

**DETERMINACIÓN DE LA MEJOR PRÁCTICA INDUSTRIAL EN EL
TRATAMIENTO DE AGUAS CIANURADAS Y PROPUESTA DE OPTIMIZACIÓN.**

Jorge Enrique Vargas Ospina

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
SISTEMA DE FORMACIÓN AVANZADA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
MEDELLÍN
2016**

**DETERMINACIÓN DE LA MEJOR PRÁCTICA INDUSTRIAL EN EL
TRATAMIENTO DE AGUAS CIANURADAS Y PROPUESTA DE OPTIMIZACIÓN**

Jorge Enrique Vargas Ospina

Proyecto de grado para optar al título de Magíster en Ingeniería

MSc. Clara Inés Vásquez Londoño

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
SISTEMA DE FORMACIÓN AVANZADA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
MEDELLÍN
2016**

(Junio de 2016)

(DETERMINACIÓN DE LA MEJOR PRÁCTICA INDUSTRIAL EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CIANURADAS Y PROPUESTA DE OPTIMIZACIÓN)

“Declaro que esta tesis no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada”.

Agosto de 2016

DETERMINACIÓN DE LA MEJOR PRÁCTICA INDUSTRIAL EN EL
TRATAMIENTO DE AGUAS CIANURADAS Y PROPUESTA DE OPTIMIZACIÓN

“Declaro que esta tesis no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada”.

Jorge E Vargas O

Jorge Enrique Vargas Ospina

CONTENIDO

CONTENIDO	4
GLOSARIO	10
RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	17
1. EL PROBLEMA	25
2. JUSTIFICACION	26
3. OBJETIVO GENERAL.....	29
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4. MARCO REFERENCIAL	30
4.1. ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTALES	30
4.1.1. Antecedentes	31
4.1.2. La minería aurífera.....	40
4.1.3. Métodos de explotación y beneficio	42
4.1.4. El cianuro en la extracción de oro	43
4.1.5. El proceso de cianuración.....	44
4.1.6. El proceso acidificación-volatilización- regeneración (AVR) para la recuperación del cianuro	46
4.1.7. Compuestos derivados del cianuro	51
4.1.8. Procesos de detoxificación.....	59
4.1.9. Mecanismo de la oxidación del cianuro.....	60
4.1.10. Procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador	69
4.1.11. Diagrama de proceso mina la YE.....	79
5. METODOLOGÍA.....	80
5.1. Etapa N°1. Revisión documental	80
5.2. Etapa N°2. Diseño de experimental.....	80

Agosto de 2016

DETERMINACIÓN DE LA MEJOR PRÁCTICA INDUSTRIAL EN EL
TRATAMIENTO DE AGUAS CIANURADAS Y PROPUESTA DE OPTIMIZACIÓN

“Declaro que esta tesis no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada”.

A handwritten signature in black ink that reads "Jorge E. Vargas Ospina". The signature is written in a cursive, slightly slanted style.

Jorge Enrique Vargas Ospina

5.3. Etapa N°3. Cálculos.....	81
5.4. Etapa N°4. Toma de decisiones	82
6. DESARROLLO DEL PROYECTO	87
6.1. ETAPA N°1. REVISIÓN DOCUMENTAL.....	87
6.1.1. Búsqueda y análisis de la información	87
6.1.2. Delimitación del problema	87
6.1.3. Formulación de la hipótesis.....	87
6.2. ETAPA N°2 DISEÑO DE EXPERIMENTAL.....	88
6.2.1. Procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador	94
6.2.2. Tratamiento con H ₂ O ₂	95
6.2.3. Tratamiento con “ácido de caro”	96
6.2.4. Variables experimentales en la detoxificación.....	114
6.2.5. Diseño experimental.....	123
6.2.6. Consumo de CN por etapa detectada (donde se aplica el CN).....	129
6.2.7. Viabilidad técnica de los procesos de detoxificación.....	129
6.2.8. Viabilidad financiera de los procesos de detoxificación.....	130
RECOMENDACIONES.....	132
CONCLUSIONES	134
BIBLIOGRAFÍA.....	137
ANEXOS.....	142

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los cianuros según su naturaleza.....	32
Tabla 2. Histórico de producción de oro	50
Tabla 3. Equipos y reactivos empleados para la determinación de cianuro	83
Tabla 4. Áreas de producción donde hay presencia de CN ⁻	89
Tabla 5. Áreas de producción donde hay presencia de CN ⁻	91
Tabla 6. Parte 2 de áreas de producción con presencia de cianuro.	93
Tabla 7. Pruebas piloto a nivel laboratorio para evaluar los métodos de interés ...	99
Tabla 8. Variables prueba piloto para los métodos de detoxificación de estudio .	104
Tabla 9. Concentración de agua detoxificada para el agua de BARREN según las dosis de la tabla N°6 en tiempo de t= 3horas	105
Tabla 10. Reporte de CN ⁻ emitido por CORANTIOQUIA para el mes de febrero de 2013.....	107
Tabla 11. Reporte de CN ⁻ emitido por CORANTIOQUIA para el mes de septiembre de 2014.....	109
Tabla 12. Variables del corrido	111
Tabla 13. Variables y resultados obtenidos en la prueba piloto a nivel industrial para el método de detoxificación empleando peróxido y sulfato de cobre como catalizador	116
Tabla 14. Porcentajes de detoxificación según el método seleccionado (peróxido y sulfato de cobre)	117

Tabla 15. Concentraciones medidas a diferentes tiempos de reacción y velocidades de agitación empleando peróxido y sulfato de cobre	119
Tabla 16. Pruebas pilotos a nivel industrial para evaluar el método seleccionado (peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizado) realizadas en el laboratorio de la mina la YE	120
Tabla 17. Cuantificación del cianuro detoxificado para el método seleccionado (peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizado) realizadas en el laboratorio de la mina la YE	121
Tabla 18. ANOVA unidireccional: Concentración de cianuro vs. Tratamientos ...	125
Tabla 19. Desviación estándar para cada método de detoxificación seleccionado	126
Tabla 20. Agrupar información utilizando el método de Tukey	126
Tabla 21. Tratamientos = Tratamiento 2 restado de:	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción de mundial de CN	31
Figura 2. Funcionamiento de una mina a cielo abierto	37
Figura 3. Producción de oro.....	44
Figura 4. Extracción de oro con cianuro por el método carbón-in-leach	45
Figura 5. Equilibrio $[HCN]/[CN^-]$	48
Figura 6. Histórico para la producción del oro en Colombia	51
Figura 7. Esquema de oxidación CN	61
Figura 8. Tratamiento de efluentes cianurados.....	65
Figura 9. Ciclo de vida del CN	67
Figura 10. Diagrama de flujo del proceso: oxidación por peróxido de hidrógeno ..	77
Figura 11. Montaje para pre tratamiento de la muestra y posterior cuantificación haciendo uso del electrodo selectivo o técnica volumétrica.....	84
Figura 12. Diagrama de flujo para la medición de cianuros	85
Figura 13. Prueba piloto a nivel industrial para detoxificación de las aguas de BARREN.....	112
Figura 14. Diagrama de flujo para desarrollo de prueba piloto para la detoxificación del CN^-	113

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Valores individuales de Concentración de cianuro vs. Tratamientos ..	127
Gráfica 2. Caja de Concentración de cianuro	128
Gráfica 3. Residuos para C2.....	128

GLOSARIO

Aluvial: Depósitos sedimentarios relativamente recientes que descansan en los lechos de los ríos, superficies inundadas, lagos o en pendientes de montaña

Ambiente: Región, alrededores y circunstancias en las que se encuentra un ser u objeto. El ambiente de un individuo comprende dos tipos de constituyentes:

- ✓ El medio puramente físico o abiótico, en el cual él existe (aire, agua)
- ✓ El componente biótico que comprende la materia orgánica no viviente y todos los organismos, plantas y animales de la región, incluida la población específica a la que pertenece el organismo

La totalidad de cada una de las partes de un ecosistema sistema ecológico, interpretadas todas como elementos interdependientes o entornos más circunscriptos, ambientes naturales, agropecuarios, urbanos y demás categorías intermedias. Condiciones y circunstancias que rodean a las personas, animales o cosas.

