. 7.

<sup>26</sup> Lonsdon, Op. cit., p. 27.

<sup>27</sup> *Ibíd.*, p. 27.

<sup>28</sup> *Ibíd.*, p. 27.

<sup>29</sup> *Ibíd.*, p. 27.

para los trabajadores es manejable. La mayoría de los seres humanos pueden detectar el olor del cianuro de hidrógeno gaseoso (olor a almendra amarga) en concentraciones inferiores a las que pueden resultar peligrosas para su salud.<sup>30</sup>

Las soluciones cianuradas actúan corrosivamente sobre la piel. Los trabajadores industriales expuestos diariamente a soluciones de cianuro pueden desarrollar una erupción “de cianuro”, caracterizada por picazón, y eventualmente por máculas y ampollas. Frecuentemente hay infecciones secundarias.<sup>31</sup>

### **3.2.3 Legislación ambiental**

En Colombia, el decreto 1594 de 1984 establece los estándares ambientales en materia de vertimiento de residuos líquidos a un cuerpo de agua, cumpliendo con los estándares establecidos en el caso de cianuro expresado como CN en mg/L, se fija un valor máximo de 1.0.<sup>32</sup>

Según las normas internacionales, las descargas a las aguas superficiales no deben exceder el nivel de 0,5 mg/l de cianuro ni producir una concentración de cianuro libre superior a 0,022 mg/l en la masa de agua superficial receptora, y aguas abajo de cualquier zona de mezclado aprobada por la jurisdicción correspondiente.<sup>33</sup>

## **3.3 TECNOLOGÍAS DE RESTAURACIÓN AMBIENTAL**

Inicialmente, la limpieza de un sitio consistía en el traslado del material contaminado a otro lugar donde era confinado o se incineraba.

El desarrollo tecnológico en destoxificación ambiental se ha orientado hacia el diseño de procesos físicos, químicos, biológicos o combinaciones de ellos que tengan las siguientes características:<sup>34</sup>

- Que transformen los tóxicos ambientales en sustancias menos peligrosas para el hombre, ya sea porque:
  - Los destruya completamente.
  - Disminuya su toxicidad
  - Disminuya su concentración en los medios que entran en contacto con las poblaciones humanas

---

<sup>30</sup> *Ibíd.*, p. 28.

<sup>31</sup> Sax, I. N. *Dangerous properties of industrial materials*, 4th. Ed., 1975. Citado por: Lajara P. Op. Cit., p. 7.

<sup>32</sup> Gil P. Edison; *Oxidación Fotocatalítica De Cianuro*; grupo de investigación procesos ambientales y biotecnológicos; universidad EAFIT; Medellín, Abril de 2005., p. 10.

<sup>33</sup> *Guía de implementación para el código internacional para el manejo del cianuro*; Instituto Internacional Para el Manejo del Cianuro.

<sup>34</sup> Carlos E. Peña, Dean E. Carter y Felix Ayala-Fierro; *TOXICOLOGIA AMBIENTAL- Evaluación de Riesgos y Restauración Ambiental*; The University of Arizona, 2001. p. 148.

- Los modifique químicamente y el cambio introducido disminuya la probabilidad de que se produzcan exposiciones efectivas
- Los riesgos para la salud durante el proceso de limpieza deben de ser tolerables
- Los riesgos remanentes, después de terminada la restauración, deben ser iguales o menores que los establecidos en las metas de restauración.
- Que la transformación se lleve a cabo en el sitio mismo donde se encuentran los tóxicos, de ser posible sin tener que desplazar, dentro del sitio, el medio contaminado (técnicas *in situ*).
- Que logren la disminución o eliminación del peligro para la salud en tiempos y costos razonables.

Durante las últimas dos décadas, las industrias química y minero-metalúrgica lograron grandes avances en la manipulación de soluciones residuales de cianuro empleando fundamentalmente dos tecnologías:<sup>35</sup>

- *Reciclado (recuperación).*
- *Tratamiento de destrucción (oxidación)*

El reciclado es generalmente una práctica constante en la minería del oro, en donde las soluciones cianuradas, luego del proceso de precipitación de oro, son recirculadas al proceso para cianurar nuevo mineral. Este proceso de reciclado no se puede realizar indefinidamente, pues a medida que la solución entra en contacto con nuevo mineral, se va contaminando de elementos poco deseados en el proceso de extracción, como es el caso de sales sulfuradas y elementos como el arsénico.

Existen, además de la recirculación de las soluciones, otros procesos de reciclado de cianuro, pero estos no son comúnmente utilizados en la pequeña minería, como es el caso del proceso de acidificación-volatilización-recuperación (AVR).

La Tabla 4 muestra un resumen de las alternativas de tratamiento aplicables a los desechos sólidos y líquidos del proceso de cianuración.

Alternativamente los procesos disponibles de destrucción del cianuro son:

*Procesos de degradación natural:*

- Volatilización
- Biodegradación
- Degradación solar/biológica

---

<sup>35</sup> Linares G. Nataniel M.; Manejo Ambiental de Residuos de Cianuración de Oro en El Laboratorio Metalúrgico de La Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la universidad nacional JORGE BASADRE GROHMANN; Tacna, Perú, 2008., p. 64.

*Procesos de oxidación:*

- Clorinación alcalina
- SO<sub>2</sub>/aire
- Ozonización
- Peróxido de hidrógeno

*Proceso Acidificación/Volatilización/Reutilización – AVR*

- Ácido sulfúrico

*Proceso de adsorción.*

- Sulfato ferroso + carbón activado

*Proceso electrolítico*

- Oxidación electroquímica

Proceso de tratamiento	Remoción del cianuro de hierro	Remoción del cianuro DAD	Aplicación a pulpas	Aplicación a soluciones
SO <sub>2</sub> /Aire	√	√	√	√
Peróxido de hidrógeno	√	√		√
Ácido de Caro		√	√	
Clorinación alcalina	√	√		√
Precipitación con hierro	√	√	√	√
Carbón activado	√	√		√
Biológico	√	√		√
Recuperación del cianuro		√	√	√
Ósmosis reversa	√	√		√
Atenuación natural	√	√	√	√

Tabla 4: Alternativas de neutralización de cianuro.<sup>36</sup>

### 3.3.1 Principales procesos de degradación de cianuro

A continuación se detallan diferentes procesos de tratamiento de degradación empleados actualmente en el mundo.

#### 3.3.1.1 Procesos de degradación natural

La degradación natural en las pozas de tratamiento se lleva a cabo debido a la interacción de varios procesos como la volatilización, hidrólisis, fotodegradación, disociación, oxidación química y bacteriológica, y precipitación. La degradación natural puede verse influida por variables como las especies de cianuro en la solución y sus respectivas concentraciones, temperatura, pH, aireación, rayos de sol, presencia de bacterias, tamaño de la poza, profundidad y turbulencia. Los mecanismos principales que controlan la degradación natural del cianuro son la

<sup>36</sup> *Ibíd.*, p. 65.

volatilización del HCN y la disociación de los complejos metálicos cianurados, siendo esta última la etapa controlante del proceso.<sup>37</sup>

A continuación se muestra una figura que describe el proceso de degradación natural de cianuro.

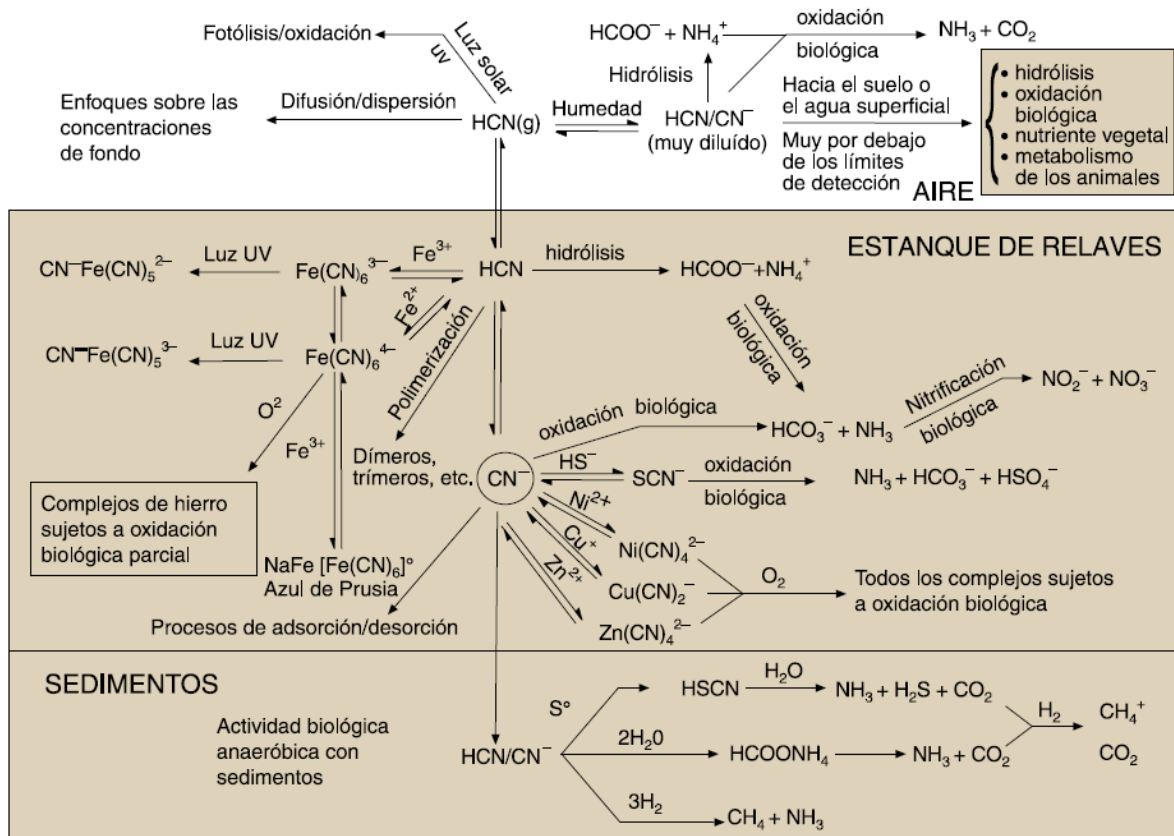


Figura 4: Degradación natural del cianuro.<sup>38</sup>

La degradación natural es un método simple de disminución de concentraciones de cianuro, pero su éxito depende de las especies de cianuro presentes, el tiempo de retención que la poza de almacenamiento puede proveer y los niveles de cianuro residual esperados. Las mayores ventajas del proceso de degradación natural son los costos de capital y operación bajos, no se conoce de formación de productos tóxicos, y se le puede usar como un pre-tratamiento. Este proceso no es adecuado si el tiempo de retención en la poza es limitado o si existe peligro de toxicidad para la vida silvestre.<sup>39</sup>

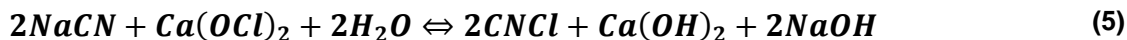
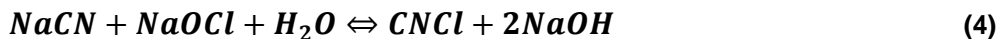
<sup>37</sup> Ibíd., p. 66.

<sup>38</sup> Lonsdon. Op. cit., p. 20.

<sup>39</sup> Ibíd., p. 67.

### 3.3.1.2 Degradación de cianuro por Clorinación alcalina<sup>40</sup>

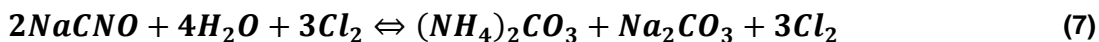
El primer paso en la destrucción del cianuro usando hipoclorito o cloro en forma de gas consiste en la oxidación del cianuro para formar un cloruro de cianógeno intermedio de acuerdo con las siguientes reacciones:



Con el elevado pH de la oxidación, el cloruro de cianógeno intermedio se hidroliza rápidamente a cianato, según la reacción:



El segundo paso de la oxidación comprende la hidrólisis del cianuro a amoníaco y carbonato, en presencia de cloro o hipoclorito, según la siguiente reacción:



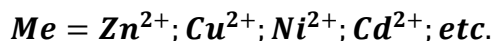
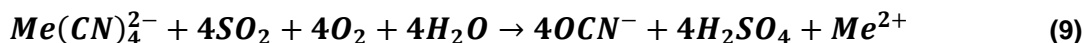
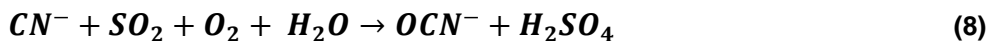
Las principales desventajas del proceso son:

- El costo de los reactivos es alto, especialmente si se requiere de una oxidación completa, puesto que el tiocianato, las tiosales y el amonio son altos consumidores de cloro.
- Se requiere automatización de la planta de tratamiento en lo que respecta a control del pH para evitar la formación de cloruro de cianógeno, el cual es más tóxico para los humanos.

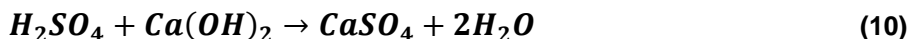
### 3.3.1.3 Proceso INCO, SO<sub>2</sub>/aire para la destrucción del cianuro.

El proceso consiste en agregar anhídrido sulfuroso y aire como oxidante y cobre como catalizador. El proceso consiste en oxidar el cianuro a cianato, formar ácido sulfúrico que luego se neutraliza con hidróxido de calcio y precipitar los metales como hidróxidos. Las principales reacciones del proceso INCO son:<sup>41</sup>

**Oxidación:**



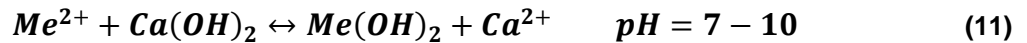
**Neutralización:**



<sup>40</sup> Linares. Op. Cit., p. 68-73.

<sup>41</sup> Linarte L. Ricardo; Destrucción De Cianuros En Efluentes De La Industria Minera Mediante El Empleo De Reductores Químicos; Tizayuca, Hidalgo. MÉXICO.

### Precipitación:



A continuación se describen algunas ventajas y desventajas de este proceso:<sup>42</sup>

#### VENTAJAS:

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

#### DESVENTAJAS:

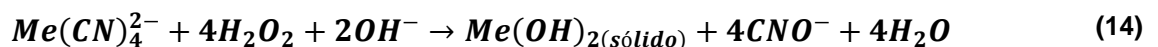
- Si se trata altos niveles de cianuro, el costo de los reactivo y electricidad pueden ser altos.
- El cianuro no es recuperado.
- Pueden resultar niveles altos de sulfato en las soluciones tratadas.
- Tratamientos adicionales pueden ser necesarios para remover el cianuro de hierro, tiocianato, cianato, amonio, nitrato, o metales para descargar las soluciones al medio ambiente.

### 3.3.2 Degradación de cianuro con peróxido de hidrógeno

Se han desarrollado dos procesos que utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro. El primer proceso conocido como Proceso Kastone, fue originalmente propuesto por la Dupont, 1974 y por Mathre y Devries, 1981. Este proceso utiliza una solución de peróxido de hidrógeno al 41 % con unos pocos mg/l de formaldehído y cobre. El segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en varias concentraciones, aunque es común no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados. La reacción fundamental es:<sup>43</sup>

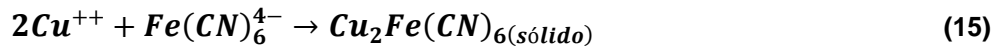


Además, también se dan las siguientes reacciones:



<sup>42</sup> Vidarte José L.; Manejo Responsable del Cianuro\_ Curso de Especialización en Cierre de Minas y Pasivos Ambientales-Pontificia Universidad Católica del Perú., p 68.

<sup>43</sup> Linares G. Op. Cit., p. 83.



El peróxido de hidrógeno oxida el cianuro libre a cianato como se ve en la reacción 13. El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y cinc (cianuros WAD) se oxidan también a cianato durante el proceso. Los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso, según indica la reacción 14.

Como se observa, los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble representado por la reacción 15.<sup>44</sup> Por último, parte del cianato formado reacciona con agua para formar amoníaco como lo describe la reacción 16.

### **3.3.2.1 El cobre como catalizador**

La neutralización del cianuro libre con peróxido de hidrógeno es un proceso que puede llegar a ser incompleto y a demandar un tiempo considerable para neutralizar más del 90% del cianuro libre contenido; esto ocurre cuando se utiliza únicamente la cantidad de reactivo neutralizante necesario para el proceso. El tiempo de reacción puede llegar a ser disminuido agregando excesos de peróxido de hidrógeno pero que incrementarían significativamente los costos de la neutralización.

Según la revisión bibliográfica realizada, se recomienda la adición de iones  $\text{Cu}^{+2}$  para disminuir el tiempo de reacción en el proceso de neutralización. Berastain<sup>45</sup> plantea que una cantidad igual a 20 mg/L resulta ser suficiente para mejorar la cinética de reacción y producir reducciones de cianuro libre en tiempos relativamente cortos.

### **3.3.2.2 Ventajas y desventajas del proceso de tratamiento con peróxido de hidrógeno.<sup>46</sup>**

Las ventajas de este proceso son:

1. Los costos de capital son iguales o menores que los correspondientes a otros procesos de tratamiento químico.
2. El diseño y funcionamiento del proceso es relativamente sencillo.
3. Pueden reducirse a contenidos ambientalmente aceptables todas las formas de cianuro, incluidos los complejos que contienen hierro.
4. Los metales pesados se reducen apreciablemente por precipitación.

---

<sup>44</sup> *Ibíd.*, p. 83.

<sup>45</sup> Berastain, Arturo; *Destrucción De Cianuro En Efluentes Mineros*; Consorcio Minero Horizonte S.A. UNI.

<sup>46</sup> Linares G. *Op. Cit.*, p. 84-85.

5. El proceso es adaptable a operaciones de tratamiento de tipo continuo y discontinuo.
6. El proceso ha demostrado ser eficaz en laboratorio, en instalación experimental y en funcionamiento a escala industrial.
7. No hace falta una regulación muy estricta del pH.
8. No es necesaria la automatización, pero sí es recomendable para optimizarlo.
9. El proceso no produce cantidades grandes de lodo residual y no introduce cantidades apreciables de sólidos disueltos.
10. No es preciso abonar derechos de licencia.

Por otra parte, las desventajas son:

1. El costo y consumo de sulfato de cobre y de peróxido de hidrógeno como reactivos pueden ser excesivos dependiendo de las condiciones de operación.
2. El proceso no elimina el amoníaco ni el tiocianato.
3. El cianuro no se recupera.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El proceso de neutralización de cianuro con peróxido de hidrógeno en efluentes mineros ha sido una alternativa empleada por algunos mineros para cumplir de alguna forma los requerimientos ambientales establecidos en la ley, pero aun no se dispone de un método establecido que contemple todas las distintas variables que intervienen en el proceso. En este proyecto, se diseñaron entonces, ciertas pruebas que permitieron elaborar una metodología de estudios apropiada.

Debido a que el proyecto contempló el tratamiento de efluentes sólidos y líquidos del proceso de cianuración, también fue necesario establecer una metodología para cada tipo de efluente. De esta forma el proyecto se desarrollo en dos etapas principales:

- La neutralización de los efluentes líquidos cianurados.
- El tratamiento y neutralización de los residuos sólidos cianurados.

### 4.1 LA NEUTRALIZACIÓN DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS CIANURADOS.

Para el estudio de la neutralización de los efluentes líquidos cianurados se realizaron una serie de pruebas con el fin de determinar la influencia de las principales variables sobre la neutralización de cianuro, tales como el pH, la cantidad de agente neutralizante, la difusibilidad del agente neutralizante, la presencia e influencia de iones cobre como catalizador, las condiciones geométricas del recipiente, la temperatura, el tiempo de reacción, la presencia de metales pesados en la solución y la escala del proceso.

Para tal fin se llevaron a cabo 3 tipos de pruebas:

- Pruebas a escala de laboratorio con soluciones sintéticas
- Pruebas a escala de laboratorio con soluciones reales
- Pruebas a escala real

En las pruebas a escala de laboratorio, tanto el sulfato de cobre como el peróxido de hidrógeno utilizado en cada prueba se adicionaron en una sola etapa (Batch).

#### 4.1.1 Equipos y reactivos empleados.

Las pruebas a escala de laboratorio se llevaron a cabo en un volumen de solución de 2 litros en un recipiente cilíndrico de 23cm de altura.

Todas las soluciones sintéticas de cianuro se prepararon adicionando hidróxido de sodio (comercial) a un volumen determinado de agua destilada, hasta ajustar el pH a 11.5 aproximadamente y luego adicionando el cianuro de sodio (comercial) necesario para cada prueba.

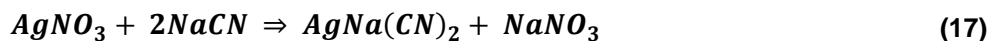
Todos los reactivos utilizados tanto en la preparación de las soluciones, como en la neutralización de estas, fueron de tipo comercial, con el fin de que los resultados de las experiencias se acercaran más a la aplicación del proceso a escala real.

Por otra parte, todos los reactivos utilizados para los análisis químicos fueron de tipo analítico y se siguieron las normas y procedimientos empleados por la CDMB.

#### **4.1.2 Métodos de análisis químico empleados - Determinación de cianuro en soluciones.**

##### **4.1.2.1 Método volumétrico para la determinación de cianuro libre**

Se titularon muestras de 10 ml con una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.1N, en presencia de yoduro de potasio (KI) ó rodamina (rodamina benzilideno p-dimetilamina) como indicador, para formar el complejo de cianuro soluble ( $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ). En cuanto esté acomplejado todo el  $\text{CN}^-$  y exista un pequeño exceso de plata ( $\text{Ag}^+$ ) añadido, este exceso es detectado por el indicador, sensible a la plata y ocasiona en la solución un viraje amarillo pálido en el caso del yoduro de potasio o un color naranja en el caso de la rodamina. La reacción es:



Luego se realizan los cálculos basados en la estequiometría de la ecuación 17, para determinar la concentración de cianuro libre en mg/l.

##### **4.1.2.2 Método potenciométrico para la determinación de cianuro libre**

Los cianuros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de ión específico para cianuros, en combinación con un electrodo de referencia y un medidor específico de iones.

La determinación potenciométrica de cianuros se hace al destilado alcalino que se describe a continuación y nunca a la muestra sin tratamiento previo, esto con el fin de no contaminar el electrodo.

Este método puede ser usado para un rango de concentración de 0,025 a 5 mg/l de  $\text{CN}^-$  (según validación y estandarización en el laboratorio de Aguas y suelos de la CDMB). Según validación el límite de detección del método es de 0.015 mg/l de  $\text{CN}^-$ .