El conjunto de los alrededores y las condiciones en que opera una organización, el cual incluye los sistemas vivos. Como el impacto ambiental de la organización podría alcanzar varias regiones, en este contexto el ambiente se extiende desde el lugar de trabajo hasta el resto del planeta

Amalgama (beneficio): Aleación entre dos o más metales, en la explotación minera, uno de esos metales es el mercurio, por lo que se puede simplificar como la aleación de mercurio con otro metal.

Amalgamación: Procedimiento de concentración en el que los metales nativos se separan de los minerales no metálicos de la ganga mediante un mojado selectivo de las superficies metálicas por el mercurio.

Contaminación Ambiental: El agregado de materiales y energías residuales al entorno que provocan directa o indirectamente una pérdida reversible o irreversible de la condición normal de los ecosistemas y de sus componentes en general, traducida en consecuencias sanitarias, estéticas, recreacionales, económicas y ecológicas negativas e indeseables.

Contaminación: La presencia en el ambiente de sustancias, elementos, energía o combinación de ellos, en concentraciones o concentraciones y permanencia superiores o inferiores, según corresponda, a las establecidas en la legislación vigente

Contaminante: Todo elemento, compuesto, sustancia, derivado químico o biológico, energía, radiación, vibración, ruido, o una combinación de ellos, cuya presencia en el ambiente, en ciertos niveles, concentraciones o períodos de tiempo, pueda constituir un riesgo a la salud de las personas, a la calidad de vida de la población, a la preservación de la naturaleza o a la conservación del patrimonio ambiental.

Daño Ambiental: Pérdida o perjuicio causado al medio ambiente o a cualquiera de sus componentes naturales o culturales.

Desarrollo sostenible: Representa un modelo de crecimiento económico global que satisface las necesidades actuales de la humanidad, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras, para satisfacer sus propias necesidades. 1. Aumento al máximo de los beneficios netos del desarrollo económico, subordinado

al mantenimiento de los servicios y a la calidad de los recursos naturales. (Edward Barbier, 1989). 2. Es un proceso evolutivo sustentado en el equilibrio ecológico y el soporte vital de la región a través del crecimiento económico y la transformación de los métodos de producción y patrones de consumo, con respeto pleno a la integridad étnica y cultural regional, nacional y local, así como en el fortalecimiento de la participación democrática de la sociedad civil, en convivencia pacífica y en armonía con la naturaleza sin comprometer y garantizando la calidad de vida de las generaciones futuras. (CCAD, 1993.). 3. Es el que satisface las necesidades del presente sin dañar la capacidad de las futuras generaciones para satisfacerse.

Drenaje Ácido de Mina (DAM): Es El flujo saliente de agua ácida de las minas metalíferas. Después de ser expuestas al aire y al agua, la oxidación de los metales sulfurosos (usualmente pirita, que es un sulfuro de hierro) dentro de las rocas. La acidez de los DAM es producida por oxidación e hidrólisis de minerales de sulfuros y está representada por acidez mineral (Fe, Al, Mn, etc.) y la acidez del ion hidrógeno.

Ganga: Es el material que se descarta al extraer la mena de un yacimiento de mineral, por carecer de valor económico o ser demasiado costoso su aprovechamiento.

Generador: Cualquier persona cuya actividad produzca residuos o desechos peligrosos. Si la persona es desconocida será la persona que está en posesión de estos residuos. El fabricante o importador de un producto o sustancia química con propiedad peligrosa, para los efectos del presente decreto se equipara a un generador, en cuanto a la responsabilidad por el manejo de los embalajes y residuos del producto o sustancia.

Gestión Integral: Conjunto articulado e interrelacionado de acciones de política, normativas, operativas, financieras, de planeación, administrativas, sociales, educativas, de evaluación, seguimiento y monitoreo desde la prevención de la generación hasta la disposición final de los residuos o desechos peligrosos, a fin de lograr beneficios ambientales, la optimización económica de su manejo y su aceptación social, respondiendo a las necesidades y circunstancias de cada localidad o región.

Impacto Ambiental: La alteración del medio ambiente, provocada directa o indirectamente por un proyecto o actividad en un área determinada

Lixiviación (beneficio): Proceso hidrometalúrgico mediante el cual se realiza la disolución selectiva de los diferentes metales que contiene una mena, por medio de una solución acuosa que contiene un reactivo químico apropiado.

Lixiviados: Soluciones obtenidas por extracción o lixiviación, mediante el transporte de agua y movilización descendente de sustancias.

Medio Ambiente: El sistema global constituido por elementos naturales y artificiales de naturaleza física, química o biológica, socioculturales y sus interacciones, en permanente modificación por la acción humana o natural y que rige y condiciona la existencia y desarrollo de la vida en sus múltiples manifestaciones

Mena: Es el mineral de base del que es posible extraer otro mineral de mayor pureza e importancia económica.

Minería: Es una industria extractiva de yacimientos minerales, incluye operaciones a cielo abierto, canteras, dragado y operaciones combinadas orientadas a la transformación de minerales bajo tierra o en superficie.

Minería a cielo abierto: Conjunto de procedimientos mineros desarrollados en superficie.

Minería artesanal o ilegal: Minería desarrollada sin título minero; es decir, al margen de la ley. Incluye trabajos y obras de exploración si título minero y minería amparada por título minero, pero con extracción realizada por fuera del área otorgada en la licencia.

Minería legal: Es la minería amparada por un título minero, que es el acto administrativo escrito mediante el cual se otorga el derecho a explorar y explotar el suelo y subsuelo de propiedad nacional.

Producción más limpia: Se define como la aplicación continua de una estrategia ambiental previamente integrada en los procesos productivos, los productos y servicios, reducir los riesgos relevantes a los humanos y al medio ambiente

Recursos Naturales: Los componentes del medio ambiente susceptibles de ser utilizados por el ser humano para la satisfacción de sus necesidades o intereses espirituales, culturales sociales y económicos

Recuperación: Conjunto de acciones destinadas a devolver a los recursos naturales (aire, agua y suelo) la posibilidad de soportar uno o más usos, sin perjuicio del medio ambiente.

Residuo o desecho: Es cualquier objeto, material, sustancia, elemento o producto que se encuentra en estado sólido o semisólido, o es un líquido o gas contenido en recipientes o depósitos, cuyo generador descarta, rechaza o entrega porque sus propiedades no permiten usarlo nuevamente en la actividad que lo generó o porque la legislación o la normatividad vigente así lo estipula.

Residuo o Desecho Peligros: Es aquel residuo o desecho que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radiactivas puede causar riesgo o daño para la salud humana y el ambiente. Así mismo, se considera residuo o desecho peligroso los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con ellos.

Riesgo: Probabilidad o posibilidad de que el manejo, la liberación al ambiente y la exposición a un material o residuo, ocasionen efectos adversos en la salud humana y/o al ambiente.

Tratamiento: Es el conjunto de operaciones, procesos o técnicas mediante los cuales se modifican las características de los residuos o desechos peligrosos, teniendo en cuenta el riesgo y grado de peligrosidad de los mismos, para incrementar sus posibilidades de aprovechamiento y/o valorización o para minimizar los riesgos para la salud humana y el ambiente.

RESUMEN

El presente trabajo busca identificar las principales técnicas empleadas a nivel mundo y país para realizar la depuración del cianuro, el cual es un grupo químico conformado por un átomo de carbono unido a un átomo de nitrógeno mediante enlace triple. La mayoría de cianuros, bien sea de origen natural o industrial, son venenos potentes de acción rápida.

La principal causa de contaminación del agua por cianuro es la actividad industrial e incluye actividades como: industria minera y química, tratamiento de aguas residuales, incineración de basura municipal, uso de plaguicidas, entre otras.

La investigación busca la comparación de tres métodos:

- Procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador
- Procesos de oxidación con H_2O_2 o tratamiento con H_2O_2 :
- Tratamiento con “ácido de caro” (ó ácido peroxosulfúrico)

Los cuales son métodos aplicados a nivel industrial para la eliminación del cianuro en las aguas residuales generadas en la producción del oro, con el fin de determinar el tratamiento y metodología más eficiente para la depuración de esta sustancia empleada al interior de la mina la YE, propiedad del grupo **MINEROS S.A**, con el fin de garantizar el cumplimiento de sus descargas según el marco normativo colombiano “*Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015*, tal como se puede observar en el artículo N°10 de la resolución 0631 de 2015 (Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones).

Palabras clave: Cianuro, Depuración, Metodología, Análisis.

INTRODUCCIÓN

La primer gran norma de vertimientos en Colombia fue expedida en el año de 1984 mediante el Decreto 1594 (Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos), en ésta se plasmó principalmente las características con las que debía contar un vertimiento, incluyendo los porcentajes de remoción y las sustancias de interés sanitario, en las que se incluía el Cianuro.

En el año 2010, el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial expidió el Decreto 3930 que actualizó la norma de vertimientos que se mantuvo vigente por más de 25 años, en dicha actualización quedó consignado que se debían definir las sustancias a controlar con sus respectivos límites admisibles de vertimiento.

A partir del momento de expedición de la norma, el Ministerio de Ambiente inició el proceso de consulta para la construcción de la misma, dicho proceso se realizó con las principales agremiaciones del sector productivo, incluida la ANDI, asociación de la cual hace parte **MINEROS S.A.** con sus respectivas filiales.

El proceso de construcción de la norma se dio de la siguiente manera: 4 años y 5 meses de consulta, 7 versiones comentadas, 39 grupos de trabajos sectoriales o regionales. Solo en la ANDI, participaron más de 300 profesionales de las Empresas de la Asociación, 76 normas sectoriales construidas de las cuales la ANDI participó activamente en 48, casi 60 parámetros analizados en detalle por sector (según los que le aplicaran).

En el caso del sector minero, particularmente en la extracción aurífera, fueron pocas las empresas que participaron en el proceso de construcción de la normatividad, algunas sólo enviaron comentarios generales al inicio de la misma, y ha sido **MINEROS S.A.** la que ha aportado datos reales de monitoreo que ayudaron a la construcción de la nueva normatividad. Finalmente, luego del proceso de consulta el 17 de marzo de 2015 se expidió la RESOLUCIÓN 0631 *“por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público”*.

La anterior normatividad estable que para realizar un vertimiento se debía cumplir con eficiencias de remoción superiores al 80% de los parámetros Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Grasas y Aceites (G&A), además de cumplir unos rangos de pH y temperatura, adicionalmente dependiendo del tipo de actividad, la autoridad ambiental competente definía el tipo de sustancia de interés sanitario a medir, como en el caso de la minería, cuyo compuesto de interés es el CIANURO, que de acuerdo con el Decreto 1594 de 1984 debía ser vertido en una concentración máxima de *1,0 mg/L de Cianuro Libre (CN)*.

La nueva normatividad no regula los vertimientos en términos de porcentajes de remoción, pero aplica algo similar a las sustancias de interés sanitario de la antigua norma, esto es, identifica parámetros que pueden presentarse en los efluentes de distintas actividades económicas y define las concentraciones permisibles en las cuales podrán ser descargadas,

El artículo N°10 de la resolución 0631 de 2015 (Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones) se establecen los parámetros fisicoquímicos a monitorear para el sector cuya actividad es la minería, dicho artículo expone los parámetros a

monitorear y sus límites permisibles para el sector minero y en especial para el subsector de extracción de oro y otros metales preciosos, en el cual clasifica la compañía **MINEROS S.A.**

La actualización de la norma vertimientos evalúa un cumplimiento de *veintidós parámetros* en los efluentes mineros, cuando en la norma saliente se medían *seis parámetros*, adicionalmente se deberán analizar y reportar *doce parámetros*, para un total de *treinta y cuatro*, esto en una sola descarga, adicionalmente la mayoría de los parámetros deben ser medidos en la entrada de los sistemas de tratamiento, esto con el objetivo de poder descontarlas de las salidas, finalmente para un solo monitoreo se deberán medir más de *50 parámetros*, lo que encarecerá significativamente los costos en control y seguimiento ambiental. Esto solo es evaluando las implicaciones de la norma **RESOLUCIÓN 0631 “por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público”** en relación al seguimiento y control, pero no podemos dejar de lado los costos que hay relacionados con el diseño ó rediseño de los sistema de tratamiento para poder cumplir con los límites establecidos en la norma y el mismo control operativo del sistema de tratamiento (todos los consumibles, modificación o adquisiciones, horas hombre de operario, disposición de lodos y residuos) requerido para garantizar la eficiencia en el tratamiento.

De todos los parámetros regulados en la nueva normatividad, el de más interés corresponde al cianuro, dada la importancia y el impacto que éste tiene en el sector minero y el desconocimiento generalizado sobre el manejo de esta sustancia.

El Decreto 1594 de 1984 en sus artículos 73 y 74, se estableció un límite permisible de *1,0 mg/L de Cianuro* expresado en su forma *libre (CN)* para efluentes líquidos.

Durante el proceso de consulta de la nueva norma, los valores expuestos por el Ministerio de Ambiente para el parámetro de Cianuro, variaba desde *0,1 mg/L a 1,0 mg/L* en varias formas en las cuales se puede medir este parámetro. En cada uno de los proyectos de norma presentados, **MINEROS S.A** participó activamente en las mesas de discusión, especialmente con lo referido al límite permisible de Cianuro, presentando en cada oportunidad soportes técnicos de mediciones reales de laboratorio, tanto internos como externos, que soportaran el interés del sector de conservar el valor que se encontraba legislado, correspondiente a *1,0 mg/L de Cianuro en su forma libre (CN⁻)*.