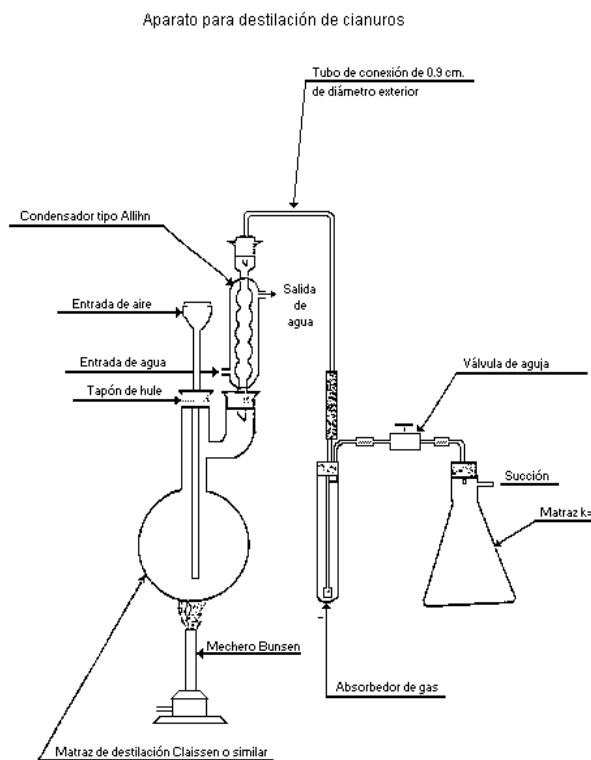
##### **4.1.2.3 Destilación con NaOH para la determinación de cianuro total y cianuro WAD (Disociable en ácido débil)**

Consiste en agregar en un balón de dos bocas, 500 ml de la solución que se va a analizar, teniendo cuidado de que contenga un máximo de 20 ppm de cianuro total; en caso contrario se tiene que diluir la muestra, se prepara la trampa de

cianuro con una solución de NaOH, luego se agregan los reactivos necesarios a la muestra y se enciende la plancha de calentamiento y la bomba de vacío. El montaje se muestra en la Figura 5.

El ensayo de cianuro total, consiste en volatilizar todas las formas de cianuro aumentando la temperatura y reduciendo el pH a un valor inferior a 2, para luego condensarlas con NaOH en forma de cianuro libre.

En el caso del cianuro WAD, se volatilizan todas las formas de cianuro exceptuando los complejos de hierro y cobalto, aumentando la temperatura y reduciendo el pH a un valor de 4.5, se condensan con NaOH en forma de cianuro libre.



**Figura 5: Montaje del equipo de destilación de cianuro.**

Finalmente se determina el cianuro libre presente en el destilado alcalino por el método potenciométrico. En el manual “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”<sup>47</sup> se describen los métodos de análisis más detalladamente.

<sup>47</sup> Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-CN. Op. cit.

#### **4.1.3 Pruebas de difusibilidad del peróxido de hidrógeno**

La prueba consistió en determinar de manera visible con ayuda de un trazador la distribución de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno en una solución sintética de cianuro.

Se prepararon 5 ml de solución concentrada de azul de metileno y agua y se agregaron a 50 ml de peróxido de hidrógeno y se homogenizó la mezcla. Utilizando un embudo con llave, se adicionó por goteo la solución de peróxido a un recipiente de 3 litros de solución cianurada y se monitoreo la disolución y distribución del peróxido en la solución, observando de color azul las zonas con presencia de peróxido y las diferentes tonalidades de este color como una indicación de la concentración del reactivo.

#### **4.1.4 Influencia de la cantidad relativa de agente neutralizante**

En esta experiencia se evaluó la eficiencia del peróxido de hidrógeno como agente neutralizante mediante el monitoreo de la concentración de cianuro con respecto al tiempo de reacción, variando las cantidades de peróxido de hidrógeno adicionado, y la posterior elaboración de curvas cinéticas de reacción.

Las cantidades de peróxido de hidrógeno utilizado en las pruebas realizadas, correspondieron a una relación de 1, 2, 3 y 4 veces la cantidad estequiométrica requerida para neutralizar el cianuro presente en la solución sintética preparada.

La cantidad estequiométrica se determinó con base en la ecuación 13 teniendo en cuenta el peso molecular de los reactivos, la densidad del peróxido de hidrógeno, el volumen de la solución preparada y el cianuro libre medido de la solución.

Se monitoreó continuamente la concentración de cianuro libre y el pH.

#### **4.1.5 Evaluación de la capacidad catalizadora de los iones cobre ( $\text{Cu}^{++}$ )**

La capacidad catalizadora de los iones cobre ( $\text{Cu}^{++}$ ) se evaluó mediante pruebas de neutralización a diferentes concentraciones de cobre en la solución, y a concentraciones constantes de cianuro y peróxido de hidrógeno. El efecto se analizó mediante la construcción de curvas cinéticas de neutralización.

El cobre agregado en la solución se adicionó en forma de sulfato de cobre pentahidratado.

Las concentraciones de  $\text{Cu}^{++}$  utilizadas en las pruebas realizadas, correspondieron a los siguientes valores para cada prueba: 10, 20, 40, 60, 100, 500 y 700 mg/l. y se utilizó una cantidad de peróxido de hidrógeno equivalente a dos veces la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con el cianuro presente en la solución sintética de cianuro.

Se monitoreó continuamente la concentración de cianuro libre y el pH para todas las pruebas. También se monitoreó la temperatura para las pruebas con una

concentración de cobre de 100, 500 y 700 mg/l. También se midió la concentración final de cobre para las pruebas con concentración de cobre de 10, 20, 40 y 60 mg/l con la finalidad de tener un valor de remoción de cobre por efecto de la reacción del peróxido con los cianuros de cobre.

#### **4.1.6 Influencia de la temperatura de la solución sobre la neutralización catalizada**

En esta parte del proyecto se evaluó la posible influencia de la temperatura de la solución sobre la cinética del proceso de neutralización de cianuro libre catalizado con iones cobre, teniendo en cuenta la baja temperatura del municipio de Vetas.

Se realizaron pruebas de neutralización a 10°C de una solución sintética de cianuro de sodio utilizando dos veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesario para neutralizar el cianuro libre y concentraciones de  $\text{Cu}^{++}$  de 20, 40, 60, y 100 mg/l.

Se monitoreó continuamente la concentración de cianuro libre, el pH y la temperatura, y se midió la concentración de cobre al final del proceso de neutralización.

#### **4.1.7 Neutralización de cianuro en soluciones reales a escala de laboratorio y el efecto sobre la remoción de metales pesados.**

Con el fin de evaluar el proceso de neutralización de cianuro libre y cianuro WAD en soluciones reales a escala de laboratorio, y la remoción de metales pesados (Cu, Zn y Fe) por precipitación, producto de la neutralización, se llevaron a cabo 2 tipos de prueba:

- La primera con una mezcla de soluciones de descarte de varias minas para tener el mayor número posible de complejos y evaluar el comportamiento de los metales en la neutralización. Esta neutralización se llevó a cabo con una cantidad de peróxido de hidrógeno equivalente a dos veces la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar el cianuro WAD.
- La segunda se llevó a cabo con solución de descarte de la mina LA BODEGA (California-Santander), variando la cantidad de peróxido utilizado, empleando 1.2 y 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar en cianuro WAD.

El seguimiento de la neutralización se llevó a cabo midiendo el cianuro libre, la temperatura y el pH con respecto al tiempo. Se realizaron medidas iniciales y finales de cianuro total, cianuro WAD y metales disueltos.

Con ayuda de las mediciones iniciales de cobre disuelto, se determinó la cantidad de iones  $\text{Cu}^{++}$  necesarios para catalizar el proceso, teniendo en cuenta que generalmente las soluciones industriales ya tienen alguna cantidad de cobre disuelto.

#### **4.1.8 Pruebas de neutralización de soluciones industriales a escala real**

En esta etapa se realizaron pruebas de neutralización de soluciones industriales de descarte a escala real, teniendo en cuenta el análisis de los resultados de las etapas anteriores. Para esto se realizaron neutralizaciones de cianuro en diferentes minas donde había solución de descarte disponible para neutralizar.

Las pruebas realizadas se enuncian a continuación:

- Prueba de neutralización de cianuro en la mina LA BODEGA (California-Santander)
- Prueba de neutralización en la mina Trompeteros (Vetas-Santander)

#### **4.2 EL TRATAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS CIANURADOS.**

Al llevar a cabo la neutralización de los residuos sólidos cianurados se debe tener en cuenta que el peróxido de hidrógeno tiene una reacción violenta con este tipo de residuos, siendo necesario realizarle un tratamiento a las arenas cianuradas para poder neutralizarlas.

Para el desarrollo de esta etapa del estudio se realizaron unas pruebas iniciales con las arenas cianuradas para conocer sus características y poder diseñar un tratamiento apropiado. Estas pruebas se realizaron a 2 tipos de muestras de lodos, la primera (Muestra tipo 1) fue tomada de las pilas donde se descargan los tanques de agitación y para efectos del estudio se denomina con el nombre de "Lodos". La segunda (Muestra tipo 2) se tomo de las pilas de escurrimiento de los lodos, que son pilas en donde se acumulan por varias semanas los lodos filtrados de la pila de "lodos" y vienen mezclados con porciones de filtro de arena de la etapa anterior.

Según las pruebas iniciales se determinó que el 90% de la concentración de cianuro presente en las arenas cianuradas está absorbida junto con la humedad. También se observó la gran dificultad que representa la filtración de estos lodos y mezcla por acción de la gravedad, por lo cual se diseñó de un sistema de tratamiento de arenas consistente de tres etapas:

- Filtración de las arenas (muestras tipo 1(lodos) y tipo 2)
- Lavado de las arenas por agitación y filtración de arenas lavadas
- Neutralización de la solución filtrada

Una vez se lleva a cabo el filtrado de las arenas lavadas, la neutralización se lleva a cabo de manera similar que los efluentes líquidos. A continuación, entonces, se explica el sistema de filtrado y lavado de las arenas.

#### 4.2.1 Equipos y reactivos utilizados

Equipos:

- Accesorios en PVC
- Agitador eléctrico
- Agitador industrial
- Celda de filtración cilíndrica con falso fondo. (Ver Figura 6).
- Cronómetro
- Destilador de cianuros
- Electrodo de ion específico de  $\text{CN}^-$
- Estufa
- Medidor de ion específico
- Papel de aluminio
- Papel de filtro
- Tanque de agitación industrial
- Trompa de vacío
- Vacuómetro
- Vasos de precipitado.

Reactivos

- Acido sulfámico (analítico)
- Acido sulfúrico (analítico)
- Hidróxido de sodio (analítico)
- Hidróxido de sodio (comercial)

#### 4.2.2 Métodos de análisis químico utilizados.

##### 4.2.2.1 Determinación de cianuro en sólidos.<sup>48</sup>

Cianuro soluble: La determinación de cianuro soluble requiere la lixiviación de la muestra con agua destilada hasta que se establezca el equilibrio de solubilidad. Una hora de agitación de la muestra con agua destilada suele ser suficiente. El análisis de cianuro es realizado sobre el lixiviado. Bajas concentraciones de cianuro en el lixiviado pueden indicar la presencia de poca solubilidad de los cianuros metálicos. El contenido de cianuro en el lixiviado es el indicativo de la solubilidad residual, o de la no solubilidad de los cianuros metálicos que están en los sólidos.

Niveles elevados de cianuro en el lixiviado indican la presencia de cianuro soluble en los sólidos. Para determinar el cianuro en los sólidos, se debe agitar 500 mg de muestra con 500 ml de agua destilada, la concentración de cianuro en el lixiviado en (mg/L), multiplicado por 1000 dará el nivel de solubilidad del cianuro presente

---

<sup>48</sup> Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-CN. Op. cit.

en los sólidos en miligramos por kilogramo. El lixiviado puede ser analizado para la determinación de cianuro total y/o cianuro WAD.

**Cianuro Total:** El cianuro total de los sólidos puede ser determinado con el método de destilación colocando 500 mg de muestra con 500 ml de agua destilada en el frasco de destilación y se sigue el procedimiento general para la destilación (sección 4500-CN.C). Multiplicando la concentración por 1000 dará el contenido de cianuro en los sólidos (muestra) en miligramo por kilogramo.

**Cianuro insoluble:** El cianuro insoluble de los sólidos se determina por diferencia entre cianuro total y cianuro soluble. Los cianuros insolubles de hierro en los sólidos pueden ser lixiviados por agitación de 12 a 16 horas de la muestra pesada, con una solución de NaOH al 10%. El lixiviado y el agua perdida como humedad en los sólidos pueden dar el contenido de los cianuros de hierro en los sólidos, aplicando el procedimiento de destilación. La pre-cloración puede eliminar todo el cianuro susceptible a la Clorinación. Las muestras no deben ser expuestas a la luz del sol.

#### **4.2.2.2 Determinación del contenido de humedad.<sup>49</sup>**

Este ensayo tiene por finalidad determinar el contenido de humedad de una muestra de suelo o un sedimento. El contenido de humedad de una masa de suelo, está formado por la suma de sus aguas libre, capilar e higroscópica. La importancia del contenido de agua que presenta un suelo representa junto con la cantidad de aire, una de las características más importantes para explicar el comportamiento de este (especialmente en aquellos de textura más fina), como por ejemplo cambios de volumen, cohesión, estabilidad mecánica.

El método tradicional de determinación de la humedad de un suelo o sedimento en laboratorio, se realiza por medio del secado a horno de una muestra de 25g a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  por un tiempo de 24 horas.

La humedad de un suelo es la relación expresada en porcentaje entre el peso del agua existente en una determinada masa de suelo y el peso de las partículas sólidas, o sea:

$$w = (Ww / Ws) * 100 \quad (\%)$$

Donde:

**w** = contenido de humedad expresado en %

**Ww** = peso del agua existente en la masa de suelo

**Ws** = peso de las partículas sólidas

---

<sup>49</sup> Método de ensayo para determinar el contenido de humedad de un suelo; primer taller de mecánica de suelos; Universidad Nacional De Ingeniería; Perú; Marzo, 2006.

#### 4.2.3 Características iniciales de las muestras de arenas cianuradas y de las condiciones de las minas relevantes para la aplicación.

En esta etapa se llevó a cabo un análisis de las propiedades físicas de las arenas, específicamente de las propiedades de filtración, que son de interés para el desarrollo del proyecto. También se realizaron pruebas de humedad y se determinaron los contenidos de cianuro total, y cianuro soluble en las muestras. En esta parte se realizó un análisis previo de las condiciones físicas y de proceso de las minas estudiadas, que sirvió como elemento adicional para el diseño del sistema de tratamiento de arenas cianuradas planteado en este proyecto.

#### 4.2.4 Filtración de las arenas a escala de laboratorio

Con el fin de realizar la separación de los sólidos, se llevó a cabo una etapa de filtración a la muestra inicial de arenas para extraer la solución rica que aun se encuentra presente como humedad. Se utilizó un sistema de filtración por vacío para acelerar la filtración, empleando un recipiente cilíndrico con falso fondo al cual se le adaptó un sistema de succión producido por presión de agua mediante una trompa de vacío, el montaje se muestra en la Figura 6. Este sistema de separación constituye uno de los desarrollos específicos más importantes de este proyecto, toda vez que fue llevado a escala industrial.

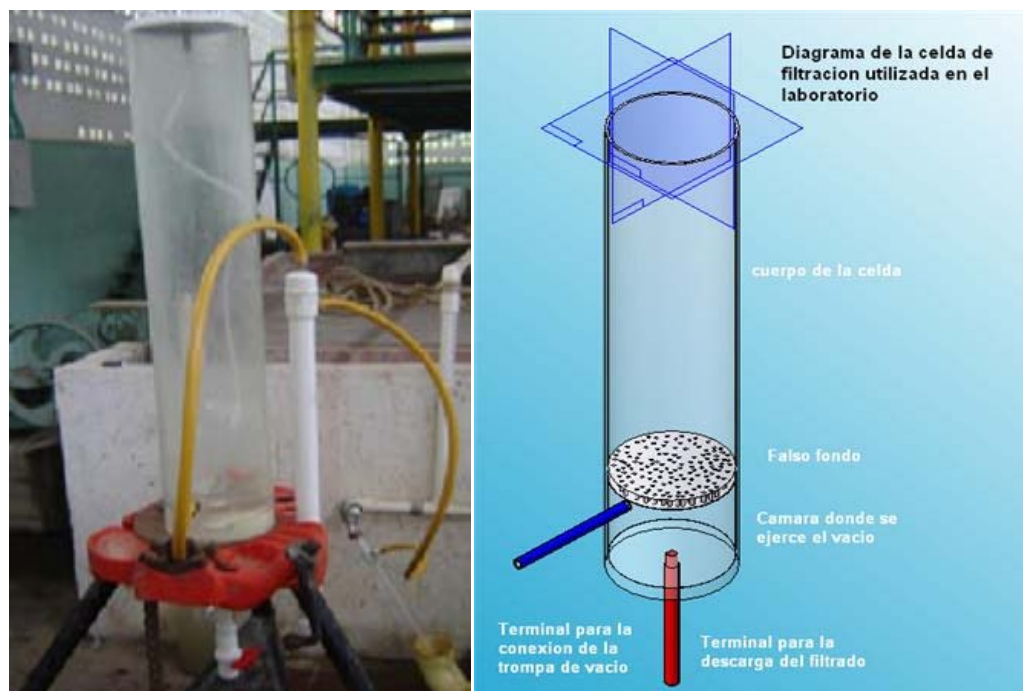


Figura 6: Montaje de la celda de filtrado con vacío.

La duración de la prueba estuvo determinada por cambios significativos en la textura y humedad - agrietamiento y endurecimiento - de la muestra. A continuación (ver Tabla 5) se resumen las pruebas de filtración realizadas.

Pruebas	Tipo de muestra	Peso muestra (Kg)	Altura columna (cm)	Tiempo de filtrado (hs)
Filtrado 1	Tipo 2	4.0	10	12
Filtrado 2	Tipo 2	10.3	30	51
Filtrado 3	Tipo 2	11.0	30	51
Filtrado 4	Tipo 1	9.0	11	15

**Tabla 5: Resumen de las pruebas de filtración realizadas.**

En el filtrado 3 se utilizó un sistema de divisiones plásticas en forma de malla con el objetivo de hacer mini celdas de filtrado y observar el efecto producido por una mayor área de pared de contacto la filtración.

A las muestras filtradas se les sometió a análisis entre los que se encuentran: porcentaje de humedad, peso, cianuro soluble, cianuro total, volumen del filtrado y pH del filtrado. Se establecieron, con base en estos análisis, parámetros de comparación, entre los que se encuentran: Porcentaje de reducción de peso, que es una relación porcentual entre el peso inicial y el peso final; y la reducción de humedad, que es la diferencia entre los porcentajes de humedad inicial y final.

#### **4.2.5 Lavado de las arenas por agitación y filtrado al vacío a escala de laboratorio**

Las muestras finales de las pruebas: (Filtrado 2 y Filtrado 4) se sometieron al proceso de lavado por agitación. El lavado se realizó con una solución de lavado básica (agua destilada + NaOH pH = 12) con el objetivo de tener la alcalinidad suficiente para capturar todo el cianuro soluble de las muestras.

El lavado de las muestras filtradas se realizó con una relación de 1 litro de solución de lavado por cada kg de muestra y con agitación durante 1 hora a 250 rpm, el montaje se muestra en la Figura 7.

El tiempo de 1 hora de lavado por agitación resultó ser suficiente para liberar todo el cianuro soluble de las muestras.

Las muestras lavadas se transfirieron a la celda de filtrado, acondicionada con 10 cm de filtro de arena sobre el falso fondo, con el objetivo de clarificar la solución de lavado.

Las cantidades específicas que se utilizaron en el lavado, así como el tiempo de agitación y el tiempo de filtración se resumen en la Tabla 6.

El filtrado se dió por finalizado cuando se obtuvo una masa de lodo con poca humedad y un volumen de solución de filtrada representativo, con respecto al volumen de solución que se adicionó en el lavado por agitación. Después se muestreó y se determinaron los contenidos de cianuro soluble y total.



Figura 7: Lavado de las arenas con agitación a escala de laboratorio.

Prueba	Muestra	Cantidad de muestra (Kg)	Cantidad de solución (L)	Tiempo de agitación (h)	Tiempo de filtrado final
Lavado 1	Filtrado 4	2	2	1	18
Lavado 2	Filtrado 2	1	1	1	68

Tabla 6: Resumen de las pruebas de lavado-filtración realizadas.

#### 4.2.6 Fabricación y pruebas del prototipo de tamaño industrial de la trompa de vacío

Debido a que en el mercado no se consiguen trompas de vacío de tamaño industrial, fue necesaria la fabricación de un prototipo adecuado en PVC. En esta etapa se realizaron pruebas al prototipo fabricado para determinar las características de su funcionamiento tales como presión y flujo de agua necesarios, y vacío y flujo de aire producidos.

#### 4.2.7 Pruebas integrales de filtración y neutralización de arenas en mina.

Esta etapa se llevó a cabo en la planta de lixiviación de la mina "LA PETER" (Vetas - Santander) y consistió en realizar la prueba completa del sistema de tratamiento de arenas cianuradas, como se describe a continuación.

##### 4.2.7.1 Prueba de Filtración

En el tanque con falso fondo, se dispuso una capa de 10 cm de filtro de arena, el sistema de conexiones para la trompa de vacío, trompa de vacío y una capa de lodos con un espesor de 30 cm. En la prueba de filtrado con vacío se utilizaron aproximadamente 3 toneladas de arenas, que es la cantidad de arenas generada normalmente por la planta de cianuración durante una semana.

Se fijó el vacío en la pila de filtrado en -5 psi y se cubrió la capa de arenas con una tela plástica para sellar el sistema de filtrado; el sistema se dejó funcionar por periodos de 2 horas para realizar descargas del filtrado.

#### 4.2.7.2 Lavado por agitación

Para el lavado de los lodos filtrados se preparó una solución de pH 12 con agua y cal; se trabajó con una relación de solución de lavado de 2 a 1, (específicamente 2 m<sup>3</sup> de solución de lavado por cada tonelada de lodo filtrado). El lavado se efectuó por agitación durante una hora a 250 rpm.

Realizado el lavado, se dejó clarificar el sistema y se extrajo la mayor cantidad de solución, procediéndose a filtrar la pulpa con vacío. La filtración del lavado se realizó a las mismas condiciones de la prueba de filtración descrita en 4.2.7.1.

#### 4.2.7.3 Neutralización de la solución de lavado

La solución de lavado se transfirió a un tanque de almacenamiento donde el nivel de la columna de solución no rebasara 40 cm y se procedió de la misma forma que se describió en la neutralización de soluciones industriales a escala real de la Mina Trompeteros.

A continuación en la tabla 7 se enumeran las pruebas realizadas y se resumen las condiciones correspondientes a cada una de ellas.

Prueba #	Condiciones de las pruebas
1	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> - relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 1.0
2	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> - relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
3	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> - relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 3.0
4	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> - relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 4.0
5	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 10 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
6	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 20 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
7	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 40 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
8	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 60 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
9	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 100 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
10	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 500 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
11	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 700 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0
12	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 20 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0 a 10°C
13	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 40 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0 a 10°C
14	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 60 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0 a 10°C
15	Neutralización de soluciones sintéticas de CN <sup>-</sup> catalizada con 100 mg/l de Cu <sup>+2</sup> y una relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup> = 2.0 a 10°C

16	Neutralización del cianuro libre presente en una solución industrial utilizando una relación $H_2O_2/CN^- = 2.0$ a nivel de laboratorio.
17	Neutralización del $CN^-$ presente en una solución de descarte de la mina La Bodega utilizando una relación $H_2O_2/CN^- = 1.2$ a nivel de laboratorio.
18	Neutralización del $CN^-$ presente en una solución de descarte de la mina La Bodega utilizando una relación $H_2O_2/CN^- = 2.0$ a nivel de laboratorio.
19	Neutralización del $CN^-$ presente en una solución de descarte de la mina Trompeteros, utilizando una relación $H_2O_2/CN^- = 1.2$ (prueba a escala industrial)
20	Determinación del % de humedad por secado de las muestras de las arenas de cianuración de tipo 1 y 2 en un horno a $105^\circ C$ durante 24 horas.
21	Determinación del cianuro soluble y total por destilación, pH y % de humedad de las muestras tipo 1 y 2.
22	Determinación del % de humedad para las muestras tipo 1 y 2 sometidas a filtrado al vacío en un horno a $105^\circ C$ durante 24 horas.
23	Lavado por agitación y filtrado al vacío de las muestras de arenas de cianuración de tipo 1 y 2 y determinación de la concentración de cianuro soluble y total por destilación de la muestra.

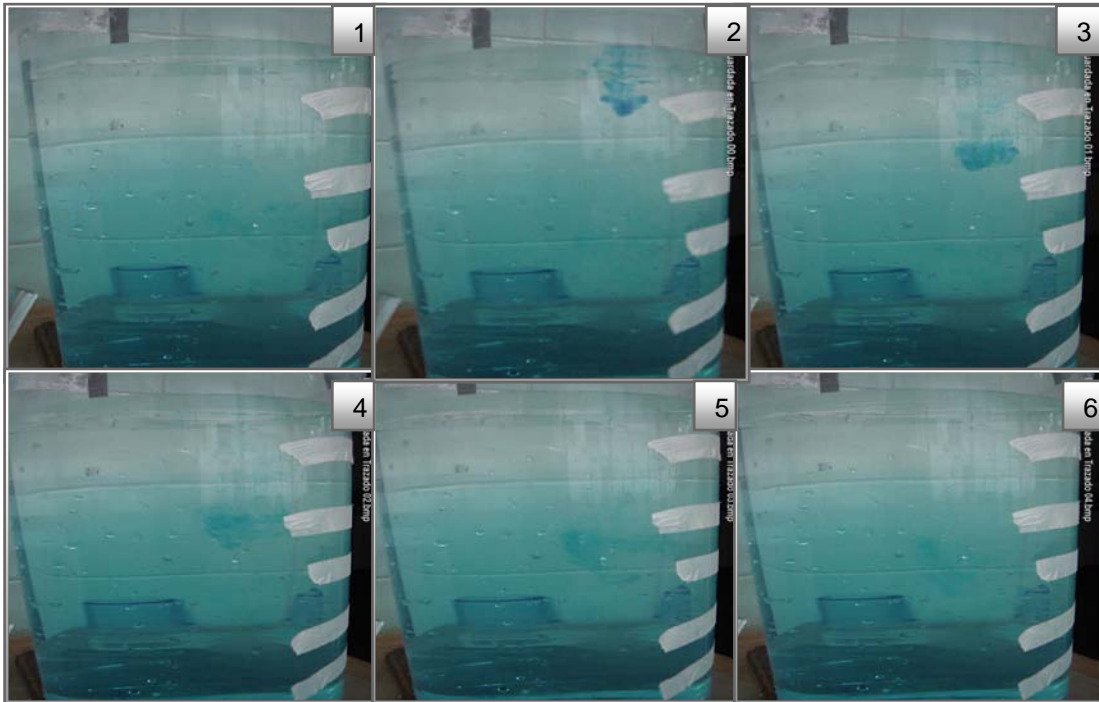
**Tabla 7: Resumen de las condiciones en que se realizaron cada una de las pruebas**

## 5 ANALISIS Y REPORTE DE RESULTADOS

### 5.1 NEUTRALIZACIÓN DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS CIANURADOS.

#### 5.1.1 Pruebas de difusibilidad del peróxido de hidrógeno.

La siguiente figura muestra la secuencia del trazado del peróxido en la solución sintética de cianuro realizado para establecer las necesidades de agitación.



**Figura 8: Secuencia de trazado del peróxido de hidrógeno en solución de cianuro.**

Las imágenes dejan ver la excelente disolución del peróxido de hidrógeno en la solución, que toma un color celeste casi homogéneo en tan solo 6 segundos. Cuando se produce la distribución del peróxido de hidrógeno (diseminación del color azul) se observa que la tonalidad azul es más fuerte en el fondo del recipiente. Este efecto es generado porque el peróxido posee una densidad mayor a la de la solución de cianuro, lo que indica que se produce una diferencia de concentración con respecto a la altura del recipiente, pero como no es un efecto muy marcado, no se requiere de agitación para homogenizar la solución, y la reacción de neutralización tendrá lugar siempre y cuando la altura no sobrepase niveles demasiado grandes comparados con los 30 cm del recipiente utilizado para la prueba.

### 5.1.2 Influencia de la cantidad relativa de agente neutralizante

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de neutralización de soluciones sintéticas de cianuro de sodio utilizando diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno. En las tablas de resultados se registraron los valores de pH y de concentración de cianuro libre con respecto al tiempo medido en horas.

Tiempo (horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)
0.00	12	2771,6
0.08	12	2766,4
0.25	11,75	2360,8
0.50	11,5	2324,4
1.00	11,3	2236
2.05	11,1	1960,4
2.68	11	1846
4.10	10,95	1669,2
5.00	10,75	1580,8
6.00	10,75	1528,8
7.00	10,6	1508
8.00	10,5	1435,2
10.63	10,5	1367,6
14.63	10,5	1253,2
22.55	10,5	1180,4

Tabla 8: Neutralización de la solución sintética de cianuro; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> = 1.0 – Prueba # 1

Tiempo (horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)
0.00	12	2828,8
0.08	10,5	1872
0.27	10	754
0.50	9,75	379,6
1.00	9,5	41,6
2.00	9,3	16,12
3.00	9,25	7,28
4.00	9,25	5,72
5.00	9,2	4,16
6.00	9,2	3,12
7.00	9,2	3,12
10.33	9,2	3,12
14.33	9,2	3,016
22.35	9,2	3,016

Tabla 10: Neutralización de la solución sintética de cianuro; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> = 3.0 – Prueba # 3

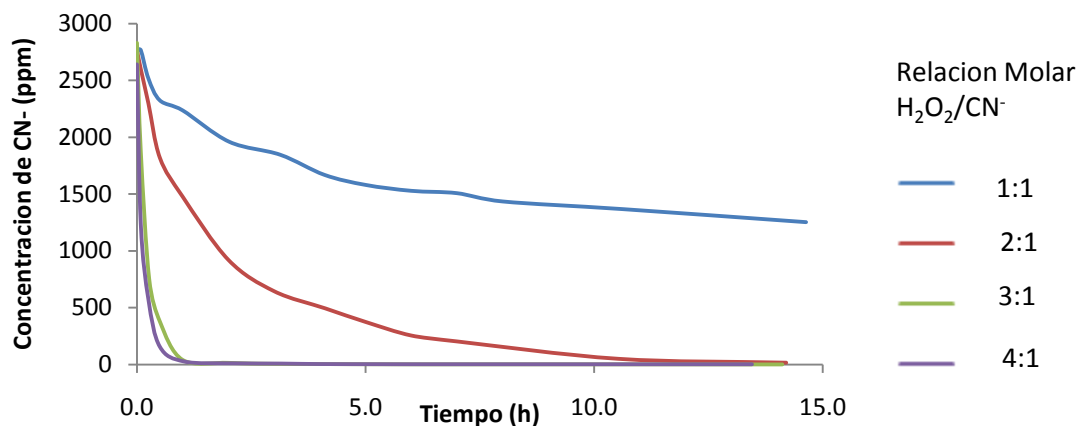
Tiempo (horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)
0.00	12	2766,4
0.08	11,5	2600
0.25	10,5	2298,4
0.50	10,5	1820
1.00	10,35	1476,8
2.00	10,25	920,4
3.00	10,2	644,8
4.12	10,1	494
5.00	10	374,4
6.00	10	254,8
7.00	9,75	202,8
10.53	9,65	49,608
14.20	9,5	15,704
22.28	9,25	5,096

Tabla 9: Neutralización de la solución sintética de cianuro; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> = 2.0 – Prueba # 2

Tiempo (horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)
0.00	12	2641,6
0.08	10	1232,4
0.25	9,75	572
0.50	9,6	156
1.03	9,5	26
2.12	9,3	10,4
3.17	9,25	7,8
4.00	9,25	3,64
5.33	9,23	2,392
6.00	9,2	1,872
13.45	9,2	1,56
19.72	9,2	1,56

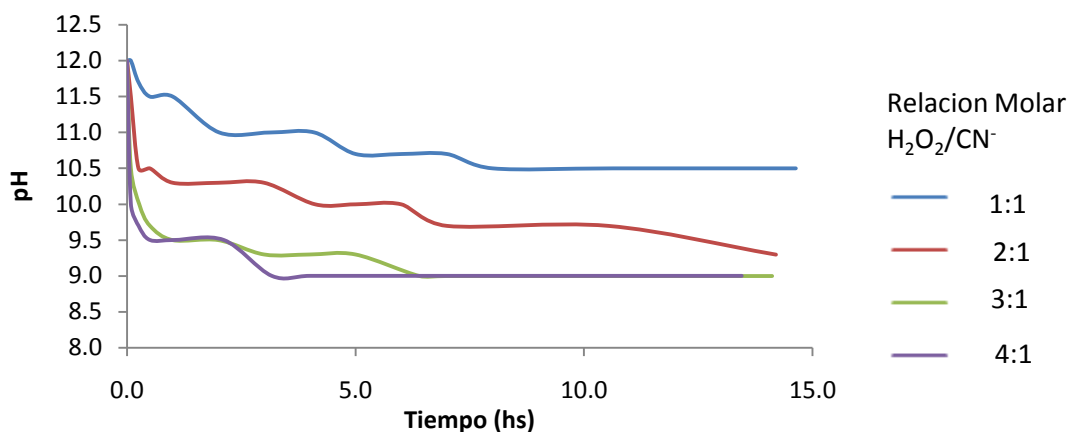
Tabla 11: Neutralización de la solución sintética de cianuro; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> = 4.0 – Prueba # 4

Con base en las tablas anteriores, se construyeron las curvas de concentración de cianuro libre con respecto al tiempo de reacción, y también se construyó una curva que muestra el comportamiento del pH con respecto al tiempo.



**Figura 9: Variación de la concentración de CN<sup>-</sup> en soluciones sintéticas con diferentes cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Según las experiencias realizadas y las curvas sobre la neutralización del CN<sup>-</sup> mostradas en la Figura 9, se determinó que una cantidad de peróxido igual a 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la neutralización, brinda un tiempo de neutralización relativamente bajo y un consumo manejable de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si se compara con las relaciones de 3 y 4 veces la cantidad estequiométrica requerida.



**Figura 10: Variación del pH con el tiempo de reacción en la neutralización de CN<sup>-</sup> en soluciones sintéticas.**

La Figura 10 muestra el comportamiento del pH con respecto al tiempo de neutralización y se puede observar que a concentraciones de peróxido igual o mayor a 2 veces la relación estequiométrica, el pH tiende a bajar con el tiempo

hasta valores cercanos a 9; por lo tanto, un exceso exagerado de peróxido podría liberar cantidades importantes de HCN.

Las relaciones superiores a 2 veces la cantidad estequiométrica pueden resultar más rápidas pero representan 2 aspectos negativos para la neutralización: el primero, es el excesivo consumo de peróxido que eleva el costo de la neutralización. El segundo aspecto es que las adiciones superiores a 2 veces la relación estequiométrica disminuyen el pH a valores inferiores a 10, haciendo que más del 10% del cianuro libre se transforme en ácido cianhídrico, el cual es un gas letal que puede causar accidentes por envenenamiento. Aunque en las pruebas realizadas con 2 veces la relación estequiométrica de peróxido, el pH disminuyó a valores inferiores a 10 (hasta 9.25), esto ocurrió cuando ya se había neutralizado el 90% del CN<sup>-</sup> presente.

### 5.1.3 Efectos adicionales observados durante la neutralización.

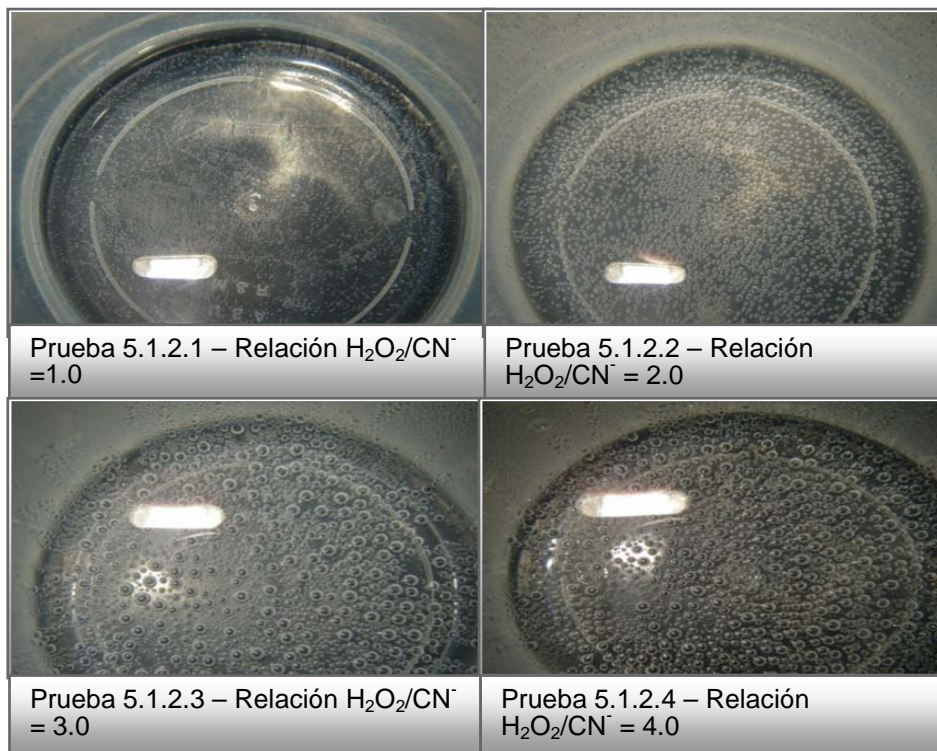
En el proceso de neutralización de soluciones sintéticas de cianuro con peróxido de hidrógeno, se observó la formación de burbujas en el fondo de los recipientes de las cuatro pruebas, como se observa en la Figura 11. Estas burbujas, son producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno que está expresada por la siguiente reacción química:



La mayor densidad de burbujas se observó en los recipientes que contenían una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más elevada, lo cual quiere decir que en el proceso de neutralización la proporción de exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se adicione para mejorar la cinética de la reacción puede convertirse en oxígeno y agua, siendo necesario dosificarlo para prevenir una pérdida de reactivo.

Según muestran las imágenes de la Figura 11, la nucleación de oxígeno se lleva cabo en las paredes y en el fondo del recipiente, lo cual quiere decir que la descomposición del peróxido tiene preferencia en las zonas donde se minimiza la energía necesaria para la nucleación del O<sub>2</sub>. Por tanto, los recipientes donde se realicen las neutralizaciones deben tener la menor área interior. Durante la experimentación se observó que el movimiento de la solución promueve la generación y liberación de O<sub>2</sub>, haciendo que la reacción de la ecuación 18 se lleve a cabo con mayor velocidad. Según lo anterior, la agitación resulta ser contraproducente pues favorece la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta que para lograr la neutralización del cianuro es importante disponer de altas concentraciones de oxígeno en solución, se observó que es importante minimizar la descomposición acelerada del peróxido, para lo cual la solución debe estar en contacto con el menor área posible y sin movimiento durante la neutralización.



**Figura 11: Liberación de oxígeno en las pruebas de neutralización realizadas en soluciones sintéticas de cianuro.**

El comportamiento químico del peróxido de hidrógeno en soluciones que contienen  $CN^-$  está determinado por las reacciones (ecuación 16) y (ecuación 18). La ecuación 16 expresa la interacción del peróxido de hidrógeno con el cianuro libre para producir cianato y agua, mientras la ecuación 18 expresa la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Esta última reacción no es deseable en el proceso de neutralización ya que disminuye el rendimiento de la ecuación 16, y es por esto que una cantidad igual a la relación estequiométrica no logra neutralizar la totalidad del  $CN^-$  presente.

Por esta razón, debe existir una cantidad de  $H_2O_2$  en exceso para garantizar la neutralización total o mayor al 90% del cianuro presente en la solución y además que el proceso se lleve a cabo en un rango de tiempo adecuado.

#### **5.1.4 Evaluación de la capacidad catalizadora de los iones cobre ( $Cu^{+2}$ ).**

La capacidad catalizadora de los iones  $Cu^{+2}$  se evaluó monitoreando el pH y la concentración de cianuro libre de siete pruebas con diferente contenido de cobre disuelto. Además de los parámetros monitoreados, también se hizo seguimiento de la temperatura de las tres últimas pruebas. A continuación se presentan en tablas los resultados de dichas pruebas, además de las curvas cinéticas de concentración de cianuro libre, comportamiento de pH y temperatura.

Tiempo (Horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>
0.00	11.5	2730	0
0.08	10.4	1684.8	38.29
0.25	10.4	1643.2	39.81
0.50	10.6	889.2	67.43
1.00	10.6	504.4	81.52
1.50	10.6	218.4	92.00
2.00	11.0	102.4	96.25
5.00	10.7	9.152	99.67
7.88	10.4	4.16	99.85
8.53	10.4	1.456	99.95
12.47	10.4	1.248	99.95

Tabla 12: Resultados prueba # 5 – Neutralización catalizada con 10 mg/l Cu<sup>+2</sup> a

Tiempo (Horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>
0.00	11.6	2636.4	0
0.08	10.2	1913.6	27.42
0.25	10.5	1404	46.75
0.50	10.6	1050.4	60.16
1.00	10.7	483.6	81.66
1.50	10.7	192.4	92.70
4.67	10.5	10.4	99.61
7.52	10.4	4.16	99.84
8.32	10.3	0.832	99.97
12.08	10.2	0.624	99.98

Tabla 13: Resultados prueba # 6 – Neutralización catalizada con 20 mg/l Cu<sup>+2</sup>

Tiempo (Horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>
0.00	11.5	2600	0
0.08	10.3	2002	23.00
0.25	10.5	1456	44.00
0.50	10.6	1003.6	61.40
1.00	10.8	208	92.00
4.22	10.8	10.4	99.60
7.05	10.6	3.3	99.87
8.13	10.5	1.7	99.94
11.68	10.3	0.6	99.98

Tabla 14: Resultados prueba # 7 – Neutralización catalizada con 40 mg/l Cu<sup>+2</sup>

Tiempo (Horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>
0.00	11.5	2600	0
0.08	10.4	1757.6	32.40
0.27	10.5	1289.6	50.40
0.50	10.6	821.6	68.40
1.00	11.0	114.4	95.60
3.65	11.1	10.4	99.60
6.48	11.0	6.2	99.76
7.78	10.8	2.1	99.92
11.20	10.8	0.6	99.98

Tabla 15: Resultados prueba # 8 – Neutralización catalizada con 60 mg/l Cu<sup>+2</sup>

En los resultados de las pruebas 9, 10 y 11 (tablas 16, 17 y 18), se observa el monitoreo de la temperatura de la solución, pues la reacción del peróxido de hidrógeno con los complejos de cianuro-cobre resulta ser exotérmica y el aumento de temperatura tiene relación con la concentración de cobre que posea la solución.

Tiempo	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>	Temperatura °C
0.00	11.7	3224	0.00	23.3
0.08	10.7	3125.2	3.06	23.5
0.25	10.5	2033.2	36.94	26.1
0.60	10.6	483.6	85.00	29.6
0.93	11.1	10.4	99.68	32.7
2.97	11.5	1.7	99.95	25.4
5.47	10.8	1.5	99.95	20.9

Tabla 16: Resultados prueba # 9 – Neutralización catalizada con 100 mg/l Cu<sup>+2</sup>.

Tiempo	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>	Temperatura °C
0.00	11.6	2771.6	0.00	22.4
0.13	10.6	1804.4	34.90	26.1
0.25	10.9	114.4	95.87	30
0.47	11.8	26.0	99.06	32.05
1.58	12	2.1	99.92	28.1
4.08	12	1.9	99.93	23

Tabla 17: Resultados prueba # 10 Neutralización catalizada con 500 mg/l Cu<sup>+2</sup>.

Tiempo	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de reducción de CN <sup>-</sup>	Temperatura °C
0.00	11.5	2553.2	0.00	22
0.08	10.5	1435.2	43.79	25.4
0.25	11.9	52.0	97.96	32
0.55	11.9	16.1	99.37	29.2
3.50	12	1.2	99.95	24.9

Tabla 18: Resultados prueba # 11 Neutralización catalizada con 700 mg/l Cu<sup>+2</sup>.