En las últimas versiones de la norma, el Ministerio de Ambiente validó los soporte técnicos y científicos aportados por la empresa, los cuales hacían referencia a la forma de medición del cianuro, conservando el valor de *1,0 mg/L de Cianuro en su forma libre (CN⁻)*, tal como lo había manifestado el sector minero.

En el proyecto final de norma del mes de enero de 2015, el valor propuesto por el Ministerio fue de *1,0 mg/L de Cianuro Total (CN⁻)*, valor diferente al concertado en proyectos de normas anteriores. Pese a que se hicieron los comentarios pertinentes al Ministerio sobre esta nueva forma de medir el Cianuro, éste no tuvo en cuenta dichas anotaciones, aduciendo que el nuevo valor propuesto obedecía a estándares internacionales, finalmente este valor fue el que quedó consignado en *la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015*, tal como se puede se puede observar en el artículo N°10 de la resolución 0631 de 2015 (Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones).

El cambio de medida de cianuro libre a cianuro total tiene como implicación directa la revisión de los métodos de DETOXIFICACIÓN de esta sustancia, es sabido que gran parte del cianuro total corresponde al cianuro libre, se pueden formar unos complejos de cianuro con otras sustancias presentes en el material de beneficio que

no alcanzan a ser tratadas por los *métodos de oxidación con los que se cuenta actualmente*

En la actualidad el cianuro que es empleado en los procesos mineros para la obtención del oro, es tratado al final del proceso mediante operaciones de detoxificación, pero estas operaciones no son muy eficientes, dejando trazas de estos contaminantes, lo que conlleva a que los remanentes sean almacenados y confinados en rellenos de seguridad (Cuando estos residuos contaminados con cianuro llegan a los rellenos de seguridad, se les debe aplicar un proceso de estabilización y encapsulamiento con el fin de garantizar su disposición final tal como lo establece el artículo 12 del decreto 4741 de 2005 "*por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral*") evitando que estos contaminantes lleguen a las fuentes hídricas o al suelo.

El cianuro es un grupo químico conformado por un átomo de carbono unido a un átomo de nitrógeno mediante enlace triple. La mayoría de cianuros, bien sea de origen natural o industrial, son venenos potentes de acción rápida. La principal causa de contaminación del agua por cianuro es la actividad industrial e incluye actividades como: *Industria minera y química, tratamiento de aguas residuales, incineración de basura municipal, uso de plaguicidas, entre otras.*

La exposición al cianuro durante un período breve puede causar daños en el cerebro, corazón, producir coma y finalmente la muerte (Nava, Elorza, Uribe, & Pérez, 2007), en los ecosistemas acuáticos, la presencia de concentraciones de cianuro iguales o superiores a 5,0 y 7,2 µg/L reducen la capacidad nadadora e inhiben la reproducción en muchas especies de peces (Olivero, 2014).

La normatividad ambiental de nuestro país permite realizar los vertimientos de las diferentes actividades industriales (Aguas Residuales Industriales) en el medio

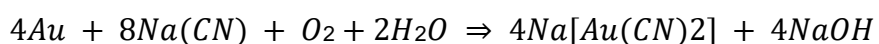
ambiente, generando un riesgo potencial de contaminación para los sistemas naturales de las aguas superficiales, subterráneas y demás cuerpos de agua. La práctica de descargar las aguas de proceso a los cuerpos de agua, ha sido realizada a lo largo de la historia productiva de nuestro país en pro del desarrollo emergente del mismo, algunos industriales realizan estas prácticas de forma responsable, buscando proteger los ecosistemas y el medio ambiente en general; aunque también existen industriales que realizan esta actividad sin ningún tipo de control en la fuente, impactando de forma negativa la vida acuática y afectando la cadena alimenticia (Luz Avané Cataño (12 de Enero de 2014) Costosas sanciones por contaminar el río. Periódico el mundo.

Recuperado de http://www.elmundo.com/movil/noticia_detalle.php?idx=230065&)

En la operación minera se emplea cianuro para recuperar el oro, una vez el oro es recuperado, es llevado a una planta de beneficio en donde es procesado en una solución rica en cianuro, para poder recuperar el oro extraído.

El proceso de *MACARTHUR-FORREST*, es una técnica de cianuración del oro, la cual busca convertir el oro (insoluble en agua) en aniones metálicos complejos de aurocianida, solubles en agua. Debido a la naturaleza venenosa del cianuro este proceso es muy controvertido y su uso está prohibido en varios países y territorios, aunque aún en muchas partes del mundo es utilizado para la extracción de oro (Wikipedia, 2016)

La reacción química que define este proceso se llama la ecuación de *ELSNER*, y se expresa de la siguiente manera:



Se trata de un proceso electroquímico en el que el oxígeno recoge electrones del oro en una zona catódica, los iones de oro, mientras son rápidamente acomplejados por el cianuro alrededor de la zona anódica para formar el complejo soluble tetracianoaurato (2^-). La disolución del oro por cianuración, es un proceso de corrosión electroquímico con reacción heterogénea, ocurrido en la interface del área anódica y catódica.

Una vez recuperado el oro se obtiene una solución rica en cianuro, la cual debe pasar a una etapa de detoxificación con el fin de depurar el contaminante de la solución evitando así que llegue a los cuerpos de agua o a los suelos.

Este proceso de depuración conocido como detoxificación en algunos casos no es suficiente para eliminar completamente el cianuro de la solución, razón por la cual las trazas del contaminante no pueden ser vertidos a las fuentes de agua y debe ser dispuesto mediante otras técnicas o sitios (hornos de incineración, celdas de seguridad técnicas de biorremediación).

Los procesos de detoxificación generan como subproducto o residuo el cual es un lodo, a este se le debe dar un tratamiento especial dado que por sus características fisicoquímicas y tóxicas es considerado un residuo peligroso enmarcado por la normatividad colombiana (Decreto 4741 de 2005 *“Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos Peligrosos generados en el marco de la gestión integral”*).

Existen algunos procedimientos que pueden emplearse y que se han empleado a lo largo de la historia para reducir las concentraciones de compuestos o sustancias tóxicas como el cianuro, cabe resaltar que algunas de estas técnicas bajo un concepto de ingeniería ambiental y producción sostenible no son aceptables, pese

a que sean usados a nivel mundial por diferentes sectores industriales, dichos procedimientos son:

- ✓ Dilución.
- ✓ Eliminación.
- ✓ Conversión a una forma química menos tóxica (normalmente referido como destrucción o degradación en el caso de especies tóxicas de cianuro).

En el caso de la detoxificación del cianuro, los métodos pueden ser agrupados en las siguientes categorías:

- ✓ *Remoción del cianuro:* Volatilización y adsorción en los minerales (carbón activado, calcita y/o caliza)
- ✓ *Oxidación hacia cianato:* Oxidación natural, proceso de peróxido de hidrógeno, proceso de dióxido de azufre, proceso de clorinación alcalina, oxidación biológica y ozonización.
- ✓ *Complejación a cianuro de hierro:* Compuesto poco tóxico, con el potencial de ser removido como una sal doble.

Estas técnicas son muy útiles para controlar los vertimientos realizados en cuerpos de agua a causa de este contaminante.