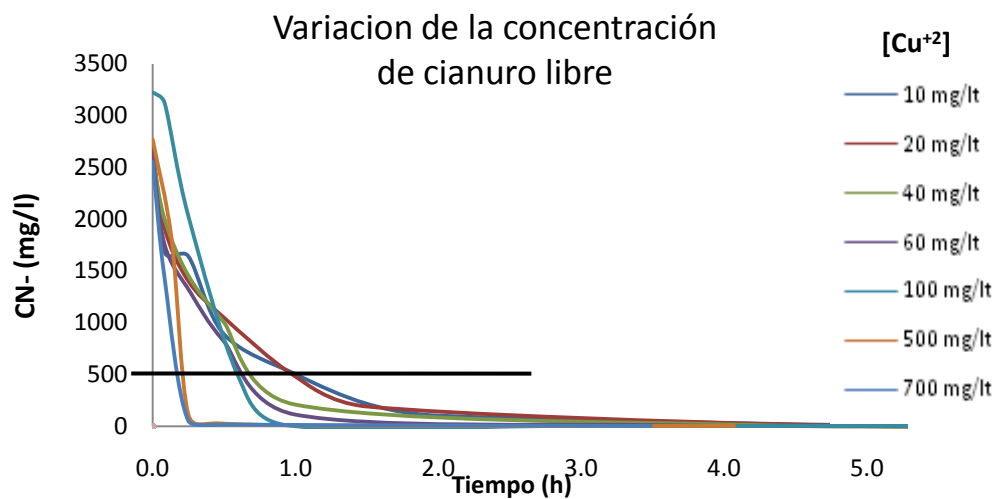
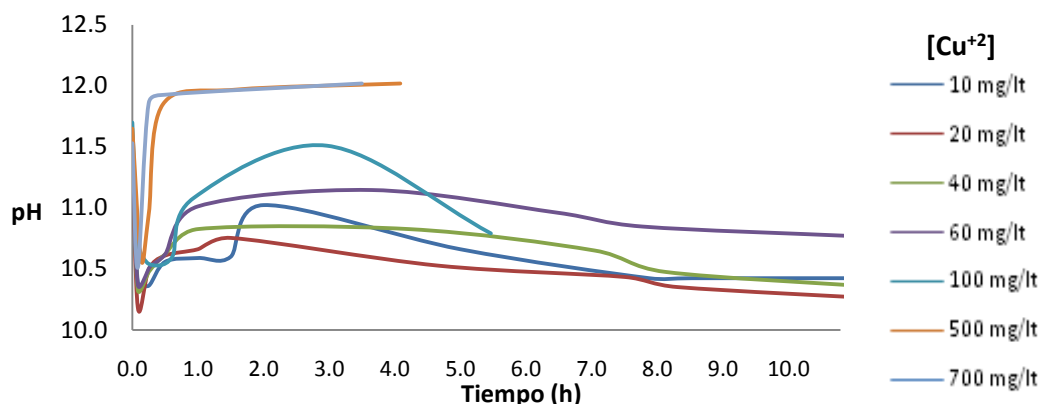


Figura 12: Variación de la concentración de cianuro libre en la solución a diferentes concentraciones de Cu<sup>+2</sup>.

De la Figura 12, se puede observar que en las reacciones catalizadas, para llegar a una concentración de cianuro libre de 500 ppm (línea negra), el tiempo necesario de neutralización es de 10 minutos, para el caso de la reacción más rápida (prueba # 11), y en 1 hora para el caso de la más lenta (prueba # 5). Por otro lado, comparando estos resultados con la prueba sin sulfato de cobre y utilizando la misma relación  $H_2O_2/CN^- = 2.0$  (ver figura 9), para llegar a una concentración de 500 ppm se requirieron aproximadamente 4 horas de reacción. Por tanto queda demostrada la acción catalizadora que representa un pequeño contenido de cobre disuelto en la solución.

El pH es un factor importante a tener en cuenta en el proceso de neutralización y según los resultados obtenidos la disminución de pH no muestra un efecto marcado cuando la reacción es catalizada con cobre. De hecho, este valor aumenta con concentraciones mayores a 100 ppm de  $Cu^{++}$  en solución, como se puede observar podemos observar en la Figura 13.

Como se muestra en la Figura 13, el pH en una neutralización catalizada tiene un comportamiento particular, es decir, hay un aumento del pH seguido de una disminución de este, para el caso de las pruebas # 10 y # 11, cuando la neutralización finaliza, el pH aun no alcanza a descender a valores inferiores a 10.



**Figura 13: Variación del pH con respecto al tiempo a diferentes concentraciones de  $Cu^{+2}$**

Así mismo, observando la Figura 14, se pone en la solución de manifiesto que cuando la neutralización de cianuro ocurre en presencia de iones de cobre, se observa un notable incremento de la temperatura de la solución a medida que ocurre la reacción. Este aumento puede ser de 3 a 10° C, dependiendo de la concentración de cobre en la solución.

La velocidad de neutralización del  $CN^-$  por el peróxido de hidrógeno depende de la concentración de iones  $Cu^{+2}$  que se encuentran en la solución; una concentración elevada de  $Cu^{+2}$  se traduce en un tiempo de neutralización menor,

un incremento en la temperatura de la solución apreciable y un sostenimiento de la alcalinidad necesaria de la solución.

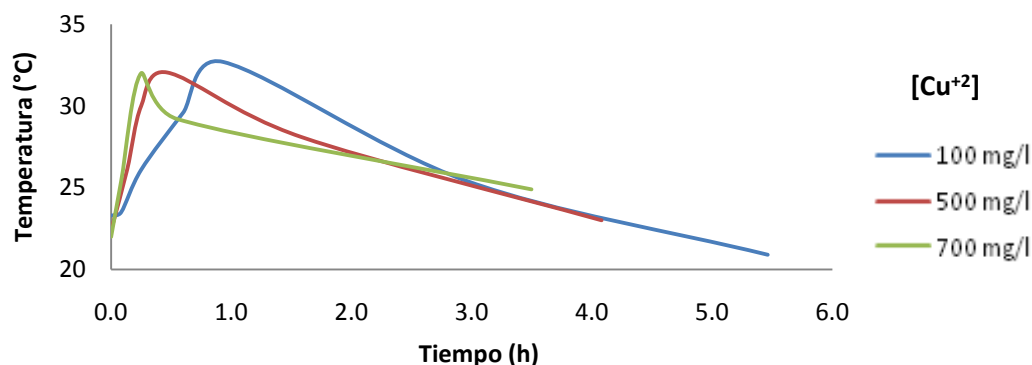


Figura 14: Variación de la temperatura con respecto al tiempo a diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{+2}$

**5.1.4.1 Remoción de cobre y subproductos de la neutralización.** El proceso de neutralización de cianuro utilizando peróxido de hidrógeno, no solo remueve el cianuro libre, sino que también neutraliza los llamados cianuros WAD que son complejos de cianuro con metales como el zinc, cobre, plata y níquel. La neutralización de estos complejos generalmente deja como productos la neutralización del cianuro y la precipitación de los metales en forma hidróxidos y además de esto la precipitación de ferrocianuros en forma de ferrocianuros de cobre.

Para el caso específico de las pruebas realizadas de neutralización de solución sintética catalizada con iones  $\text{Cu}^{+2}$  se obtuvieron valores de remoción de iones cobre de la solución. Las pruebas a las cuales se le monitoreo la concentración de cobre fueron: 5, 6, 7 y 8.

Concentración inicial de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) (ppm)	Concentración final de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) (ppm)
10	4.73
20	5.66
40	4.74
60	4.03

Tabla 19: Concentración de  $\text{Cu}^{+2}$  antes y después de la neutralización.

Según los datos mostrados en la Tabla 19, el proceso de neutralización remueve todos los iones de cobre que estén por encima de una concentración de 5 ppm, por lo cual, la remoción de los iones de cobre supera ampliamente el 80% como lo establece el artículo 72 del decreto 1594 de 1984 para las descargas de residuos líquidos<sup>50</sup>.

<sup>50</sup> República De Colombia, Ministerio de Agricultura; DECRETO 1594 DEL 26 DE JUNIO DE 1984, Capítulo IV y artículo 72.

#### 5.1.4.2 Efectos observados durante la neutralización realizada a 25°C.

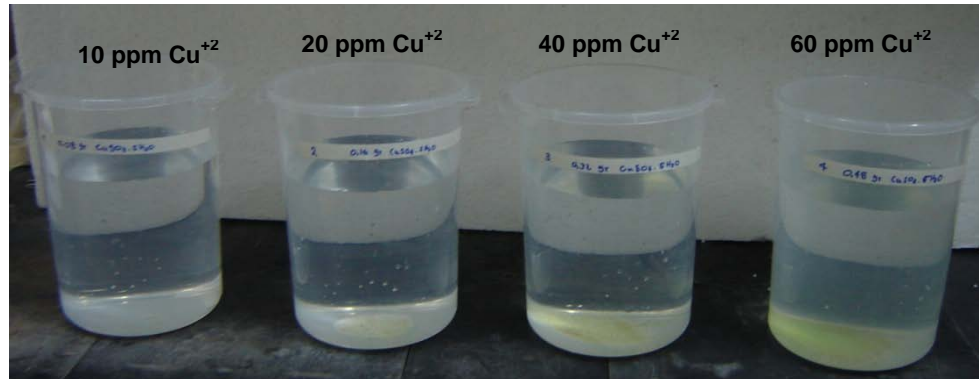


Figura 15: Celdas con solución sintética de cianuro y diferentes cantidades de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

En la Figura 15 se observan las celdas con la solución sintética de cianuro libre (CN<sup>-</sup>) más la adición de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (color verde en el fondo de los recipientes), el sulfato de cobre cuando se agrega a la solución se disocia y los iones  $\text{Cu}^{+2}$  se complejan con el cianuro libre de la solución.



Figura 17: Prueba # 5 Solución sintética con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Figura 16: Prueba # 6 solución sintética con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

En la Figura 16 y Figura 17 se observa la formación de pequeñas burbujas de oxígeno en el fondo del recipiente de la prueba de neutralización en presencia de iones  $\text{Cu}^{+2}$  (prueba (5)) en cantidad mucho menor a la observada en las pruebas que se realizaron bajo las mismas condiciones pero sin iones  $\text{Cu}^{+2}$ .

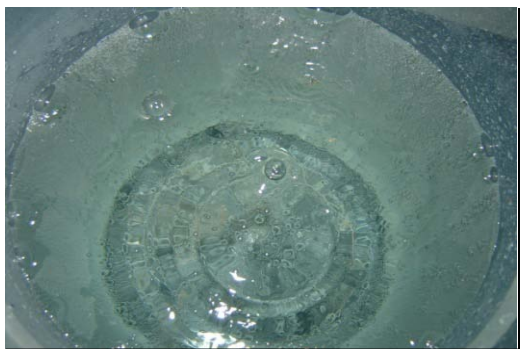


Figura 19: Prueba # (7) solución sintética con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

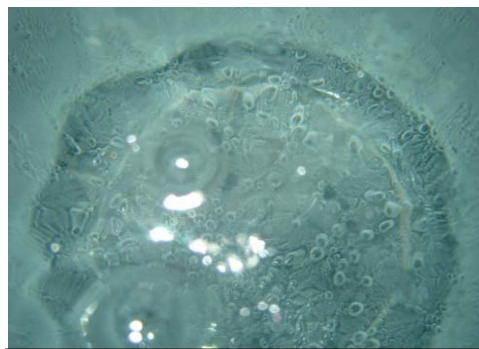


Figura 18: Prueba # (8) solución sintética con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Durante el proceso de neutralización catalizada con iones de cobre la formación de oxígeno fue insignificante, lo cual representa una baja descomposición del peróxido de hidrógeno. Ahora cuando la neutralización del cianuro libre fue superior al 90% se produjo un cambio de color en la solución de transparente (incoloro) a un color azul muy tenue como lo muestran la Figura 18 y Figura 19. El viraje de color estuvo también acompañado de una gran formación y liberación de oxígeno desde la solución.

Durante el transcurso de la prueba # (6), el comportamiento del sistema fue similar al de la prueba # (5) pero con menor formación de oxígeno durante el proceso. Cuando se obtuvieron niveles de eliminación de cianuro libre superiores al 90% se produjo un cambio de color en la solución de transparente (incoloro) a un color ámbar como lo muestra la Figura 20. El viraje de color estuvo también acompañado de una gran formación y liberación de oxígeno.

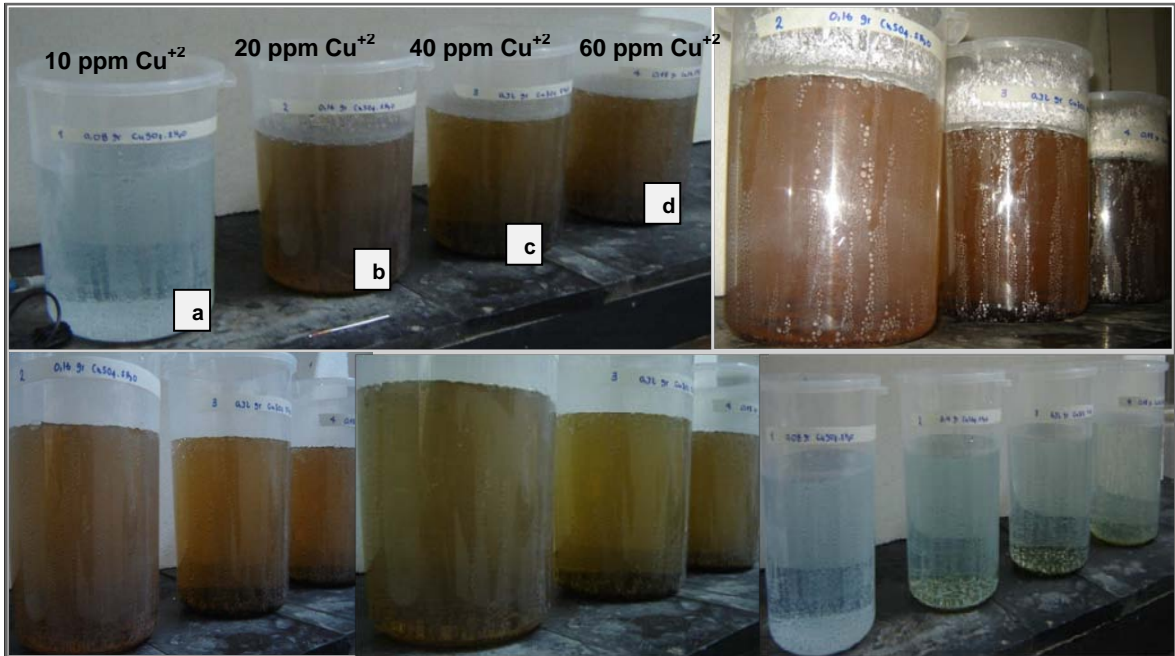


Figura 20: Viraje de color en la etapa final de las pruebas

El transcurso de las pruebas # 7, 8, 9, 10 y 11 fue similar al de la prueba # 6, se generaron los mismos efectos: el cambio de color de la solución y la liberación abrupta de oxígeno, pero en estas pruebas el color ámbar que se generó fue más fuerte si se compara con la prueba # 6. El color ámbar que se generó en las soluciones fue más intenso para las soluciones con mayor concentración de iones de cobre.

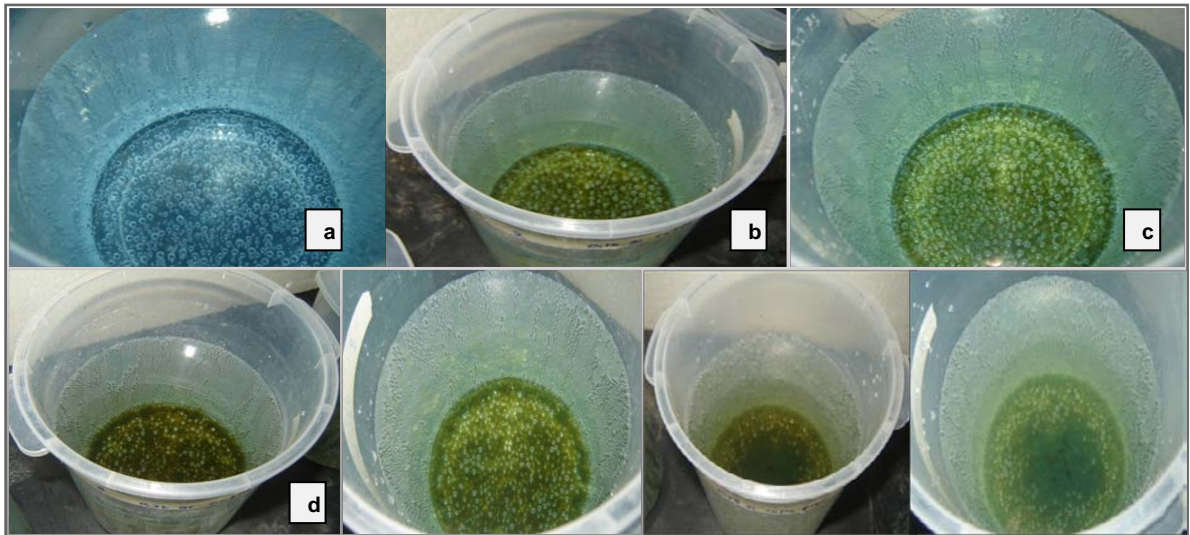
### 5.1.4.3 **Precipitación de los residuos generados en la neutralización.**

Con base en los diagramas de equilibrio y el análisis de las reacciones se considero que el color ámbar de las soluciones es causado por la generación de óxido cúprico ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) durante el proceso de neutralización. A medida que transcurrió el tiempo se observó la disminución del color ámbar de las soluciones y la formación de una capa de este óxido en el fondo de los recipientes. La precipitación del oxido cúprico se muestra en las imágenes de la Figura 21.



**Figura 21: Secuencia de la precipitación de los residuos generados en la neutralización de soluciones sintéticas de  $\text{CN}^-$  catalizada con diferentes cantidades de iones  $\text{Cu}^{+2}$ .**

El proceso de precipitación del oxido cúprico tardo entre 5 a 7 horas hasta obtener, como es muestra en la Figura 22, una solución clara de color azul tenue que indica la presencia de iones  $\text{Cu}^{+2}$ . A medida que el oxido precipitaba y la solución se aclaraba, el precipitado en el fondo (oxido cúprico) comenzó a cambiar a color verde. Este cambio de color se debe a la oxidación del  $\text{Cu}^{+1}$  del oxido cúprico a  $\text{Cu}^{+2}$  del hidróxido de cobre.



**Figura 22: Apariencia final de los productos de la neutralización de cianuro con diferentes cantidades de iones  $\text{Cu}^{+2}$ .**

### **5.1.5 Influencia de la temperatura ambiente sobre la neutralización catalizada**

El comportamiento descrito y efectos generados en las neutralizaciones realizadas a  $25^{\circ}\text{C}$  también se cumplen en el proceso de neutralización a  $10^{\circ}\text{C}$ , es decir, la formación de óxido cúprico e hidróxido de cobre se presentó en ambas condiciones de neutralización. La Figura 23 muestra la formación de óxido cúprico y la liberación de oxígeno para soluciones con diferentes concentraciones de cobre disueltos.



**Figura 23: Secuencia de liberación de oxígeno y formación de óxido cúprico durante la neutralización catalizada con  $\text{Cu}^{+2}$  de una solución sintética de cianuro a  $10^{\circ}\text{C}$ .**

A continuación se exponen las tablas de resultados y curvas de la concentración de cianuro libre Vs el tiempo de reacción, comportamiento del pH y variación de la temperatura de las pruebas a  $10^{\circ}\text{C}$  con distintas cantidades de  $\text{Cu}^{+2}$  disueltos.

Tiempo (Horas)	pH	[CN-] (ppm)	% de Reducción de CN <sup>-</sup>	Temp. (°C)
0.00	11.6	3442	0	10
0.08	10.5	3063	11.03	11.3
0.17	10.4	2844	17.37	12
1.18	10.5	1180	65.71	14.3
2.50	10.5	359	89.58	15.1
3.50	10.5	83	97.58	15.9
5.00	10.6	16	99.55	14.2

**Tabla 20: Resultados prueba # 12 – Neutralización catalizada con 20 mg/l Cu<sup>+2</sup> a 10°C.**

Tiempo (Horas)	pH	[CN-] (ppm)	% de Reducción de CN <sup>-</sup>	Temp (°C)
0.00	11.6	3333	0	10
0.08	10.4	3224	3.28	10.8
0.25	10.4	2668	19.97	11.4
0.50	10.5	2257	32.29	12.4
1.15	10.5	1035	68.95	13.7
2.13	10.5	208	93.76	14.2
2.35	10.6	46.8	98.60	15.9
2.70	10.6	16	99.53	17.3

**Tabla 21: Resultados prueba # 13 – Neutralización catalizada con 40 mg/l Cu<sup>+2</sup> a 10°C.**

Tiempo (horas)	pH	[CN-] (ppm)	% de Reducción de CN <sup>-</sup>	Temperatura (°C)
0.00	11.6	3354	0	10
0.08	10.5	2964	11.63	10.4
0.25	10.4	2740	18.29	11.1
0.53	10.5	1981	40.93	12.1
1.23	10.6	790.4	76.43	13.6
1.45	10.6	509	84.81	14.3
1.98	10.6	16	99.53	14.9

**Tabla 22: Resultados prueba # 14 – Neutralización catalizada con 60 mg/l Cu<sup>+2</sup> a 10°C.**

Tiempo (horas)	pH	[CN-] (ppm)	% de Reducción de CN <sup>-</sup>	Temperatura (°C)
0.00	11.6	3271	0	10
0.28	10.4	2428	25.76	11.4
0.58	10.5	1856	43.24	12.1
0.98	10.5	962	70.59	13.5
1.67	10.7	260	92.05	14.7
2.17	10.7	11	99.68	14.8

**Tabla 23: Resultados prueba # 15 – Neutralización catalizada con 100 mg/l Cu<sup>++</sup> a 10°C.**

Las neutralizaciones realizadas a 10°C mostraron una cinética de reacción más lenta que la observada en las neutralizaciones hechas a 25°C. En las curvas de la Figura 24, se observa que la concentración de cianuro libre decrece con una pendiente menos negativa que la mostrada en la Figura 12 y como resultado se necesitaran mayores tiempos de reacción.

El pH presentó un comportamiento diferente en las pruebas realizadas a 10°C, pues no se observaron los incrementos de pH que se generaron en las pruebas realizadas a 25°C (ver Figura 25). El control del pH es un factor importante a tener en cuenta por la posible formación de ácido cianhídrico cuando este disminuye, pero para el caso de las neutralizaciones realizadas tanto a 10°C como a 25°C el pH no descendió a valores inferiores a 10, lo cual minimiza cualquier riesgo de formación de este ácido.