1. EL PROBLEMA

Optimizar el procedimiento de detoxificación de cianuro en las aguas de BARREN o de proceso, las cuales se generan en la planta de beneficio del oro, al interior de la mina la YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**, con el fin de realizar las descargas de esta solución según los límites establecidos por la normatividad colombiana vigente “Resolución 0631 de 2105”

El proyecto de investigación busca comparar la eficiencia de tres métodos de detoxificación, tales como el Tratamiento con *peróxido de hidrógeno*, *Tratamiento con peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizador* y *Tratamiento con Ácido de Caro*, los cuales han sido establecidos a nivel industrial para la eliminación del cianuro en las aguas residuales generadas en la producción del oro, con el fin de determinar el tratamiento más eficiente, y establecer la viabilidad técnica y económica para su implementación.

2. JUSTIFICACION

La minería aurífera es una actividad altamente riesgosa tanto para la salud humana como para el ambiente, debido principalmente al uso de sustancias químicas contaminantes, y el vertimiento de residuos a los cuerpos de agua, generando impactos al recurso hídrico dado los grandes volúmenes de agua que demanda la actividad aurífera y las consiguientes descargas con altos niveles de contaminación, contribuyendo al deterioro de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, generados los siguientes impactos, (Posada, 2011):

- ✓ Afectación de la disponibilidad del recurso
- ✓ Deterioro de ecosistemas acuáticos
- ✓ Deterioro de la calidad del agua
- ✓ Generación de drenajes ácidos
- ✓ Contaminación con metales
- ✓ Descarga de sedimentos
- ✓ Descargas con hidrocarburos
- ✓ Disposición de Cargas orgánicas

El sector minero es una de las principales industrias consumidoras de cianuro, debido a la capacidad que tiene este para disolver el oro, pero no nos podemos olvidar que el cianuro es un contaminante que representa un grave peligro para la salud y el medio ambiente, los subproductos del proceso de cianuración y la posterior precipitación de oro, son soluciones con un alto contenido de cianuro que son altamente tóxicos y pueden generar principalmente un impacto ambiental en los cuerpos de agua por los vertimientos de las aguas residuales generadas y que en algunos casos pueden presentarse de forma accidental, y no podemos dejar de lado

la emanación de gases como el HCN, compuesto que se forma al bajar el pH de la solución a valores inferiores a 11 y que son tóxicos y letales

En la actualidad se emplean métodos de tipo físico, químico, biológico y natural para realizar la depuración de este contaminante de forma pasiva o activa buscando el cumplimiento normativo para realizar el vertimiento. Según esta problemática y la evolución de la normatividad colombiana surge la necesidad de realizar una comparación de los métodos o técnicas de *DETOXIFICACIÓN* que actualmente se emplean en este sector con el fin de establecer el método más eficiente para la depuración de esta sustancia. El cianuro (CN^-) es una sustancia altamente tóxica, la cual contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple; es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones con metales pesados y puede absorberse por los tejidos con facilidad, se conocen varias formas como es el cianuro de hidrógeno (HCN), el cloruro de cianógeno (CICN), en forma de cristales como el cianuro de sodio (NaCN) o el cianuro de potasio (KCN) y en medios aerobios puede oxidarse a ión cianato (OCN^-) que es 1000 veces menos tóxico (Giraldo,2005).

Actualmente los procesos más empleados aunque en algunos casos no sean los más aceptables desde el concepto de la ingeniería ambiental son:

- ✓ Dilución.
- ✓ Degradación natural.
- ✓ Tratamiento con H_2O_2 .
- ✓ Tratamiento con Ácido de Caro.
- ✓ Tratamiento por cloración.

Realizar la comparación entre estas metodologías o técnicas de detoxificación que han sido ajustadas a nuestra geografía, puede representar el primer paso o el punto

de partida para llegar a pensar en la recuperación del cianuro que está en exceso y retornarlo al proceso productivo, considerando que *la solución resultante que contiene oro se denomina “solución cargada”, La solución residual o “pobre” (es decir, carente de oro, pero aun rica en cianuro) puede recircularse para extraer oro o enviarse a una instalación para el tratamiento de residuos “realizar procesos de detoxificación o un proceso de precipitación para la recuperación del cianuro en forma de sal* y así cerrar el ciclo de vida de este insumo, optimizando el proceso metalúrgico y lograr la meta de una minería sostenible, lo cual sería un beneficio con un alto impacto positivo para nuestro país dado que en Colombia hay una gran riqueza de oro y un gran potencial en las fuentes hídricas. *(Implementar mecanismos de desarrollo limpio o producción más limpia).*

3. OBJETIVO GENERAL

Comparar tres métodos de detoxificación del cianuro, que se emplean a nivel industrial para tratar los efluentes líquidos en la producción de oro, por medio de la menor concentración de cianuro total descargada en ppm, con la meta de lograr lo establecido en la resolución 0631 de 2015 “ ***por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público***”.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar las etapas productivas donde se emplea cianuro para la producción de oro, por medio de un diagrama de procesos.
- Analizar las etapas seleccionadas del proceso para identificar las cantidades de cianuro en términos de kilogramos que ingresan al proceso
- Establecer estequiométricamente las reacciones químicas para la detoxificación del cianuro, a partir de las concentraciones calculadas (ppm), del agua detoxificada
- Determinar la viabilidad técnica y económica de la mejor técnica de detoxificación a partir de la menor concentración de cianuro expresada en partes por millón (ppm).

4. MARCO REFERENCIAL

4.1. ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTALES

La detoxificación en algunos casos no es suficiente para eliminar completamente el cianuro que se encuentra disuelto en los vertimientos generados en la producción minera, este cianuro es un remanente del proceso productivo, y se debe evitar que este llegue al ambiente y genere un impacto negativo en los seres vivos, las fuentes de hídricas y en los suelos, (Isea Ltda, 2008 & Najera, 2011)

La propuesta de investigación busca evaluar la forma más eficiente de realizar la detoxificación del cianuro en pro de disminuir el impacto ambiental generado por los vertimientos realizados (Aunque estos contengan cianuro en bajas concentraciones), en los procesos mineros reduciendo las concentraciones de cianuro, optimizando el proceso seleccionado, y generándose una disminución de otros metales disueltos por precipitación química

La consecuencia indirecta de la propuesta de investigación es poder evaluar la viabilidad técnica y económica de recuperar esta materia prima por vía de precipitación química, con el fin de hacer un reuso de esta y cerrar el ciclo de vida de este insumo.

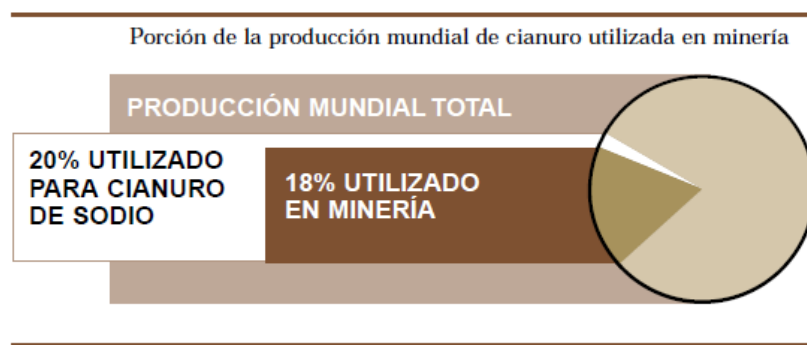
El desarrollo de este trabajo le ayudara al sector minero a evaluar una posible disminución de los costos por reducción de los insumos que intervienen en el proceso de recuperación del oro y minimizando costos operativos, en especial por bajar el consumo de cianuro; sin dejar de lado el impacto positivo que se tendrá en el medio ambiente, debido a la disminución en la concentración de los contaminantes en los vertimientos

4.1.1. Antecedentes

A lo largo de la historia se ha analizado el consumo del cianuro y existe una gran preocupación por el abundante consumo en los procesos industriales, lo cual conlleva a prestar interés en el control y en la 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.