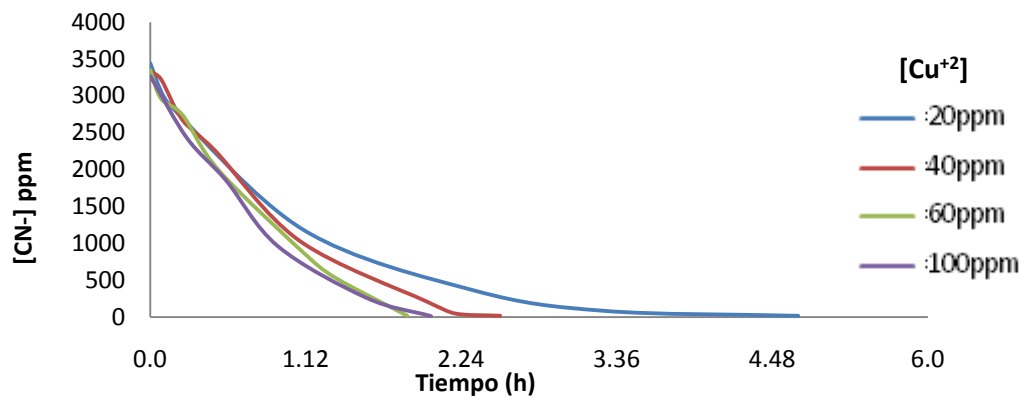


Figura 24: Variación de la concentración de cianuro libre a 10°C y a diferentes concentraciones de Cu<sup>2+</sup>

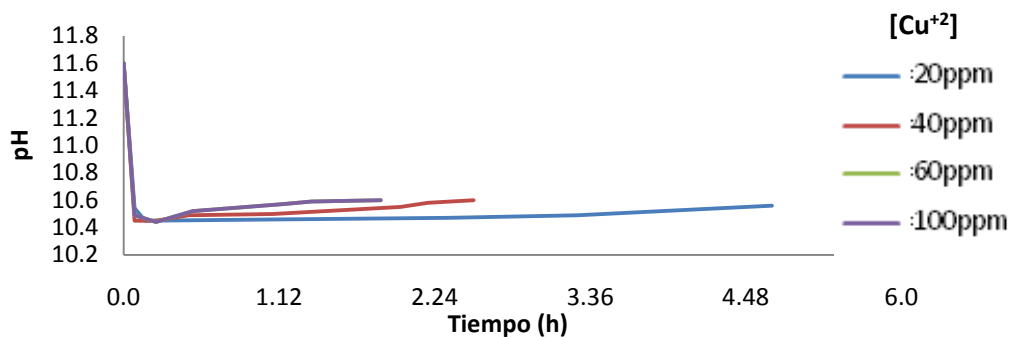


Figura 25: Variación del pH con respecto al tiempo a 10°C y a diferentes concentraciones de Cu<sup>2+</sup>.

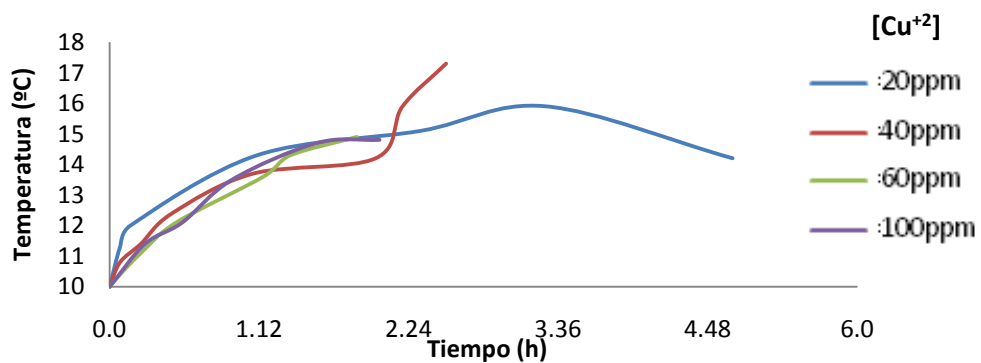
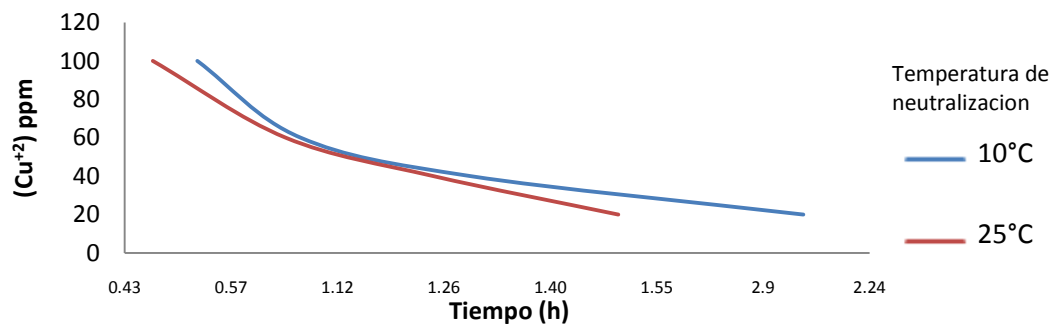


Figura 26: Variación de la temperatura con el tiempo, a 10°C y a diferentes concentraciones de Cu<sup>2+</sup>.

Por otra parte, la Figura 26 muestra que la variación de la temperatura con el tiempo es bastante positiva, pues al ser la reacción exotérmica, minimiza de

algún modo la diferencia de velocidad de reacción observada entre las pruebas a 10 y 25°C

La Figura 27 muestra cómo la concentración de los iones cobre puede acelerar la reacción de neutralización cuando se parte desde una concentración de cianuro libre de 1500 ppm. Esto tomando como punto de referencia  $[CN^-] = 100$  ppm que es una concentración que se puede determinar por titulación con  $AgNO_3$  sin producirse mayor error en la determinación.



**Figura 27: Relación entre el tiempo de neutralización y la cantidad de cobre disuelto, a 10 y a 25°C.**

Los datos para la construcción de la Figura 27 están basados en los resultados de las neutralizaciones catalizadas, y muestra que efectivamente la temperatura de la solución influye en la cinética de la reacción catalizada, se observa en dicha figura, que la pendiente de la curva correspondiente a 10°C es menos empinada, y que para alcanzar la concentración de 100ppm, se necesita de unos 20 minutos mas de reacción que la neutralización realizada a 25°C.

#### **5.1.5.1 Análisis teórico del proceso de neutralización de cianuro libre (CN<sup>-</sup>) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando es catalizado por iones Cu<sup>+2</sup>.**

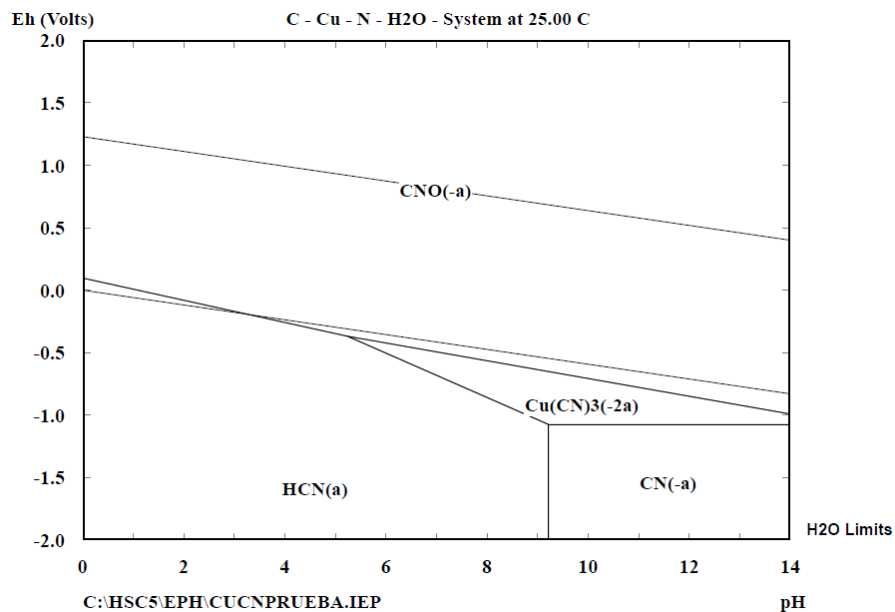
Como se explicó con anterioridad, el proceso de neutralización de cianuro libre con peróxido de hidrógeno resulta ser más eficiente cuando se cataliza la reacción adicionando iones  $Cu^{+2}$ , que cuando se realiza la neutralización de manera convencional. La presencia de estos iones disminuye considerablemente el tiempo de reacción y también inhibe parcialmente la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Todo el beneficio que proporciona la presencia de estos iones de cobre en el proceso de neutralización, está ligada a un comportamiento químico muy complejo, en donde variables como el pH, la temperatura de la solución durante el proceso y la misma descomposición del peróxido de hidrógeno influyen de una u otra manera en la velocidad de reacción.

Los iones de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) pueden catalizar dos etapas distintas en el proceso de neutralización<sup>51</sup>: La primera tiene lugar en el inicio del proceso y consiste en la reacción de neutralización de cianuro libre con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la segunda tiene lugar al final del proceso cuando ya se ha neutralizado la mayor parte del  $\text{CN}^-$  y consiste en la reacción directa del peróxido de hidrógeno con los iones ( $\text{Cu}^{+2}$ ) acelerando la descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación y precipitación de hidróxido de cobre.



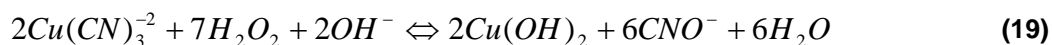
**Figura 28: ciclo de la reacción catalítica del cobre en el proceso de neutralización de cianuro con peróxido de hidrógeno**



**Figura 29: Diagrama Eh – pH para el sistema de CN, Cu y H<sub>2</sub>O – especies de cianuro.**

<sup>51</sup> Los análisis aquí expuestos acerca de la química del cobre como catalizador, son análisis de las observaciones de las experiencias realizadas y de la poca bibliografía encontrada sobre este tema.

La primera fase especifica el proceso de neutralización de cianuro libre con  $H_2O_2$  en donde los iones de  $Cu^{+2}$  se acomplejan con el cianuro libre ( $CN^-$ ) y forman el complejo  $Cu(CN)_3^{-2}$  que tiene una mayor velocidad de reacción con el peróxido de hidrógeno que la que tiene el cianuro libre. La reacción global entre el complejo cianuro-cobre con el peróxido de hidrógeno se expresa con la siguiente ecuación:



El proceso de neutralización catalizado ocurre como lo describe la ecuación 19 y como lo corrobora el diagrama de Pourbaix de la Figura 29. Esta reacción consume  $OH^-$  y es por esto que al inicio y durante parte del proceso el pH desciende, pero como el hidróxido es una fase inestable, se disocia y se liberan  $OH^-$  como lo muestra la ecuación 20; el cobre se acompleja nuevamente con cianuro libre, y el incremento gradual del pH en la mitad del proceso de neutralización, se explica porque por cada dos hidróxidos formados y que según la Ecuación 19 consumen 2 hidroxilos, se producen 4 hidroxilos al disociarse el hidróxido de cobre.



El proceso químico de neutralización de cianuro libre catalizado por iones  $Cu^{+2}$  se puede explicarse como un sistema dinámico en el cual el  $Cu^{+2}$  cumple un ciclo de acomplejamiento y reacción con el peróxido de hidrógeno hasta que se elimina la gran mayoría del cianuro libre. (Ver Figura 28).

La segunda etapa del proceso en donde intervienen los iones  $Cu^{+2}$  está definida por un proceso simultáneo de descomposición catalizada del peróxido de hidrógeno y una reacción redox en donde los iones  $Cu^{+2}$  se reducen a  $Cu^{+1}$  como ( $Cu_2O$ ).

Cuando finaliza la reacción que genera el óxido cúprico ( $Cu_2O$ ) se detiene la nucleación y liberación de oxígeno y se da paso a la ecuación 21. Esta reacción expresa la formación del hidróxido de cobre  $Cu(OH)_2$  a partir del peróxido de hidrógeno, óxido cúprico y agua. En el diagrama de Pourbaix de la Figura 30 se observa que a mayor potencial de oxígeno, se hace estable la formación de hidróxido de cobre.



Una parte del óxido cúprico puede que se oxide a óxido cuproso, ya que la zona de estabilidad de este compuesto es prácticamente la misma que la del

---

<sup>52</sup> Solá De Los Santos, Jaime; Descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno; Enseñanza De La Física Y La Química Educación Secundaria Grupo Heureka; I.E.S. Lope de Vega. Madrid

hidróxido de cobre y cuando se da esta preferencia, desplaza la formación de hidróxido.

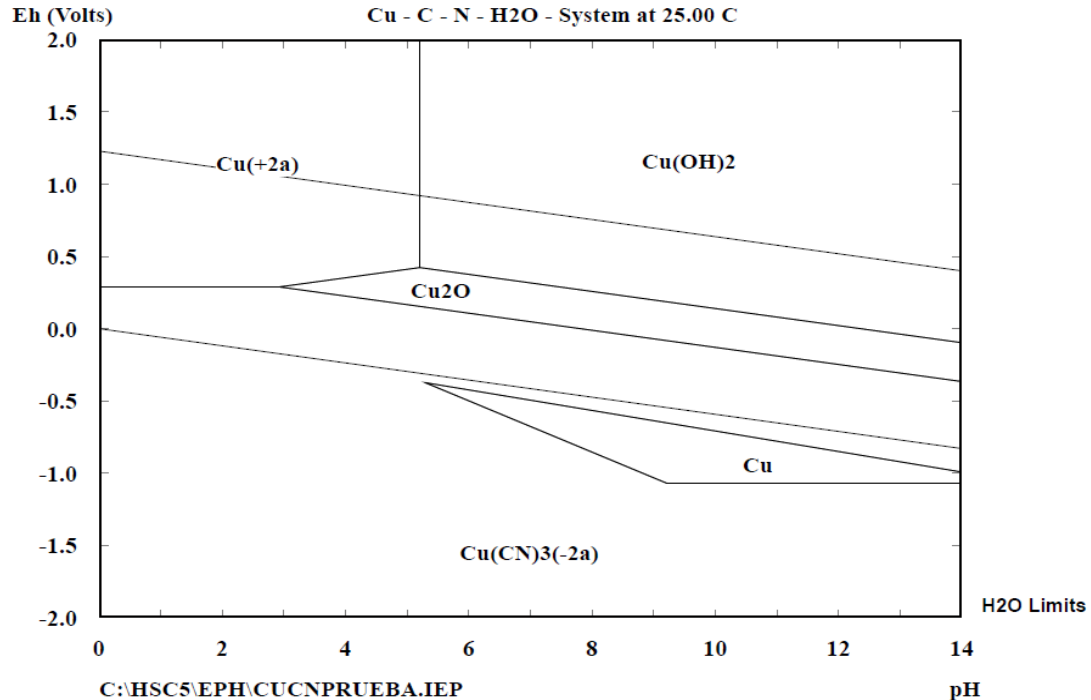


Figura 30: Diagrama Eh – pH para el sistema de CN, Cu y H<sub>2</sub>O – especies de cobre.

Según la descripción del comportamiento químico de la neutralización catalizada de cianuro libre con peróxido de hidrógeno se determinó que la eficiencia del proceso se incrementa considerablemente cuando se agregan los iones  $\text{Cu}^{+2}$  y esto hace innecesario la adición de excesos de peróxido de hidrógeno elevados. Por lo tanto, un exceso igual a 0.2 veces la relación estequiométrica necesaria será suficiente para obtener buenos resultados de neutralización sin desperdicio de reactivo.

### 5.1.6 Cinética del proceso neutralización de cianuro en soluciones industriales y el efecto sobre la remoción de metales pesados.

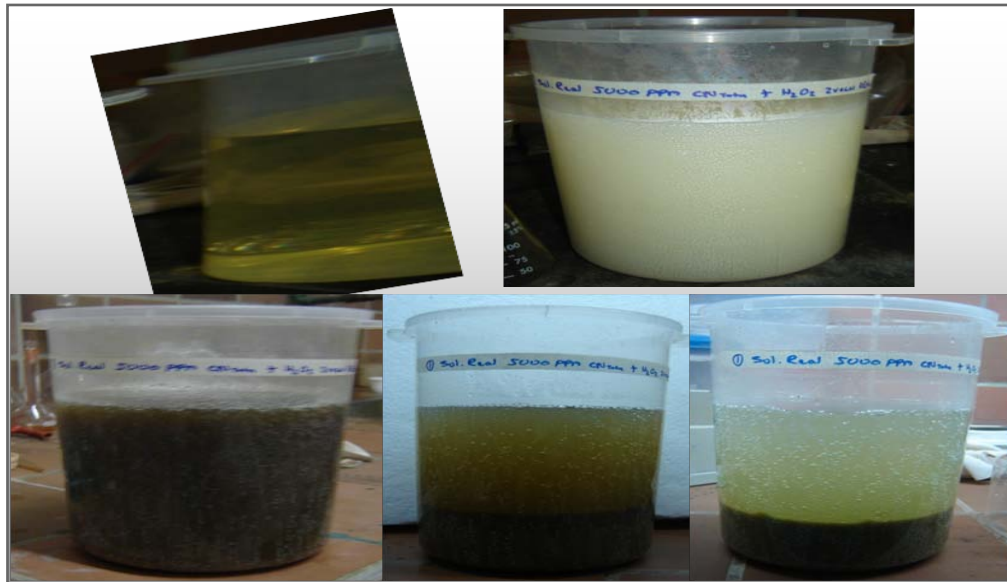
#### 5.1.6.1 Resultados de la neutralización de mezcla de soluciones industriales.

**Efectos observados durante la neutralización.** En la Figura 31-a se muestra la solución industrial de trabajo antes de iniciar el proceso de neutralización. El contenido de cobre disuelto medido por absorción atómica es de 428 ppm, suficiente para catalizar la reacción. Después de 12 minutos después de agregarse el peróxido, la solución se tornó blanca, como se

puede ver en la Figura 31-b, lo cual indica la precipitación de zinc en forma de  $Zn(OH)_2$ , esto se corrobora mediante el diagrama de Pourbaix de la Figura 32, en el cual al aumentar el potencial de oxígeno, el hidróxido de zinc se vuelve mas estable.

En la Figura 31-c se observa un cambio de color brusco de blanco a color ámbar luego de 27 minutos de iniciada la neutralización, que indica la formación de óxidos de cobre.

Al cabo de unos 50 minutos se empiezan a precipitar los hidróxidos y óxidos, aclarando la solución (Figura 31-d), y finalmente (Figura 31-e), se clarifica totalmente la solución, haciendo posible mediante la decantación la remoción de estos hidróxidos.



**Figura 31: Secuencia de cambios visibles en el transcurso de la neutralización de la solución industrial - prueba # 16.**

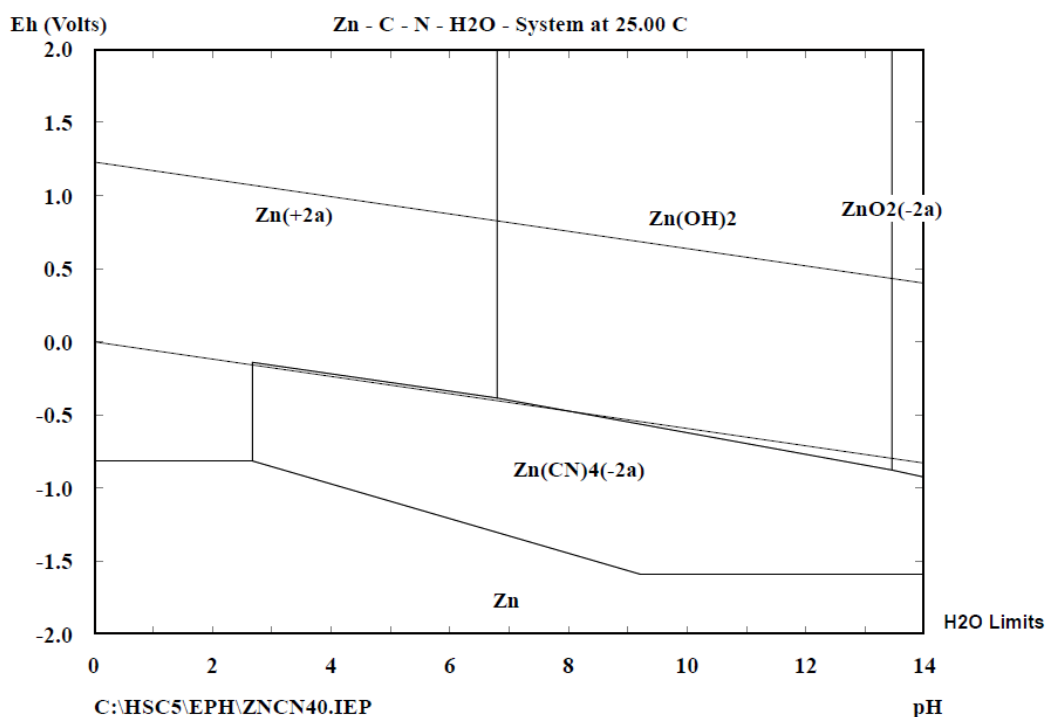


Figura 32: Diagrama Eh – pH para el sistema de CN, Zn y H<sub>2</sub>O – Especies de Zinc.

A continuación se muestran las tablas de resultados y curvas cinéticas de la neutralización de soluciones industriales a escala de laboratorio, además de su análisis.

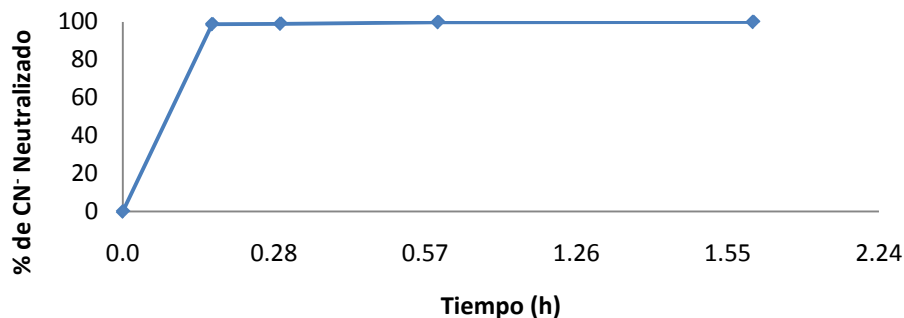
Tiempo (horas)	pH	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	% de Remoción de CN libre	Temperatura °C
0.00	11.33	2111.2	0.00	24.9
0.28	10.71	26.0	98.77	35
0.50	10.68	20.8	99.01	33.2
1.00	10.64	3.1	99.85	31.8
2.00	10.58	0.8	99.96	27.9

Tabla 24: Remoción de cianuro libre en soluciones industriales a nivel de laboratorio.