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, principalmente para la recuperación de oro, (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001)

Figura 1. Producción de mundial de CN



Fuente: El manejo del cianuro en la extracción de oro por Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001

La actividad minera es una de las principales industrias consumidoras de cianuro, el cual es empleado para extraer oro (y plata) del mineral, en particular mineral de baja ley y mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y la separación por gravedad. El cianuro es un

contaminante que representa un grave peligro para la salud y el ambiente, principalmente por el impacto ambiental causado en los cuerpos de agua, (Johnson, 2015 & Posada, 2011).

Las especies de cianuro que podemos encontrar son de carácter inorgánico y orgánico y están representadas así:

Tabla 1. Clasificación de los cianuros según su naturaleza

CIANUROS INORGÁNICOS	
CLASIFICACIÓN	COMPUESTOS
Cianuro libre	CN ⁻ , HCN
Cianuros simples- Solubles	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂
Sales neutras insolubles	Zn(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , Ni(CN) ₂ , CuCN, AgCN
Complejos de cianuro débiles	Zn(CN) ₄ ²⁻ , Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ²⁻
Complejos de cianuro moderadamente fuertes	Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ²⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻
Complejos de cianuro fuertes	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₅ ²⁻ NO, Co(CN) ₆ ⁴⁻
CIANUROS ORGÁNICOS (NITRILOS)	
CLASIFICACIÓN	COMPUESTOS
Alifáticos	Propinitrilo, acetonitrilo, acrilonitrilo
Aromáticos	Benzonitrilo, cianopiridina.

Fuente: Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro en aguas residuales de mina

Los impactos ambientales generados por las actividades de exploración y explotaciones mineras dedicadas a la extracción del oro pueden estudiarse en dos grupos:

- Los de la propia actividad minera, los cuales son impactos ambientales negativos que están asociados a cualquier otra explotación a cielo abierto y socavón (impacto visual en el paisaje), y cuyos impactos deben minimizarse mediante técnica de relleno y restauración del terreno con la ayuda de materiales estériles de la propia actividad. Cada proyecto minero debe contar con un plan de abandono y levantamiento de sus entables con el fin de garantizar la restauración de la zona explotada.
 - Aquí se debe considerar la minería ilegal, artesanal o informal, la cual es un foco devastador para la naturaleza, que genera daños en los recursos y en muchos casos estos impactos no son medidos, y solo se percibe la vulneración de los recursos naturales

- Las disoluciones acuosas con un alto contenido de residuos cianurados u otro tipo de metales pesados (principalmente mercurio), propios de la actividad de recuperación del metal precioso, los cuales deben ser gestionados adecuadamente y en algunas ocasiones los métodos depuración no son lo suficientemente efectivos.
 - Los cianuros provienen de los tanques de las plantas de beneficio donde es empleado actualmente en la lixiviación (el cianuro de sodio se disuelve en agua donde, en condiciones ligeramente oxidantes, disuelve el oro contenido en el mineral) y separación del oro del resto de metales (sobre todo cobre) del mineral.

Adicional a esto la actividad minera, genera una gran variedad de residuos sólidos y líquidos; los residuos de mayor volumen e impacto ambiental están asociados al área de producción (planta de beneficio) donde hay un alto consumo de cianuro y una alta generación de residuos líquidos. Los principales residuos generados en la actividad minera son: soluciones ricas en cianuro, lodos con contenidos de metales

pesados procedentes del tratamiento de las aguas residuales industriales, residuos de materias primas empleados en el proceso de producción, aceites y grasas procedentes de las operaciones de mantenimiento.

Otro de los factores que generan un gran impacto ambiental es el alto consumo de agua en las etapas de producción, las cuales a su vez generan un alto caudal de vertimiento, estos vertimientos generan los siguientes problemas ambientales:

- Consumo de oxígeno disuelto en las corrientes de agua.
- Variaciones en la DQO y en DBO₅.
- Contendió de sustancias toxicas (contenido de metales pesados entre ellos mercurio y cianuro).
- Aumento en la concentración de sólidos suspendidos.
- Variaciones de pH.

Las causas de intoxicación con los cianuros son muy variadas debido al gran uso que se le ha dado; el cianuro es un inhibidor enzimático que bloquea la producción de ATP (Adenosín Trifosfato) induciendo a la hipoxia celular; La ingestión de 200 mg de cianuro de potasio o de sodio puede ser letal, es muy rápido el inicio de los signos y síntomas luego de una exposición e incluyen nauseas, olor a almendras amargas, convulsiones, coma, depresión respiratoria, colapso cardiaco entre otras. (Giraldo,2005).

El impacto ambiental de mayor preocupación provocado por la actividad aurífera, es la contaminación del agua, impacto causado por diferentes vías tales como: la gran demanda del recurso, el vertimiento de los residuos líquidos sin tratamiento a los cuerpos de agua, la alteración del cauce natural de ríos y cuencas, este recurso sufre una gran afectación desde la minera legal como la ilegal, siendo este último sector el que más vulnera el recurso teniendo en cuenta que este tipo de minería es muy difícil de controlar, y como consecuencia tenemos que estas aguas se vuelvan

inutilizables por el hombre y demás seres vivos, el cianuro tiene la propiedad de enlazarse fuertemente con los iones metálicos presentes en la materia orgánica, como es el caso del hierro presente en las proteínas, que son necesarias para el uso del oxígeno a nivel celular inhibiendo la respiración a nivel celular

El cianuro no solo tiene una afectación ambiental directa sino que sus niveles de toxicidad reportados en la hoja de seguridad para el cianuro de potasio (OSHA (Occupational Safety and Health / Administración de Seguridad y Salud Ocupacional) Límite de exposición permisible: 5 mg/m³ de la piel (como CN)) y una DL₅₀ (dosis letal) (oral, ratas): 6 mg/kg, muestran que el cianuro es un contaminante con un alto impacto negativo no solo en ambiente sino en la salud , teniendo en cuenta que el cianuro como gas (ácido cianhídrico) es el más tóxico ya que actúa en forma veloz en el organismo y produce una asfixia mortal en un ambiente cerrado y reducido. El gas de cianuro se evapora y dispersa rápidamente en espacios abiertos haciendo que sea menos dañino al aire libre. Además, es menos denso que el aire y por esta razón tiende a elevarse, el cianuro diluido en agua va a depender de la concentración que tenga para que sea tóxico. "Entre 5 y 7 microgramos por litro es tóxico para la reproducción de algunos peces, si una persona ingiere esa cantidad no presentará ninguna sintomatología pero entre 20 y 70 microgramos es mortal para los peces y es tóxico para el humano sin generar mortalidad. Pero cuando pasa los 200 microgramos por litro de agua es mortal para cualquier especie". (Olivero, J. (2014))

En Colombia, Antioquia es uno de los departamentos con mayor variedad de minerales o recursos explotables entre ellos cuenta con, metales preciosos, caliza y carbón, pero la explotación de estos atributos mineros han generado un impacto significativo al medio ambiente a partir de su explotación y/o beneficio económico.