Metales	Inicial (ppm)	Final (ppm)	% Remoción
Cu	428	5.4	98.74%
Ag	13.1	8.24	37.10%
Fe	342	5.7	98.33%
Au	4.85	4.67	3.71%
Zn	1220	12	99.02%
Ni	3.01	0.3	90.03%

Tabla 25: Nivel de remoción de metales en la neutralización de soluciones industriales.

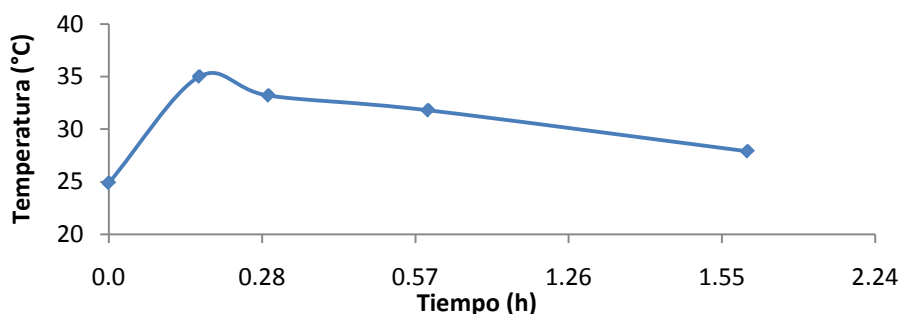
En la Tabla 24 se observa una remoción de cianuro libre del 98.8% en tan solo 16 minutos de reacción, lo que indica la elevada eficiencia del proceso de neutralización. Además, la gran remoción de metales al final del proceso de neutralización que tuvo lugar en la precipitación, principalmente de hidróxidos se muestra en la Tabla 25. La disminución de metales como el zinc y cobre, se traduce en una disminución considerable del cianuro WAD, pues significa la remoción de sus complejos.



**Figura 33: Curva de neutralización de cianuro libre en una solución industrial – Prueba # 16**

En la Figura 33 se observa la caída drástica de la concentración de cianuro libre con respecto al tiempo, y se observa que en tan solo 17 minutos el porcentaje de remoción de cianuro libre fue del 98%, lo cual indica que la asombrosa velocidad de neutralización de cianuro es producto de la concentración de 428 ppm de cobre disuelto en la solución.

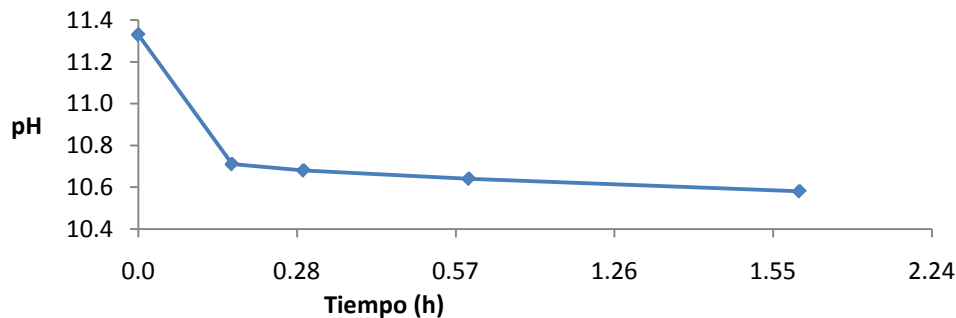
También se puede observar que se alcanzaron niveles de remoción de cianuro libre de hasta 99.96%, como lo registra la Tabla 24, niveles que serían óptimos para el descargue final de estas soluciones. Además de haber removido esa cantidad de cianuro libre, es preciso señalar que la mayoría de los cianuros débiles en forma de complejos, salieron como precipitados de metales, como lo indica la Tabla 25.



**Figura 34: Variación de la temperatura Vs el tiempo de reacción en la prueba de neutralización de cianuro realizada con soluciones industriales.**

En la Figura 34 se observa el aumento de la temperatura de la solución similar al que se observó en las experiencias con las soluciones sintéticas, efecto que no se presentó en las pruebas con soluciones sintéticas sin cobre.

A partir de los datos obtenidos, la concentración de metales en solución disminuye significativamente durante la neutralización de cianuro, lo cual indica que el proceso también permite la remoción de metales pesados de una solución cianurada.



**Figura 35: Variación del pH Vs el tiempo de reacción en la prueba de neutralización de cianuro realizada con soluciones industriales - prueba # 17.**

En la Figura 35 se observa un descenso inicial del pH, pero aunque disminuye, no sobrepasa los valores críticos de formación de HCN, sino que se estabiliza ente 10.5 y 10.7.

#### **5.1.6.2 Resultados de la neutralización de cianuro wad en soluciones residuales de la Mina La Bodega**

En la Tabla 26 se muestra la concentración inicial de metales, el pH inicial y la concentración de cianuro libre, de la solución residual de la mina La Bodega, sometida a tratamiento de neutralización de cianuro WAD.

Metal	Concentración (ppm)	Prueba inicial	Resultado
<b>Cu</b>	236	Cianuro Total	4550 ppm
<b>Zn</b>	1140	Cianuro WAD	3016 ppm
<b>Fe</b>	48.9	Cianuro libre	1500 ppm
<b>Au</b>	1.1	pH	10.94

**Tabla 26: Condiciones iniciales de la solución residual- mina la Bodega - prueba # 17.**

El ensayo de Absorción Atómica mostro que la concentración de cobre en la solución es de 236 ppm, el cual se encuentra dentro de los niveles necesarios para que la neutralización sea catalizada eficientemente, y por lo tanto no fue necesaria la adición de sulfato de cobre a la solución.

Se utilizaron 1.2 y 2 veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesaria para neutralizar el cianuro wad.

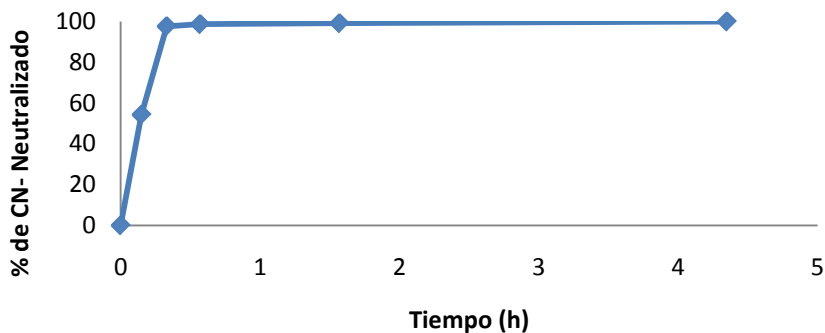
Durante la neutralización se observó un viraje de la solución a un verde oliva producto de la formación de hidróxido de cobre, y también se observó una espuma blanca en la superficie de la solución que es originada por la formación de hidróxidos de zinc.

- **Neutralización utilizando 1.2 veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesaria para neutralizar el cianuro WAD.**

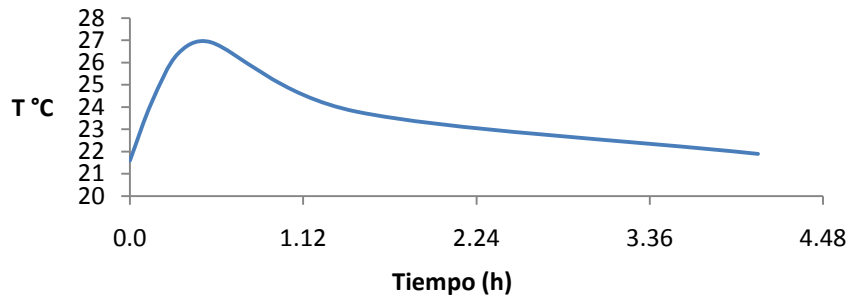
En la Tabla 27 se observan los resultados del tratamiento de neutralización con una solución de peróxido equivalente 1.2 veces la relación estequiométrica necesaria para neutralizar el cianuro WAD. Como se puede observar en un tiempo promedio de tan solo 30 minutos ya fue posible lograr remociones de cianuro del orden del 98%, hasta lograr una concentración de la solución de aproximadamente 36 ppm de cianuro libre. Además para un tiempo de 50 minutos de tratamiento ya se logran remociones cercanas al 99% (21 ppm de cianuro residual en solución). Este comportamiento se presenta en forma grafica en la Figura 36.

Tiempo (h)	pH	T °C	[CN-] en ppm	% Remoción de CN-
0.00	10.94	21.6	1500	0.00
0.15	10.01	24.2	686	54.24
0.33	9.87	26.4	36	97.57
0.57	9.73	26.9	21	98.61
1.57	9.61	23.8	14	99.04
4.35	9.6	21.9	1.9	99.88

**Tabla 27: Resultados de la neutralización de la solución residual – Mina la Bodega.**



**Figura 36: Curva de neutralización de cianuro libre de la solución residual – Mina la Bodega – prueba # 17.**

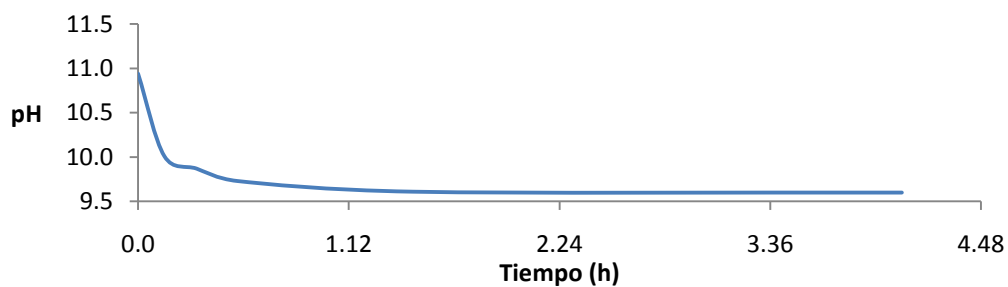


**Figura 37: Variación de la temperatura Vs el tiempo de reacción en la prueba realizada con la solución residual – Mina la Bodega – prueba # 17.**

Por otra parte el comportamiento de la temperatura y del pH durante el tratamiento fue similar a los anteriores, con una variación de 7°C inicialmente y una disminución del pH hasta 9.6. Ver Figura 37 y Figura 38.

En la Figura 37 se comprobó el efecto exotérmico ocurrido en el proceso de neutralización catalizado con iones cobre, pues se observa el aumento de la temperatura hasta los 26.9 °C en 34 minutos. Después de esto, la temperatura comenzó a descender, lo cual indica que la reacción exotérmica tuvo fin.

El comportamiento del pH, similar al que se observó en algunas pruebas anteriores, presentó una disminución el tiempo, pero en este caso lo hizo hasta valores cercanos a 9.6, representando un peligro debido a la posible generación de HCN.



**Figura 38: Variación del pH Vs el tiempo de reacción en la prueba de neutralización de la solución residual – Mina la Bodega.**

Teniendo en cuenta estos resultados, y los obtenidos en los ensayos con soluciones sintéticas (pH inicial de 12), se puede afirmar que se debe tener un valor de pH lo suficientemente alto para comenzar la neutralización sin que exista el riesgo de formación de HCN por disminución del pH.

En la siguiente tabla se muestra el nivel de remoción alcanzado de cianuro total, cianuro disociable en ácido débil (WAD) y cianuro libre (CN<sup>-</sup>).

Parámetro	[ ] inicial (ppm)	[ ] final (ppm)	% remoción
<b>Cianuro Total</b>	4550	107.5	97.64%
<b>Cianuro WAD</b>	3016	22.5	99.25%
<b>Cianuro Libre</b>	1500	1.87	99.88%
<b>Cu</b>	236	93.4	60.42%
<b>Zn</b>	1140	27	97.63%
<b>Fe</b>	48.9	-----	99.99%
<b>Au</b>	1.15	1.14	0.87%

**Tabla 28: Niveles de remoción de cianuro total, cianuro WAD y cianuro libre, relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> = 1,2 – prueba # 17.**

En la Tabla 28, se observa que los niveles de remoción de cianuro en esta solución residual, son buenos no solo para el caso del cianuro libre, sino que los niveles de remoción de cianuro WAD (disociable en ácido débil) y de cianuro total satisfacen los requerimientos ambientales establecidos actualmente.

El nivel de remoción de metales durante la neutralización del efluente tratado se presenta en la Tabla 28. Como se puede observar, el efluente presenta elevadas concentraciones iniciales de metales (Cu, Zn, Fe). En el caso del hierro y el cobre, debido a la naturaleza del mineral, y en el caso del zinc debido al proceso de precipitación de oro. De los datos es evidente la excelente remoción de estos metales en el proceso de neutralización, que se traduce en mejoras al proceso desde un punto de vista ambiental, pues además de remover el cianuro, también se logró remover gran cantidad de los metales disueltos en la solución de descarte de las minas.

- **Neutralización utilizando 2 veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesaria para neutralizar el cianuro WAD.**

Nivel de remoción alcanzado de cianuro total, cianuro disociable en ácido débil (WAD) y cianuro libre (CN<sup>-</sup>).

Parámetro	[ ] inicial (ppm)	[ ] final (ppm)	% remoción
<b>Cianuro Total</b>	4550	21.1	99.54%
<b>Cianuro WAD</b>	3016	2.65	99.91%
<b>Cianuro Libre</b>	1500	-----	99.99%
<b>Cu</b>	236	10.2	95.68%
<b>Zn</b>	1140	3.5	99.69%
<b>Fe</b>	48.9	-----	99.99%
<b>Au</b>	1.15	1.1	4.35%

**Tabla 29: Niveles de remoción de cianuros y metales pesados -- prueba # 18.**

En las tablas anteriores se puede observar el mismo efecto de remoción de cianuro y metales hasta valores óptimos para el descargue final de la solución, no obstante, la remoción tanto de cianuro como de metales parece ser mayor cuando

se utiliza una relación de peróxido a cianuro de 2 veces la cantidad mínima estequiométrica.

**Comparación de los niveles de remoción alcanzados a diferentes cantidades de peróxido.** En las siguientes tablas se presenta una comparación de la remoción de cianuro y metales para procesos de neutralización con diferentes cantidades de peróxido: con 1,2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar el cianuro WAD, y con 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar el cianuro WAD.

Parámetro	1.2 estequiometria	2 estequiometria
Cianuro Total	97.64%	99.54%
Cianuro WAD	99.25%	99.91%
Cianuro Libre	99.88%	99.99%
Cu	60.42%	95.68%
Zn	97.63%	99.69%
Fe	99.99%	99.99%
Au	0.87%	4.35%

**Tabla 30: Niveles de remoción de cianuro y metales en efluentes de una mina con diferentes relaciones de  $H_2O_2/CN^-$  - prueba # 18.**

Aquí se observa que la mayor diferencia se encuentra en el valor del cianuro total. Es decir, más específicamente en la neutralización de los complejos fuertes de cianuro, entre ellos los ferrocianuros y ferricianuros y complejos de cobre, oro y plata.

### **5.1.7 Pruebas de neutralización de soluciones industriales a escala real.**

En la neutralización de cianuro en soluciones industriales a escala real se realizaron pruebas en dos minas. Sin embargo, aquí únicamente se exponen resultados detallados de la última, pues fué la prueba con la que se siguió la metodología planteada además de tener en cuenta algunas variables encontradas en la primera prueba a escala real.

#### **5.1.7.1 Prueba realizada en la mina La Bodega**

Se llevó a cabo la neutralización de 12 m<sup>3</sup> de solución de descarte que contenía 1500 ppm de cianuro libre. El proceso se llevó a cabo en un tanque de agitación de 5 metros de altura, se adicionaron 2500 gramos de sulfato de cobre y se utilizó una relación de peróxido de 1.2 veces la relación estequiométrica necesaria que equivale a aproximadamente 34 litros. Al finalizar la neutralización, la solución terminó con una concentración de cianuro libre de 150ppm. Durante la totalidad proceso se presento el efecto de descomposición del peróxido de hidrogeno, pues se observo constantemente un burbujeo en la solución.

Inicialmente, los resultados no fueron los esperados, dado que la geometría del tanque empleado para el proceso no era la adecuada por un lado, la gran altura de

la solución no convenía teniendo en cuenta la pequeña diferencia de densidad del peróxido de hidrogeno y el reactivo se quedaba estancado en el fondo del tanque. Por otro lado la forma cónica del fondo del tanque facilitaba el estancamiento del peróxido disminuyendo el área de contacto entre éste y la solución cianurada. Aunque el efecto trató de minimizarse encendiendo el agitador durante 30 segundos cada media hora, no fue posible alcanzar los niveles de remoción esperados.

### 5.1.7.2 Prueba realizada en la mina Trompeteros

La neutralización llevada a cabo en la mina Trompeteros fue realizada con 3 metros cúbicos de solución en un tanque de área rectangular. La solución presentaba una concentración de cianuro libre de 2012 ppm, y se agregaron inicialmente 1250 gramos de sulfato de cobre. Se adicionó el peróxido en 2 pasos con 30 minutos de diferencia; al cabo de 35 horas se adicionó otro tanto de sulfato de cobre y peróxido de hidrógeno, calculado con base a la concentración de cianuro libre en ese momento, para finalizar la neutralización.

En la Tabla 31 se presentan los datos de neutralización en la mina, así como las cantidades y tiempos en que se agregaron los reactivos.

Tiempo (horas)	[CN-] (ppm)	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O al 85% (gramos)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 50% (litros)
0.00	2012	1250	10
0.50	1330	-	7
0.75	1040	-	-
11.00	306.8	-	-
12.00	150.8	-	-
35.00	104	-	-
35.00	104	90	0.9
36.00	52	-	-
38.50	20.8	-	-

Tabla 31: Neutralización a escala industrial de una solución residual de la Mina Trompeteros - prueba # 19.

Las muestras de solución tomadas antes y después de la neutralización se analizaron en el laboratorio para conocer las concentraciones de cianuro tota y de metales disueltos, Los datos obtenidos de estos ensayos se muestran en la Tabla 32.

Ensayo	Solución inicial (ppm)	Solución Neutralizada (ppm)	% de remoción
Cianuro Total	3360	446.5	86.7
Au	2.1	2.1	0.0
Ag	0.5	0.5	0.0
Fe	92.2	2.4	97.4
Zn	2550	146	94.3
Cu	145	48	66.9

Tabla 32: Concentraciones y porcentaje de remoción de cianuro total y metales en la prueba de neutralización realizada en la mina Trompeteros.

La concentración de cianuro libre disminuyó en un 98.97% con el proceso de neutralización empleado. Aunque no se consiguió disminuir la concentración de cianuro libre hasta 1 ppm establecida por las normas legales para las descargas de residuos, se removió más del 80% no solo del cianuro libre, también de cianuro total y los metales hierro y zinc, ver (Tabla 32) tal como lo establece este decreto en el capítulo 47.

La dificultad para determinar por el método volumétrico la concentración de cianuro libre cuando esta se encuentra por debajo de 20 ppm impidió que el proceso se pudiera monitorear hasta el límite de 1 ppm. Esta dificultad es debida a que a estos niveles de concentración de cianuro libre, con una sola gota de nitrato de plata 0.1N, la solución vira de color, sin conocer exactamente la concentración de la solución, y aunque se pueda diluir la solución de nitrato de plata, es muy difícil determinar el punto de viraje.

## 5.2 TRATAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS CIANURADOS.

### 5.2.1 Características iniciales de las muestras de arenas cianuradas de la Mina la Elsy y de las condiciones de las minas relevantes para la aplicación.

Las muestras tipo 1 y tipo 2 tomadas en la Mina la Elsy fueron analizadas para conocer el % de humedad, el pH y la concentración de cianuro soluble y total que poseen. Los resultados de los ensayos de humedad que se exponen en la Tabla 33 y a su vez, se presenta un resumen de las pruebas iniciales en la Tabla 34.

Muestreo	% Humedad Muestra Tipo 1	% Humedad Muestra Tipo 2
1	62.58	31.75
2	62.34	31.41
3	64.05	31.41
4	64.47	31.25
Promedio=	63.36	31.46

Tabla 33: Prueba inicial de humedad - Muestra 1 (Lodos) – Prueba # 20

Ensayo	Muestra tipo 1	Muestra tipo 2
Cianuro total	1450 mg/Kg	1300 mg/Kg
Cianuro soluble	1440 mg/Kg	1270 mg/Kg
pH	9.96	9.82
% Humedad	63.36	31.46

Tabla 34: Pruebas iniciales: cianuros total y soluble, pH y % humedad – Prueba # 21

Como se puede observar, los dos tipos de muestra poseen características de pH, cianuro total y cianuro soluble muy similares. La diferencia está en la humedad debido principalmente a 2 causas: la primera es que las muestras tipo 2, son apiladas durante unas 3 semanas permitiendo así que, aunque lentamente, se les extraiga la humedad por medio de un filtrado simple o se evapore por acción del medio ambiente; y la segunda, y de mayor repercusión, es que las muestras tipo 2 contienen una buena cantidad de filtro de arena que normalmente se mezcla al ser transportada la pulpa de lixiviación filtrada a la tina de escurrido final de lodos donde se apila.

En las pruebas iniciales de filtración se utilizó la celda con falso fondo y se cargó con 10 kg de muestra tipo (2) y se dejó filtrando por acción de la gravedad. Al cabo de 2 días, se recogió un filtrado de 20 ml, lo cual comprueba que el filtrado sin ninguna acción de succión es muy ineficiente, habiendo todavía el 30% de humedad en la muestra.

Se realizó una prueba similar pero agregándole agua por encima de la muestra para que pasara a través del lecho y lavara la muestra. Esta prueba se realizó con los dos tipos de muestra, pero el agua se estancó en la parte de arriba y no se filtró por el lecho, lo cual indicó que el filtrado por acción de la gravedad no es eficiente en estos tipos de lodos.

Ante esto, se observó la necesidad de aplicar una fuerza de succión que permitiera aumentar la velocidad y la eficacia del proceso de filtración.

Dado que la región en estudio es bastante montañosa y con caídas de agua cerca de las minas, se optó porque la succión necesaria para filtrar los lechos de arena, proviniera precisamente de aprovechar estas caídas de agua en vez de instalar bombas eléctricas de vacío que solo generarían más costos a los mineros, y por ende la aplicación de un tratamiento de neutralización se vería limitada por el factor económico.

### **5.2.2 Filtración de las arenas a escala de laboratorio.**

La filtración de las arenas es una etapa muy importante para el proceso de tratamiento y neutralización de los residuos cianurados, pero también para el proceso de extracción de oro, pues es en esta etapa donde se extrae la solución rica que luego pasa a precipitación en las cajas de zinc. Generalmente las arenas se descargan con un porcentaje de humedad entre el 30 y 40 %, humedad que al procesar más de tres toneladas de arena a la semana se traduce en una gran pérdida de metal precioso.