A lo largo de la historia se han estudiado los impactos ambientales de esta actividad en las fuentes hídricas como es el caso de la región antioqueña, donde se deja ver las consecuencias de la zona aurífera de esta región, la cual es ya una de las más contaminadas del mundo.

Segovia es un municipio de Colombia, situado en la subregión nordeste del departamento de Antioquia, en donde existen cientos de beneficiaderos de oro y su gran mayoría ilegales (Gaviria, 2011), dado que la minería es la principal fuente de ingresos de la zona, por no decir que es la única, pero esta práctica ilegal no tiene ningún tipo de control, ni la técnica para la recuperación del oro y esta es una de las principales razones por la cual las fuentes de agua están contaminadas, como es caso de la quebrada la *CIANURADA*, que pasa por la mitad del pueblo (Segovia Antioquia), esta vierte sus aguas a la quebrada el Aporriado afluente de la quebrada Doña Teresa (perteneciente a la cuenca del río Bagre) y que desemboca en río el Nechí, donde las retroexcavadoras multiplican el daño ambiental ocasionado aguas arriba; La gran mayoría de estos cuerpos de agua son afectados actualmente por diferentes niveles de contaminación resultado de la explotación tanto en aluviones como en vetas, depositando en sus corrientes Mercurio, cianuro y otros elementos contaminantes (Isea Ltda, 2008).

Figura 2. Funcionamiento de una mina a cielo abierto



Fuente. Minería a cielo abierto, periódico el Tiempo 2013.

En la actualidad se emplean métodos de tipo físico, químico, biológico y natural para realizar la depuración de este contaminante de forma pasiva o activa buscando el cumplimiento normativo para realizar el vertimiento, según esta problemática y la evolución de la normatividad colombiana (antiguo decreto 3930 de 2010 y resolución actual 0631 de 2015) surge la necesidad de realizar una comparación de los

métodos o técnicas de detoxificación que actualmente se emplean en este sector con el fin de evaluar el método más eficiente y viable para la depuración de esta sustancia, actualmente los procesos, métodos o técnicas más empleados son:

- Dilución.
- Degradación natural.
- Tratamiento con H₂O₂.
- Tratamiento con Ácido de Caro.
- Tratamiento por cloración.

Algunas de estas técnicas ya han sido evaluadas en el mundo con el fin de implementar un nuevo método para depurar este contaminante como lo expone la empresa *Río Nancea Gold Mines en el trabajo DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO PARA LA ELIMINACIÓN DE CIANURO DE AGUAS RESIDUALES DE MINA*, en la actividad minera que se desarrolla en cinturón del Río Narcea, en España, con aguas residuales procedentes de la Planta “El Valle” en Belmonte (Asturias) (Fernández, 2000).

Actualmente existen tecnologías amigables para la exploración y explotación de oro con el medio ambiente y de alto rendimiento, pero que demandan una gran inversión económica, lo cual las hace inasequibles para algunos actores que se dedican a esta actividad (pequeña, mediana y artesanal). Sin embargo, mediante la aplicación de principios de Producción Más Limpia (PML) y la aplicación de técnicas de remediación apropiadas, se puede lograr la mitigación de los impactos causados por esta actividad a un razonable costo económico

Estos procesos se utilizan no solo para recuperar el cianuro si no otro tipo de sales, con el fin de cerrar los ciclos productivos y realizar una recuperación de oro sustentable aplicando programas PML (Producción Más Limpia).

En Colombia se han evaluados técnicas para el tratamiento de residuos líquidos provenientes de la explotación y beneficio minero, con el fin de determinar la aplicación en el país, este trabajo se realizó a nivel teórico (documental), y no se estableció la comparación a nivel experimental entre los métodos empleados, (Posada, 2011).

En nuestro país se utilizan técnicas de tratamiento al finalizar la cadena de producción con el fin de mitigar posibles impactos ambientales por las descargas realizadas debido al aporte de este contaminante (en cuerpos de agua y suelo), pero aún no se evalúa la eficiencia en cada uno de los tratamientos, en pro de establecer y valorar una técnica de recuperación para este cianuro con el fin de retornarlo al proceso.

Cualquier tipo de actividad minera, (grande, mediana y pequeña escala, tecnificada o no tecnificada, legal o ilegal) representa un grave peligro para la salud humana y un gran impacto al ambiente, debido principalmente al impacto negativo causado sobre el recurso hídrico por el vertimiento de los residuos líquidos y sólidos, por tal motivo surge la necesidad de evaluar y comparar las técnicas de detoxificación aplicadas a nivel mundo y a nivel país con el fin de establecer cuál es la más eficiente en términos de remoción de cianuro y establecer un punto de referencia para adaptarla a la realidad minera de nuestro país e integrar este proceso a las principales técnicas de producción más limpia que actualmente se aplican en este sector, de tal forma que se realice un equilibrio entre lo productivo y el ambiente.

La recopilación y el análisis crítico de las técnicas de remediación del recurso hídrico impactado por los efluentes ácidos de la explotación de oro representa un primer paso hacia la meta de resarcir el daño causado por la actividad aurífera a un recurso natural tan importante como lo es el hídrico; tema de la mayor importancia debido a

que Colombia es un país que posee grandes riquezas tanto en oro como en este recurso (hídrico).

4.1.2. La minería aurífera

Los indígenas explotaron y manipularon el oro para elaborar ornamentos, alhajas y artefactos de uso doméstico, estas figuras hacían parte de los cultos y fueron símbolo de poder en los diferentes rituales que efectuaban. Con la llegada de los españoles los indígenas fueron desplazados de sus costumbres culturales y pasaron a ser usados en la explotación del metal precioso.

En el siglo XVI, algunas ciudades en Colombia, tuvieron un desarrollo importante gracias a este metal algunas de estas ciudades son: Cali, Popayán, Santafé de Antioquía, entre otras. Poco a poco se vio como se hizo mayor la explotación del metal precioso en el territorio colombiano hasta el punto de contar con mano de obra africana, haciendo que Colombia aportara el 40% de la producción mundial de este metal.

Al finalizar el siglo XVII la actividad minera alcanza su mayor importancia siendo esta la principal fuente de ingreso del virreinato, los indígenas fueron sustituidos en su totalidad por esclavos africanos, alcanzando una expansión en el territorio nacional, especialmente en los departamentos de Antioquía, donde el 4.1 % de la población hacía parte de la actividad minera, (Buitelaar, 2001).

La actividad minera en Colombia es bastante antigua, inclusive se visualizaban rasgos de ilegalidad en el siglo XVI. Surge aproximadamente en 1500 en Antioquia, como una actividad de la colonia española que se caracterizaba por ser una institución más que todo esclavista, desconociendo desarrollos tecnológicos y obviando por completo el ambiente. De hecho los primeros esfuerzos colonizadores,

así como los relatos más antiguos de los primeros europeos, estaban encaminados casi en su mayoría en llevar a España las riquezas que estaban por recoger, particularmente oro, plata y perlas

La región de Antioquia, se caracteriza desde la colonia por la pequeña minería, a mediados del siglo XIX se fue abriendo paso la gran empresa, con la minería de oro y plata, en el siglo XIX Colombia logró integrarse como república independiente a la economía mundial con un exitoso producto de exportación, configuró una eficaz red de caminos de herradura que animaron el comercio y la colonización de baldíos, creó el ambiente para que numerosas personas desarrollaran habilidades técnicas, empresariales y gerenciales, propició una distribución amplia del ingreso por exportaciones que impulsaron el consumo de bienes manufacturados y permitió la acumulación de capitales que se invirtieron en otras actividades como la banca, los transportes, la agricultura y la financiación del Estado.