La celda de filtrado en la que se desarrollaron las pruebas de filtración, está provista como lo muestra la Figura 6, de una cámara de almacenamiento del filtrado, terminal para la conexión de la trompa de vacío y terminal para la descarga del filtrado, La experiencia de filtrado se efectuó con un vacío establecido en -15 psi.

Las muestras se sometieron a filtrado con vacío en 4 pruebas diferentes que se resumen en la siguiente tabla. Al finalizar las pruebas se realizaron muestreos y se determinó el porcentaje de humedad en cada prueba como medida del nivel de filtrado que tuvo lugar. En la Tabla 35 se muestran los resultados de la prueba de humedad.

Muestreo	% Humedad Filtrado 1	% Humedad Filtrado 2	% Humedad Filtrado 3	% Humedad Filtrado 4
1	17.21	17.96	16.04	26.77
2	17.81	19.30	17.78	28.28
3	17.73	19.70	20.30	32.46
4	18.22	20.40	20.09	28.57
5	18.26	17.18	16.59	-
6	18.48	18.52	18.47	-
7	17.76	18.62	20.79	-
8	18.06	18.02	20	-
<b>Promedio</b>	<b>17.94</b>	<b>18.78</b>	<b>18.76</b>	<b>29.02</b>

**Tabla 35: Contenido de humedad obtenido después de las pruebas de filtrado al vacío en el laboratorio prueba # 22.**

En la Tabla 36 se muestra un resumen de las condiciones de la prueba de filtrado, así como de los resultados obtenidos. Como se puede observar tanto el porcentaje de reducción de humedad, como el porcentaje de reducción de peso de las muestras filtradas, presentaron mejores resultados en el filtrado 4, es decir, en el filtrado de la muestra Tipo 1. Esto es de gran importancia para realizar una selección del tipo de muestra a tratar en el proceso de filtrado con vacío, pues con el filtrado de los lodos de lixiviación, se puede obtener un mayor volumen de solución rica, con lo cual se beneficia el proceso de extracción y se cubren los costos del tratamiento de neutralización.

Prueba	Tipo de muestra	Peso muestra (Kg)	Altura columna (cm)	Tiempo de filtrado (h)	Reducción De Humedad	Reducción De Peso	Volumen De Filtrado	pH Del Filtrado
<b>Filtrado 1</b>	Tipo 2	4	10	12	13.51%	8.72%	360 ml	10.6
<b>Filtrado 2</b>	Tipo 2	10.3	30	51	12.68%	7.90%	870 ml	11
<b>Filtrado 3</b>	Tipo 2	11	30	51	12.70%	8.15%	860 ml	11
<b>Filtrado 4</b>	Tipo 1	9	11	15	34.34%	16.31%	675 ml	12

**Tabla 36: Resumen de las condiciones y resultados de las pruebas de filtrado al vacío de las arenas de la Mina la Elsy.**

El pH de la muestra de filtrado (4) fue de 12 ya que se adicionaron 5ml de NaOH 0.1 al falso fondo antes de adicionar la muestra que se iba a filtrar. Esto compensó el descenso del pH que ocurre por el burbujeo de la solución y sirvió como una medida de seguridad para que no se generara HCN durante el proceso.

También es importante señalar que el proceso de filtrado tiene un mejor rendimiento cuando menor sea la altura del lecho a filtrar, situación que en la

aplicación práctica no es difícil de controlar, pues estas alturas de lecho son comúnmente manejadas en la pequeña minería.

En la Tabla 37 se muestra las concentraciones de cianuro soluble y total en las muestras filtradas.

Muestreo	Filtrado 1		Filtrado # 2		Filtrado 4	
	Cianuro soluble (mg / Kg de arena)	Cianuro total (mg / Kg de arena)	Cianuro soluble (mg / Kg de arena)	Cianuro total (mg / Kg de arena)	Cianuro soluble (mg / Kg de arena)	Cianuro total (mg / Kg de arena)
1	386	394	655	675	1010	1045
2	387	421	536	550	710	804
3	405	428	667	985.5	830	1145
4	422	456	180	777	960	1015
5	-	-	510	555	-	-
6	-	-	650	675	-	-
7	-	-	760	850	-	-
8	-	-	566	755	-	-
<b>Promedio</b>	400	424.8	565.5	727.8	877.5	1002.25

**Tabla 37: Concentración de cianuro en las muestras después del filtrado al vacío de las arenas de la Mina la Elsy.**

El sistema de divisiones plásticas que se utilizó en el filtrado # 3 no dio los resultados esperados, pues la reducción de la humedad en la muestra fue muy diferente para cada mini celda, haciendo difícil el muestreo, por esta razón este ensayo se descarto de la secuencia del proceso de lectura de la concentración de cianuro y del siguiente paso que es el lavado de la muestra.

Muestra	Cianuro soluble (mg / Kg de arena)	Cianuro total (mg / Kg de arena)	% de Remoción de Cianuro Soluble	% de Remoción de Cianuro Total
Filtrado 1	400	425	68.5	67.3
Filtrado 2	565.5	727.8	55.5	44.0
Filtrado 3	-----	-----	-----	-----
Filtrado 4	877.5	1002.25	39.1	30.9

**Tabla 38: Concentraciones y porcentajes de remoción de cianuro soluble y total en las muestras filtradas al vacío de las arenas de la Mina la Elsy.**

La Tabla 38 muestra las concentraciones y los porcentajes de remoción de cianuro soluble y cianuro total de las muestras al final del proceso de filtración, y se observa que tan solo en esta etapa la remoción de cianuro total equivale al 30.9% en la muestra Tipo 1 y hasta un 67.3% en las muestras Tipo 2. Por tanto se puede afirmar que con la sola etapa de filtración ya se está contribuyendo a reducir la contaminación causada por cianuro. Sin embargo, con esta etapa aun no se llega a niveles ambientalmente aceptables para las descargas por lo cual se hace necesaria la etapa de lavado y filtración al vacío.

El filtrado con vacío, empleando el sistema diseñado para tal fin, en este proyecto logró la separación de la solución adherida a las partículas de arena en un tiempo

más corto y también a un nivel mucho mayor que el que se lograría con un filtrado solo por gravedad, tal como se aplica actualmente en las minas.

### 5.2.3 Lavado de las arenas por agitación y filtrado al vacío a escala de laboratorio.

Las muestras que se sometieron al proceso de lavado fueron los filtrados 2 y 4. Se escogieron estas muestras por ser de diferente tipo (Tipo 1 y Tipo 2), es decir, de diferentes etapas del proceso de escurrimiento. Las condiciones y tiempos de agitación y filtrados se encuentran en la Tabla 6 en la página 54 donde se describió la prueba.

En la Tabla 39 se muestran las concentraciones de cianuros total y soluble en las muestras después del lavado y el filtrado al vacío.

Muestreo	Lavado 1		Lavado 2	
	Cianuro soluble (mg / kg de arena)	Cianuro total (mg / kg de arena)	Cianuro soluble (mg / Kg de arena)	Cianuro total (mg / Kg de arena)
1	80	135	180	190
2	160	205	210	315
3	--	--	510	525
4	--	--	260	305
<b>Promedio</b>	120	170	290	333.75

**Tabla 39: Concentraciones de cianuro soluble y total en las muestras de la Mina la Elsy después del lavado y el filtrado al vacío – prueba # 23.**

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede afirmar que con el fin de obtener la mayor cantidad de solución cianurada, la mejor opción es aplicar la filtración al vacío en las tinajas de descarga de los tanques de agitación y no en las tinajas de escurrimiento de los lodos.

Como se puede observar en la Tabla 39, las concentraciones de cianuro obtenidas de la muestra Tipo 2 son inferiores a la concentración de cianuro obtenida en los lodos después del proceso de filtrado. Esto es de esperarse ya que la muestra Tipo 2 posee menor cantidad relativa de colas de lixiviación que los lodo de la cianuración. Por otra parte el proceso de lavado por agitación es más eficiente en la reducción del contenido de cianuro cuando se trabaja con los lodos filtrados que cuando se lava la Muestra Tipo 2.

Las condiciones bajo las cuales el sistema de filtrado tiene mejores resultados tienen relación con la altura de la columna de lodo que se va a filtrar; según los datos obtenidos en el laboratorio esta altura debe estar en el rango de 10 a 15 cm, la cual es una altura fácilmente manejable para los procesos de escurrimiento que se realizan en la pequeña minería.

La remoción de cianuro generada por los lavados con agitación puede ser aumentada si se utiliza una cantidad mayor de solución de lavado, aunque esto

también puede resultar contraproducente porque la concentración de cianuro en la solución de lavado descenderá y como resultado el proceso de neutralización del cianuro que contiene esta solución será más difícil.

### 5.2.3.1 Balance global de cianuro en el tratamiento de las arenas cianuradas, aplicado a las muestras de la Mina la Elsy.

Las pruebas a las cuales se les calculo globalmente el cianuro durante el proceso fueron el filtrado # 2 y 4, las cuales representan un tipo de muestra diferente: el filtrado # 2 (Muestra Tipo 2), y el filtrado # 4 (Muestra Tipo 1), como ya se menciono.

Teniendo en cuenta que el peso de la muestra inicial de las muestras cianuradas no será el mismo después de la filtración, se llevo a cabo una corrección mediante un denominador mediante un denominador “factor de equivalencia”, presentado en la Tabla 40, que representa una relación entre el peso de partículas solidas secas sin filtrar y el peso de partículas solidas secas filtrada en una cantidad igual de muestra, y está determinado por la ecuación (22). Esta corrección se realiza para el cálculo del cianuro total removido. Esto quiere decir que los datos reales de remoción de cianuro deben darse basados en el producto de las concentraciones de cianuro obtenidas y el factor de equivalencia.

$$\text{Factor de Equivalencia} = \frac{\% \text{ de humedad despues del filtrado}+100}{\% \text{ de humedad inicial}+100} \quad (22)$$

Tipo de Muestra	Humedad inicial %	Humedad después del filtrado %	Factor de Equivalencia
Muestra tipo 1	63.4	29	0.783
Muestra Tipo 2	31.6	18.8	0.884

Tabla 40: Factor de equivalencia para el cálculo de la remoción total de cianuro.

Teniendo en cuenta el factor de equivalencia entre las muestras filtradas y no filtradas, en la Tabla 41 se presentan los porcentajes de remoción real en la totalidad del proceso de tratamiento de residuos sólidos de minería de oro a escala de laboratorio.

Tipo de Muestra	Porcentaje de remoción de cianuro soluble	Porcentaje de remoción de cianuro Total
Muestra Tipo 1	93.5	90.8
Muestra Tipo 2	79.8	77.3

Tabla 41: Porcentajes de remoción real de cianuro en el tratamiento de residuos sólidos a escala de laboratorio.

Los resultados de la experiencia muestran que el proceso es mucho más eficiente tratando las muestras Tipo 1 y procurando que la altura del lecho de arenas a filtrar esté alrededor de los 15 cm.

## 5.2.4 Construcción de un prototipo de trompa de vacío para el sistema de filtrado a escala industrial.

### 5.2.4.1 Diseño del prototipo

Para el diseño del prototipo de la trompa de vacío (modelo para la aplicación industrial), se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos: el material de su fabricación (PVC), las dimensiones de los tubos y accesorios de PVC que se utilizaron para la construcción del cuerpo de la trompa de vacío, y las dimensiones de la trompa de vacío que se utilizó en las pruebas de laboratorio, con el objetivo de escalar las dimensiones de este modelo para su aplicación industrial.

En la Figura 39 se observan los trazados correspondientes al diseño de la trompa de vacío, que consta a grandes rasgos de una entrada de agua, una cámara de vacío, una entrada de aire (por efecto del vacío) un venturi y una salida de agua.

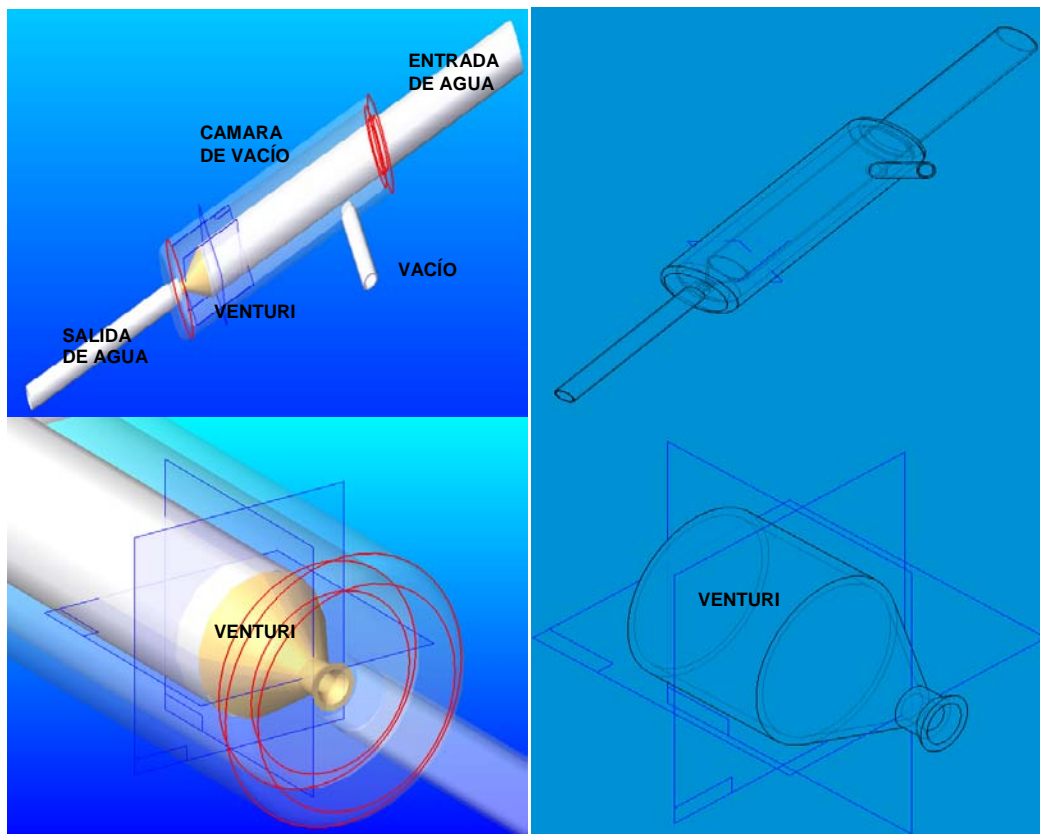


Figura 39: Trazados correspondientes al diseño de la trompa de vacío a escala industrial.

La trompa de vacío consiste en una cámara que aprovecha la diferencia de presión entre la salida del venturi y la salida de agua, generada por un diámetro mayor en esta última, para compensarla con una entrada de aire. Cuanto mayor sea la presión de agua, mayor es también la diferencia de presión y por ende el vacío.

### 5.2.4.2 Construcción del prototipo inicial.

El cuerpo del prototipo de la trompa de vacío se construyó con accesorios de PVC de distintos diámetros, 4, 2 y 1 pulgadas. Con los accesorios de PVC se conformo el modelo inicial que posee un 80% de estrangulamiento del flujo o reducción del área transversal al flujo en el venturi.

Se debe resaltar que a excepción del venturi, manómetro y Vacúometro el resto de la válvula está construida en fragmentos de tubo de PVC y accesorios de este mismo material que es un producto muy comercial y de bajo costo, lo cual hace muy económica la construcción y reparación de los elementos que constituyen el equipo filtrante.



Figura 40: Instalación del prototipo de trompa de vacío y medición de flujo de aire y presión vacío.

El prototipo fue probado en las instalaciones del laboratorio metalúrgico de la CDMB (Finca La Esperanza). La trompa de vacío se conectó a un suministro de agua de 1" que se encuentra a 80 metros por encima del nivel de la entrada de la trompa de vacío, y a ésta se conectó un Vacúometro y un flujómetro, como se ve en la Figura 40- a y b.

Condiciones de funcionamiento:

- Flujo de agua en el suministro para la entrada: 5 litros/segundo
- Presión de agua válvula cerrada: 40 psi
- Presión de agua válvula abierta: 38 psi

Los resultados obtenidos al evaluar la trompa de vacío en el laboratorio para determinar su capacidad fueron:

- Flujo de succión de aire: 165 litros/minuto
- Presión de vacío que ejerce: -21 psi

- Flujo de agua en la salida de la trompa de vacío: 2 litros/segundo

Los resultados de la prueba del prototipo fueron apropiados para los objetivos del estudio, pues se logró generar una presión de vacío más alta que la trompa de vacío que se usó en el laboratorio y lo más importante, con un flujo de aire mucho mayor. El flujo de succión de aire es muy importante porque me indica la rapidez con la que genera el vacío en la cámara del falso fondo, y en el caso de fugas pequeñas, éste las compensa.

#### **5.2.4.3 Construcción del prototipo final en PVC de alta presión.**

En la construcción del prototipo final se incluyeron algunos accesorios adicionales para el control y monitoreo del funcionamiento de la trompa de vacío. Al modelo se le agregó una válvula de bola para trabajo pesado de 2", un manómetro en la entrada de agua de la trompa de vacío, un Vacúometro de 0 a -30 psi, y una válvula de bola de 1" en la entrada donde se ejerce succión. Al prototipo final se le realizaron 2 modificaciones: se cambió la entrada de 1" por una entrada de 2" para evitar pérdidas de flujo por esta reducción y se incrementó en 10 cm la longitud de la cámara donde se genera el vacío.



**Figura 41: Ensayo del prototipo final de la trompa de vacío para uso industrial.**

En la Figura 41 se muestra el comportamiento del flujo de agua en la salida de la trompa de vacío. Se observa en la Figura 41-c que el flujo es turbulento y esto es debido a la entrada de aire en la cámara donde se produce el vacío. En la Figura

41-d se observa que el flujo es menos abierto y no se observa turbulencia lo cual se debe a la ausencia de aire en la cámara donde se produce el vacío. Estos dos tipos de flujos se observan durante el funcionamiento de la trompa de vacío y sirven como señales para determinar si existen fugas de aire en el cuerpo de la válvula o en la celda de filtración.

Se realizaron las pruebas de funcionamiento y desempeño para evaluar la capacidad de succión del prototipo final y se produjeron los siguientes resultados:

- Tiempo de funcionamiento con la entrada de vacío cerrada: 48 horas
- Flujo de succión de aire: 175 litros/minuto
- Presión de vacío que ejerce: -25 psi

Según estos resultados las modificaciones realizadas al prototipo mejoraron la capacidad del modelo para generar vacío y la velocidad de desalojar el aire. Así, la trompa de vacío puede funcionar en lugares que tengan un flujo y presión de agua menor al que se utilizó en el laboratorio, por que el vacío con el que se trabajó el sistema de filtración es de tan solo -18 psi.

Las condiciones definitivas de funcionamiento son las siguientes:

- Flujo de agua en el suministro para la entrada: 5 litros/segundo
- Presión de agua válvula cerrada: 40 psi
- Presión de agua válvula abierta: 38 psi
- Flujo de agua en la salida de la trompa de vacío: 2 litros/segundo

### **5.2.5 Pruebas integrales de filtración y neutralización de arenas en mina.**

A continuación se presentan los resultados de filtración y neutralización del cianuro removido de las arenas (colas) de lixiviación, aplicando el proceso de tratamiento integral.

#### **5.2.5.1 Filtrado con vacío y lavado por agitación de los lodos.**

La prueba de tratamiento de residuos sólidos a escala industrial, se le aplicó a los lodos ya escurridos, y se llevó a cabo de la manera como se planteó el tratamiento a escala de laboratorio, es decir, se filtraron con vacío los lodos, luego se llevaron al tanque de agitación con una solución básica de lavado y se agitó por 1 hora, procediendo a filtrar con vacío recogiendo toda la solución filtrada. Por último, se neutralizó la solución utilizando peróxido de hidrogeno, y siguiendo el procedimiento realizado en la mina Trompeteros.

Se tomaron muestras al inicio del proceso y al finalizar cada una de las etapas, se determinó el contenido de humedad cuyos resultados se muestran en la Tabla 42.

<b>PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LAS ARENAS</b>			
<b>Ensayo</b>	<b>Inicial de Lodos</b>	<b>Después del Filtrado</b>	<b>Después del Lavado Y Filtrado final</b>
<b>1</b>	31.2	20.9	22.5
<b>2</b>	32.5	19.5	22.6
<b>3</b>	30.1	19.8	22.5
<b>4</b>	29	19.2	21.7
<b>Promedio</b>	30.7	19.9	22.3

**Tabla 42: porcentaje de humedad en las muestras de arenas, tomadas en cada etapa del tratamiento de residuos sólidos a escala real.**

El volumen total del filtrado que se obtuvo en la prueba fue de 270 litros de solución. Esta cantidad de solución representa el 9% en peso del total de lodos que se sometió a filtrado. La solución filtrada fue analizada en el equipo de Absorción Atómica para determinar el contenido de oro y plata que posee. Las lecturas arrojaron los siguientes datos: Au: 38.85 ppm y Ag: 202 ppm, que reafirman la importancia de esta etapa de filtrado con vacío en el proceso de extracción de oro, pues estos 270 litros contienen unos 10 gramos de oro, aproximadamente, que puede ser susceptible de recuperación.

En la Tabla 43 se muestran las concentraciones de cianuro total y soluble en cada etapa de la prueba, así como los porcentajes de reducción real de cianuro obtenidos en la aplicación a escala real del sistema de tratamiento de residuos sólidos cianurados. En esta tabla se observa que la remoción de cianuro se logró llevar hasta valores cercanos al 99%, y es por lo tanto un hecho, la eficacia del tratamiento.

	<b>Inicial</b>	<b>Filtrado con vacío</b>	<b>Lavado y filtrado</b>	<b>Factor de equivalencia</b>	<b>% Real de Reducción de Cianuro</b>
<b>Cianuro soluble (ppm)</b>	2680	1156.3	38.7	0.916	98.7
<b>Cianuro total (ppm)</b>	2750	1320	55	0.916	98.2

**Tabla 43: Concentración de cianuro total y soluble en cada etapa y porcentaje de reducción real de cianuro en el tratamiento de residuos sólidos a escala real.**

#### **5.2.5.2 Neutralización de la solución de lavado.**

Se llevó a cabo el procedimiento de la neutralización de la solución de lavado con peróxido de hidrógeno, siguiendo el método planteado para neutralizar soluciones cianuradas, y se produjeron los siguientes resultados:

- Concentración de cianuro libre antes de la neutralización: 416 ppm
- Concentración de cianuro total antes de la neutralización: 426.25 ppm
- Concentración de cianuro total después de la neutralización: 16 ppm

La neutralización del lavado de los lodos con peróxido de hidrógeno produjo la reducción del 96.25% del cianuro total contenido en esta solución.

Los resultados obtenidos en la prueba a escala industrial muestran altos niveles de remoción de cianuro en los residuos de lixiviación, tanto en los líquidos (soluciones de descarte), como en los sólidos (lodos), cuando se aplica correctamente el modelo desarrollado en esta investigación. Los porcentajes de remoción de cianuro que se obtuvieron, superan el 80% de remoción del contaminante que exige el decreto 1594 de 1984 para las descargas de residuos industriales.

Los procesos de neutralización y filtrado con vacío a escala real pueden llegar a ser optimizados para obtener un mejor desempeño del modelo desarrollado y llegar a obtener los resultados similares a los que se produjeron en las pruebas de laboratorio. Es necesario resaltar que las condiciones establecidas para el proceso de neutralización estática en pilas debe realizarse sobre solución que no superen 40 cm de altura. Esta condición se establece por la densidad del peróxido de hidrógeno la cual es mayor a la del agua, y en soluciones en las que la altura supera los 40 cm se observa la formación de gradientes de concentración que impiden el correcto funcionamiento del proceso de neutralización.

El proceso de filtrado con vacío puede tener un mejor desempeño si la trompa de vacío tiene el suficiente recurso hídrico para su correcto funcionamiento, es decir si se dispone de un mayor flujo de agua y una presión de 40 psi, se puede establecer un vacío igual a -15 psi lo cual disminuirá el tiempo de filtrado y aumentará la capacidad para remover la humedad de los lodos.

Finalmente en la Figura 42 se muestra un diagrama del proceso del tratamiento de efluentes cianurados propuesto para la aplicación en una mina tradicional, la neutralización de las soluciones de descarte y de las soluciones de lavado se realizaría en el tanque de almacenamiento marcado en la figura como "Neutralización".

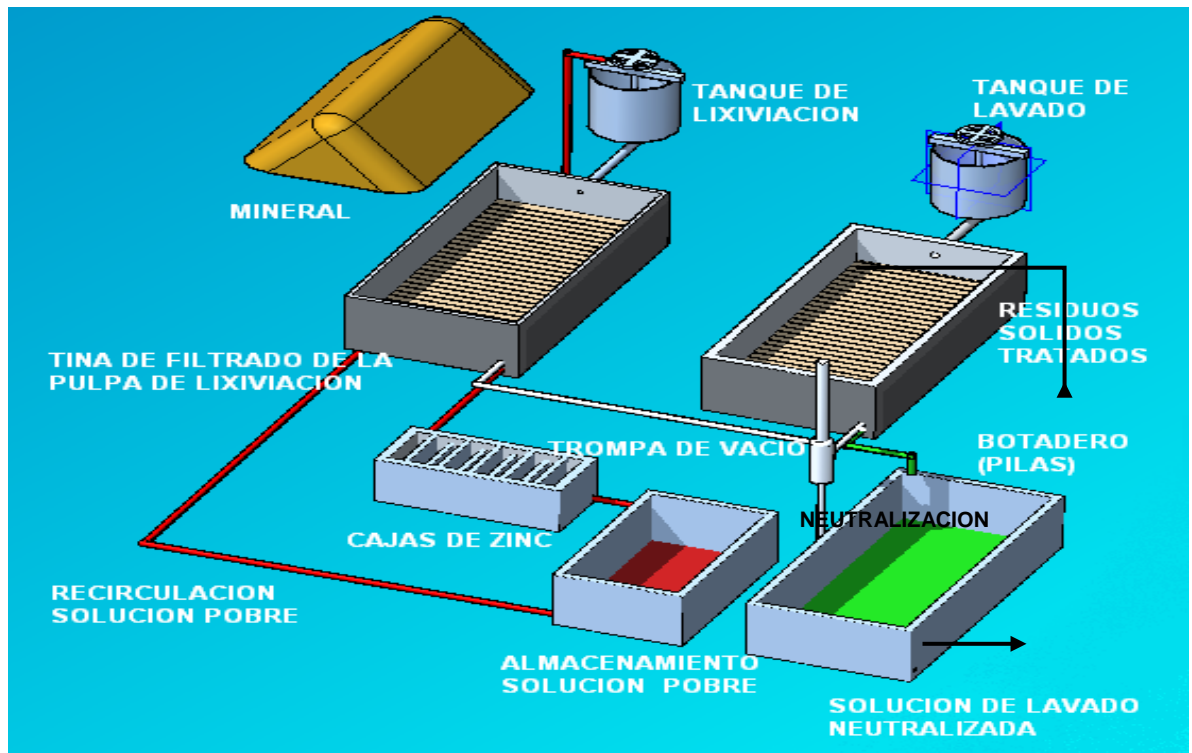


Figura 42: Descripción gráfica del proceso de tratamiento de efluentes cianurados en las instalaciones de la mina.

## 6 CONCLUSIONES

- Con el desarrollo de este proyecto fue posible el diseño y la aplicación en una planta de extracción de oro (Mina la PETER, VETAS - SANTANDER) de un sistema sencillo para el control del cianuro contenido en las soluciones y las arenas de lixiviación utilizando peróxido de hidrógeno como agente neutralizante.
- La solubilidad que presenta el  $H_2O_2$  en las soluciones de cianuro hace que el proceso de neutralización se pueda ejecutar sin homogenización mecánica o agitación. La agitación durante el proceso de neutralización del  $CN^-$  resulta ser un factor negativo para el proceso ya que promueve la descomposición del peróxido en oxígeno y agua.
- La reacción del  $H_2O_2$  con el complejo  $Cu(CN)_3^{-2}$  es una reacción exotérmica que aumenta la temperatura de la solución de 3 a 8°C. Este aumento de la temperatura es favorable cuando se aplica el proceso de neutralización en zonas que poseen una temperatura ambiente inferior 25°C como es el caso de Vetas y California.
- La presencia de iones  $Cu^{+2}$  en el proceso de neutralización de soluciones sintéticas de cianuro libre con  $H_2O_2$  disminuyen los tiempos de reacción; Esta reducción del tiempo de reacción se debe posiblemente a la formación del complejo  $Cu(CN)_3^{-2}$  y su posterior reacción con el  $H_2O_2$ .
- Se estableció que la relación de iones cobre que se deben agregar se encuentra entre el 5 al 8% del cianuro libre presente en la solución. Con la adición de los iones  $Cu^{+2}$  resulta innecesario agregar un elevado exceso de peróxido de hidrógeno; un exceso igual a 0.2 veces la relación estequiométrica necesaria es efectivo en el proceso de neutralización.
- Las soluciones de lavado de los lodos se deben catalizar con aproximadamente el 12% de  $Cu^{+2}$  en equivalencia al cianuro libre que contiene la solución de lavado. Esta relación es el doble de la recomendada para el proceso de neutralización de las soluciones de descarte.

La neutralización de soluciones cianuradas se debe iniciar con una alcalinidad segura, de pH igual o mayor a 12, para disminuir el riesgo de formación de ácido cianhídrico durante el proceso.

- Los datos obtenidos en las pruebas de filtración demuestran que es mucho más favorable adaptar el sistema de filtrado con vacío a las tinajas donde se descargan los tanques de agitación.
- En el proceso de neutralización del cianuro con peróxido de hidrógeno en soluciones industriales de minería se elimina el cianuro libre, los complejos débiles y algunos complejos fuertes de cianuro. Con el procedimiento desarrollado, se lograron remociones de: 99% de  $\text{CN}^-$ , 90% de cianuro total, 89% de Fe, 90% Zn y 60.42% de Cu cuando se emplea una relación de 1.2 veces la cantidad estequiometría  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- El sistema de tratamiento desarrollado para la neutralización del cianuro presente en los residuos del proceso de extracción de oro, demostró ser eficaz y aplicable a las condiciones de Vetás y California.

## 7 RECOMENDACIONES

- Con base en el estudio de la neutralización de soluciones cianuradas llevado a cabo en el presente trabajo, es preciso avanzar en un desarrollo teórico de la termodinámica y cinética de la neutralización del cianuro en soluciones y de la precipitación de metales; contemplando el diseño y estudio de un reactor en el cual tenga lugar el proceso.
- Este estudio demostró la importancia de que las Universidades del país promuevan investigaciones dirigidas a dar solución a problemas ambientales causados por el ejercicio de la metalurgia en el país, dando especial importancia a la minería, pues es un sector productivo que tiene actualmente un aumento importante en su actividad en Colombia.

## 8 BIBLIOGRAFIA

- American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D 6696 – 01.
- ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE ESPECIES CIANURADAS DE ORO, PLATA Y COBRE SOMETIDAS A CEMENTACIÓN CON ZINC Y ALUMINIO; Scientia et Technica Año XIV, No 38, Junio de 2008; Universidad Tecnológica de Pereira; Disponible en internet: <http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/docsFTP/181338155-158.pdf>
- Berastain, Arturo; Destrucción De Cianuro En Efluentes Mineros; Consorcio Minero Horizonte S.A. UNI. Disponible en internet: <http://static.scribd.com/docs/eh53in7qg0muh.pdf>
- Carlos E. Peña, Dean E. Carter y Felix Ayala-Fierro; TOXICOLOGIA AMBIENTAL- Evaluación de Riesgos y Restauración Ambiental; The University of Arizona, 2001. Disponible en internet: <http://superfund.pharmacy.arizona.edu/toxamb/toxamb.pdf>
- CYANIDE MANAGEMENT- LEADING PRACTICE SUSTAINABLE DEVELOPMENT PROGRAM FOR THE MINING INDUSTRY; Minister for Resources and Energy; Australian Government; Mayo, 2008. Disponible en internet: <http://www.ret.gov.au/resources/Documents/LPSDP/LPSDP-CyanideHandbook.pdf>
- Domic M. Esteban M. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones; 1ª Edición, Agosto 2001. Pág.: 195-218
- F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, A. Uribe-Salas y R. Pérez-Garibay; Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos; REVISTA DE METALURGIA METAL MADRID, 43 (1) ENERO-FEBRERO, 20-28, 2007; Disponible en internet: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/48/48>
- Gaviria C. Ana C. Y Meza S. Luis A, Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, caldas, (Dyna julio 2006 año/ Dyna rev. fac. Minas. Vol. 23, Nº 149. pp. 31 – 44. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.
- Gil P, Edison; Giraldo, Catalina. *Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro.* 2005. Universidad EAFIT. Colombia. Disponible en internet:

[www.eafit.edu.co/NR/rdonlyres/C519E79A-830F-4AE9-A786-4a3B7C27F264/0/Cuaderno38.pdf](http://www.eafit.edu.co/NR/rdonlyres/C519E79A-830F-4AE9-A786-4a3B7C27F264/0/Cuaderno38.pdf)

- Gil P. Edison; Oxidación Fotocatalítica De Cianuro; grupo de investigación procesos ambientales y biotecnológicos; universidad EAFIT; Medellín, Abril de 2005. Disponible en internet:  
<http://www.eafit.edu.co/NR/rdonlyres/25D1D52C-F33B-4DDE-8467-E5077C4F842D/0/Cuaderno29.pdf>
- Información Minera de Colombia (IMC). [www.imcportal.com](http://www.imcportal.com). Proyecto Río Suratá. Disponible en internet:  
<http://www.imcportal.com/contenido.php?option=shownews&newsid=22&render=file>
- Lajara P. Miguel; Disposición de residuos cianurados y contaminación hidrológica ambiental en zonas aledaña a la planta aurífera de pueblo viejo; Revista Ciencia y sociedad, Volumen VI, Numero 1, Enero – Junio, 1981; Disponible en internet:  
<http://www.intec.edu.do/biblioteca/cienciaysociedad/1981/Vol%FAmen%206-%20N%FAmero%201/733.pdf>
- Linares G. Nataniel M.; Manejo Ambiental de Residuos de Cianuración de Oro en El Laboratorio Metalúrgico de La Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la universidad nacional JORGE BASADRE GROHMANN; Tacna, Perú, 2008. Disponible en internet: [http://www.scribd.com/doc/8270675/Manejo-Ambiental-de-Residuos-de-Cianuracion-de-Oro-en-El-Laboratorio-Metalurgico-de-La-Facultad-de-Ingenieria-](http://www.scribd.com/doc/8270675/Manejo-Ambiental-de-Residuos-de-Cianuracion-de-Oro-en-El-Laboratorio-Metalurgico-de-La-Facultad-de-Ingenieria)
- Linarte L. Ricardo; DESTRUCCIÓN DE CIANUROS EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA MINERA MEDIANTE EL EMPLEO DE REDUCTORES QUÍMICOS; Tizayuca, Hidalgo. MÉXICO. Disponible en internet:  
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B2-285.pdf>
- Lonsdon, M; Kagelstein, K; Mudder, Terry. *El manejo del cianuro en la extracción del oro*. ICME. Disponible en internet:  
[www.icmm.com/library\\_pub\\_detail.php?rcd=5](http://www.icmm.com/library_pub_detail.php?rcd=5).
- Luque Almagro, Víctor Manuel; Metabolismo del cianuro y del cianato en *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344. Aplicaciones biotecnológicas; Editorial: Analistas Económicos; 2007.
- Manejo Ambiental En Mineros Nacionales S.A.
- Método de ensayo para determinar el contenido de humedad de un suelo; primer taller de mecánica de suelos; Universidad Nacional De Ingeniería; Perú; marzo 2006. Disponible en internet:

[http://www.labsuelosuni.edu.pe/descargas/manuales/v1\\_Determinacion\\_del\\_contenido\\_de\\_Humedad.pdf](http://www.labsuelosuni.edu.pe/descargas/manuales/v1_Determinacion_del_contenido_de_Humedad.pdf)

- Mudder, Terry y Botz, Mike. 2004. El cianuro y la sociedad; Disponible en internet:  
[www.panoramaminero.com.ar/Per%FA%20Cianuro%20Espa%F1ol.doc](http://www.panoramaminero.com.ar/Per%FA%20Cianuro%20Espa%F1ol.doc)
- Solá De Los Santos, Jaime; Descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno; Enseñanza De La Física Y La Química Educación Secundaria Grupo Heurema; I.E.S. Lope de Vega. Madrid. Disponible en internet:  
[www.heurema.com/QG/QG25/CAT%1LISIS3.pdf](http://www.heurema.com/QG/QG25/CAT%1LISIS3.pdf)
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., New York, 1998. p 4-35 y 4-40
- Vidarte José L.; Manejo Responsable del Cianuro\_ Curso de Especialización en Cierre de Minas y Pasivos Ambientales-Pontificia Universidad Católica del Perú. Disponible en internet: [http://www.gtci-camisea.com.pe/webantiguo/archivos/dgaam/publicaciones/curso\\_cierreminas/02\\_T%C3%A9cnico/11\\_Cianuro/TecCian\\_Presentaci%C3%B3n.pdf](http://www.gtci-camisea.com.pe/webantiguo/archivos/dgaam/publicaciones/curso_cierreminas/02_T%C3%A9cnico/11_Cianuro/TecCian_Presentaci%C3%B3n.pdf)
- Wolff Carreño, Erwin. Incorporación de tecnologías limpias para beneficiar minerales auríferos en la pequeña minería de Vetas y California (Santander) buscando reducir vertimientos de mercurio y cianuro. Disponible en internet:  
[http://www.cdmb.gov.co/ciaga/documentosciaga4/articulo\\_mineria.pdf](http://www.cdmb.gov.co/ciaga/documentosciaga4/articulo_mineria.pdf)

## ANEXO 1

### **Procedimiento guía dirigido al personal de la Corporación Autónoma Regional Para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga - CDMB para aplicar el proceso de neutralización con peróxido de hidrógeno del cianuro presente en los residuos líquidos generados en el proceso de lixiviación de minerales auríferos.**

En el estudio realizado sobre la neutralización de cianuro en efluentes mineros en los municipios de Vetas y California se estructuró una metodología para realizar el proceso de neutralización de cianuro en pilas de manera estática y utilizando sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) como catalizador del proceso. La adición de sulfato de cobre no es necesaria en todos los casos, porque muchas de las soluciones de descarte poseen iones  $\text{Cu}^{++}$ , es por esto que necesitamos saber primero cuanto cobre tiene la solución para poder determinar cuánto le hace falta.

La metodología y las formulas desarrollada para el proceso de neutralización contempla el uso de reactivos de tipo comercial con pureza del 50% para el peróxido de hidrogeno y 85% para el sulfato de cobre pentahidratado.

#### **PROCEDIMIENTO**

Se dispone la cantidad de solución a neutralizar conociendo el volumen total, pH, y altura de la columna de solución que se genera. Las condiciones para realizar el proceso se deben ajustar a los siguientes valores:

pH: igual o superior a 11

Columna de la solución: la altura de la solución no debe exceder los 40 cm.

La solución a neutralizar se debe mezclar para homogenizar su concentración y también se debe remover toda la materia orgánica que se encuentre suspendida en esta misma; la limpieza de la materia orgánica se realiza con el objetivo de reducir el consumo de peróxido de hidrogeno por parte de este agente durante la neutralización.

El siguiente paso es realizar la prueba para estimar la posible concentración de cobre que posee la solución.

Se toma una muestra de solución de un litro y se agrega en un recipiente en el que se genere una columna de 30 a 40 cm de dicha solución; Se mide el pH de la solución y se comprueba si es mayor a 11, en el caso contrario debe ajustarse a 11 o a un pH superior adicionando cal o NaOH.

Se titula la solución con  $\text{AgNO}_3$  0.1N y rodamina como indicador para conocer la concentración inicial de cianuro libre. Al conocer este dato se calcula la cantidad de peróxido que se debe agregar mediante la siguiente fórmula:

#### Ecuación 23

$$\text{mililitros de } H_2O_2 \equiv [\text{mililitros de } AgNO_3 (0.1N) \text{ en la titulación}] * [2.43]$$

A continuación, se adiciona la cantidad de peróxido de hidrogeno calculado y se deja reaccionar por 30 minutos, al cabo de este tiempo, se titula nuevamente la solución de prueba y con el valor de la titulación se determina la concentración aproximada de cobre presente en la solución haciendo uso de las curvas de neutralización: “curvas de neutralización”, Figura 1.

En las curvas de neutralización se establece la concentración inicial de  $CN^-$  por una línea horizontal; transcurrido el periodo de reacción de 30 minutos se determina la concentración remanente de  $CN^-$  y se traza una segunda línea horizontal para esta concentración. Se traza una línea vertical para el tiempo de 30 minutos y en el punto de intersección de la segunda línea con la línea vertical se define la posible concentración de iones de cobre en la solución por la cercanía de este punto con las curvas de neutralización que tienen las concentraciones de cobre establecidas. El manejo de las curvas se observa en la Figura 1.

Determinada la concentración de iones  $Cu^{+2}$  se calcula la cantidad de sulfato de cobre pentahidratado del 85% que se necesita para el proceso de neutralización. Si la concentración de cobre disuelto supera los 100 ppm, entonces no es necesario agregarle sulfato de cobre en la etapa inicial. Pero si el cobre disuelto no supera los 100 ppm, entonces se calcula el cobre faltante como sulfato de cobre pentahidratado como sigue:

#### Ecuación 24

$$\text{gramos de sulfato presente} = [\text{ppm de cobre disuelto}] * [4.62] * [\# m^3 \text{ de solución}]$$

#### Ecuación 25

$$\begin{aligned} \text{gramos de sulfato necesario} \\ = [\text{ml de } AgNO_3 (0.1N) \text{ en la titulación}] * [144] * [\# m^3 \text{ de solución}] \end{aligned}$$

#### Ecuación 26

$$\begin{aligned} \text{gramos de sulfato faltante} \\ = [\text{gramos de sulfato necesario}] - [\text{gramos de sulfato presente}] \end{aligned}$$

Para objeto de cálculo, nos referimos a gramos de sulfato presente a la cantidad de iones cobre disueltos en la solución, pero medidos como sulfato de cobre pentahidratado.

En el caso específico de la neutralización de soluciones de lavado de los lodos de lixiviación, no se realiza la prueba para determinar la concentración de iones cobre. Y la cantidad de sulfato de cobre se calcula por la ecuación 3, se duplica y se agrega a la solución.

Realizados los cálculos de los gramos de sulfato faltante, se agrega el sulfato de cobre mezclando la solución para homogenizar la concentración de iones  $Cu^{+2}$  en todo el volumen de la solución.

La cantidad de peróxido de hidrogeno es determinada por la ecuación 5 y su adicción a la solución se define de la siguiente manera: si el valor de la titulación en mililitros de  $\text{AgNO}_3$  0.1N es superior a "1" la cantidad de peróxido de hidrogeno calculada se debe dividir en 2 lotes que se adicionaran a la solución con una diferencia de tiempo de 1 hora. Cuando la concentración de cianuro libre es igual o inferior a "1" (como es el caso de las soluciones de lavado de los lodos) la cantidad de peróxido de hidrogeno calculada por la ecuación 5 se debe adicionar en un solo lote a la solución.

**Ecuación 27**

$$\text{Litros de } H_2O_2 \equiv [\text{mililitros de } AgNO_3 \text{ (0.1N) en la titulacion}] * [1.46] * [\# m^3 \text{ de solucion}]$$

Iniciada la neutralización se realiza el monitoreo de la concentración de cianuro libre por medio de titulación con  $\text{AgNO}_3$  0.1N y rodamina como indicador. Después de agregado todo el peróxido de hidrogeno que se calculó, se da un tiempo de reacción máximo de 12 horas y al finalizar este periodo se titula nuevamente la solución para conocer la concentración remanente de cianuro libre.

Si al finalizar las 12 horas la concentración de cianuro libre es superior al límite para realizar las descargas se debe ejecutar nuevamente el proceso de neutralización. Para neutralizar el cianuro libre remanente se debe agregar la cantidad de peróxido de hidrogeno que se calcula por la ecuación 5 y dos veces la cantidad de sulfato de cobre que se obtiene de la ecuación 3. El proceso de neutralización se efectúa nuevamente durante 12 horas.

Para objeto de monitoreo y control es útil hacer uso del la siguiente tabla:

Parámetro	Valor
pH	
Largo (m)	
Ancho (m)	
Alto (m)	
Volumen total ( $m^3$ )	
Titulación inicial (ml $\text{AgNO}_3$ )	
Cantidad de peróxido prueba (ml)	
Titulación final prueba (ml $\text{AgNO}_3$ )	
Concentración de cobre disuelto (ppm)	
Gramos de sulfato presente	
Gramos de sulfato necesario	
Gramos de sulfato faltante	
Cantidad de peróxido para neutralizar (L)	
Titulación a las 12 horas	
Titulación a las 24 horas (opcional)	

Figura 1: curvas cinética donde se relaciona el descenso de la concentración de cianuro libre Vs el tiempo y donde las concentraciones de iones de cobre están definidas.

# CURVAS DE NEUTRALIZACION