El suelo de Antioquia, es un suelo rico en minerales de oro en toda su extensión. Sus montañas están cruzadas por un sin número de filones y las hoyas de sus ríos forman una serie no interrumpida de aluviones auríferos, se puede decir que este departamento es como una inmensa red donde son pocos los ríos o riachuelos donde no se encuentra este mineral.

La región bañada por los ríos Porce y Nechí, "cuyas arenas son verdaderamente de oro" (J.M. Restrepo), y por sus afluentes, es incontestablemente la más rica. Santa Rosa, situada en un terreno cortado por enormes barrancos formados al explotar sus minas, ocupa un cerro aluvial de finísimo oro. Por las calles de Remedios asoman las crestas de anchos filones de cuarzo; Zaragoza, Zea, Cruces, Anorí, Campamento, Yarumal, Angostura y Amalfi, están circunvalados de riquísimos placeres que se benefician continuamente. De esta opulenta región del Norte se extrae más de la mitad del oro que produce el Departamento, (García, 1978).

4.1.3. Métodos de explotación y beneficio

El oro de veta o filón se extrae en algunos casos a cielo abierto pero en la mayoría de las veces en forma subterránea; los sistemas de beneficio son variados y complejos cuando el mineral está compuesto por un complejo de sulfuros entre los cuales hay elementos que obligan al gran consumo de cianuro para su separación, se hace necesario efectuar la tostación previa para luego hacer la cianuración y flotación respectiva, en algunos casos se puede obtener oro libre por la batea, antes de la cianuración.

El oro de aluviones, en aguas poco profundas, se extrae mediante la actividad llamada mazamorreo o barequeo que consiste en lavar en bateas las arenas auríferas, que por densidad del oro nativo se separa de las partículas como la magnetita, ilmenita, cuarzo, y otros minerales, debido a su alto peso específico, obteniéndose lo comúnmente llamado chicharrones, pepita y laminillas de oro.

Cuando el oro está asociado con platino y otros metales, para su separación se puede utilizar el mercurio en la batea o en el laboratorio; el producto se recoge, se lava y se exprime en un lienzo para obtener la *amalgama*, la cual está compuesta de oro, plata, plomo, zinc, cobre y otros metales, menos el platino, el cual queda libre. Para la afinación del oro contenido en la amalgama, se hacen dos etapas, así:

1. Extracción del mercurio mediante su evaporación en una retorta, condensado simultáneamente en mercurio volatilizado, dentro de la retorta queda el producto obtenido al finalizar el proceso, y consiste en una esponja de oro y plata con impurezas presentes.
2. Tratamiento de la esponja obtenida, se somete a una fundición en crisol con una carga de fundentes que tienen por objeto reducir el punto de fusión de los metales oro y plata y oxidar las impurezas (plomo, zinc, cobre, etc.) para que pasen a formar parte de la escoria, como fundentes encontramos

- Bórax
- Carbonato de sodio
- Nitrato de potasio
- Vidrio o arena (sílice)

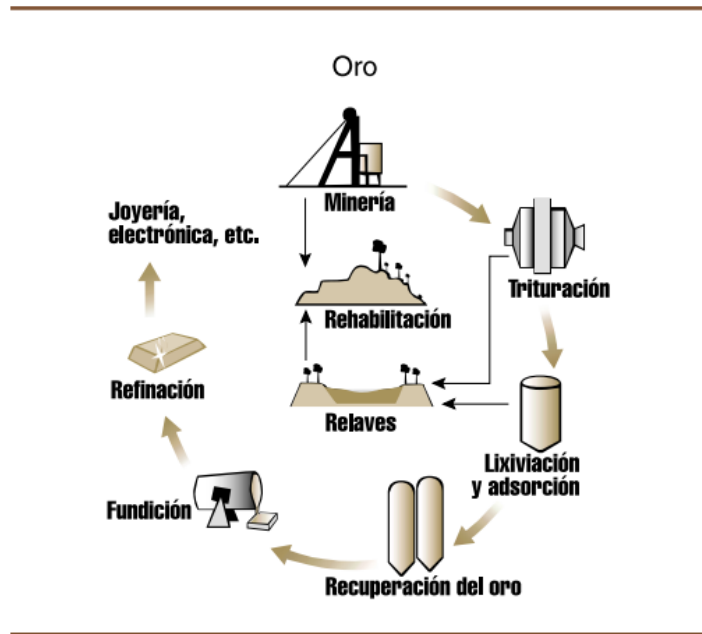
Una vez fundido el conjunto, se vacía en un molde o lingotera en donde por diferencia de peso específico el oro ligado con la plata existente se deposita en el fondo del molde y la escoria permanece en la parte superior. Estas dos partes son bien definidas y fáciles de separar. En la escoria quedan presentes en forma de óxidos, las impurezas que contenía la esponja; esta escoria es vítrea y su color varía según el óxido predominante.

4.1.4. El cianuro en la extracción de oro

Actualmente existe una fuerte controversia por el uso de cianuro de sodio en la actividad minera, la propiedad que interesa del cianuro es la formación de complejos con el oro, lo que permite extraerlo eficientemente del mineral. El cianuro se recircula en el proceso, pero eventualmente una parte se descarta y se va acumulando en los diques de cola. En estos diques se va degradando, o se procesa antes de descargar el agua a los ríos u otros cuerpos de agua. A diferencia de las dioxinas y otros contaminantes orgánicos persistentes, el cianuro no es estable en el ambiente y no se acumula en la cadena trófica.

El cianuro es utilizado en la industria minera para extraer oro y plata del mineral, en particular mineral de baja ley y mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y la separación por gravedad.

Figura 3. Producción de oro



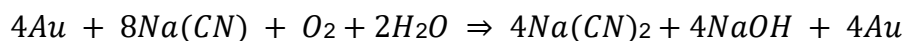
Uso del cianuro en la producción de oro

Fuente: El manejo del cianuro en la extracción de oro por Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001.

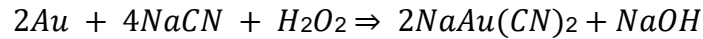
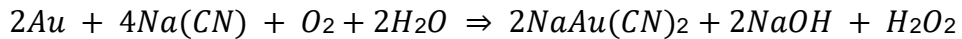
4.1.5. El proceso de cianuración.

El proceso de cianuración para extraer el oro de sus minerales viene empleándose hace casi un siglo, desde que se utilizó por primera vez en Nueva Zelanda y en África.

Para conseguir recuperar los metales valiosos de granulometría muy fina una vez tenían sus superficies expuestas (liberadas), se aplicaba el proceso de cianuración a los residuos del proceso de flotación de la planta, mediante su disolución con cianuro de sodio, la reacción química que tiene lugar durante el proceso de cianuración en este caso, inyectando aire en los tanques de proceso es:

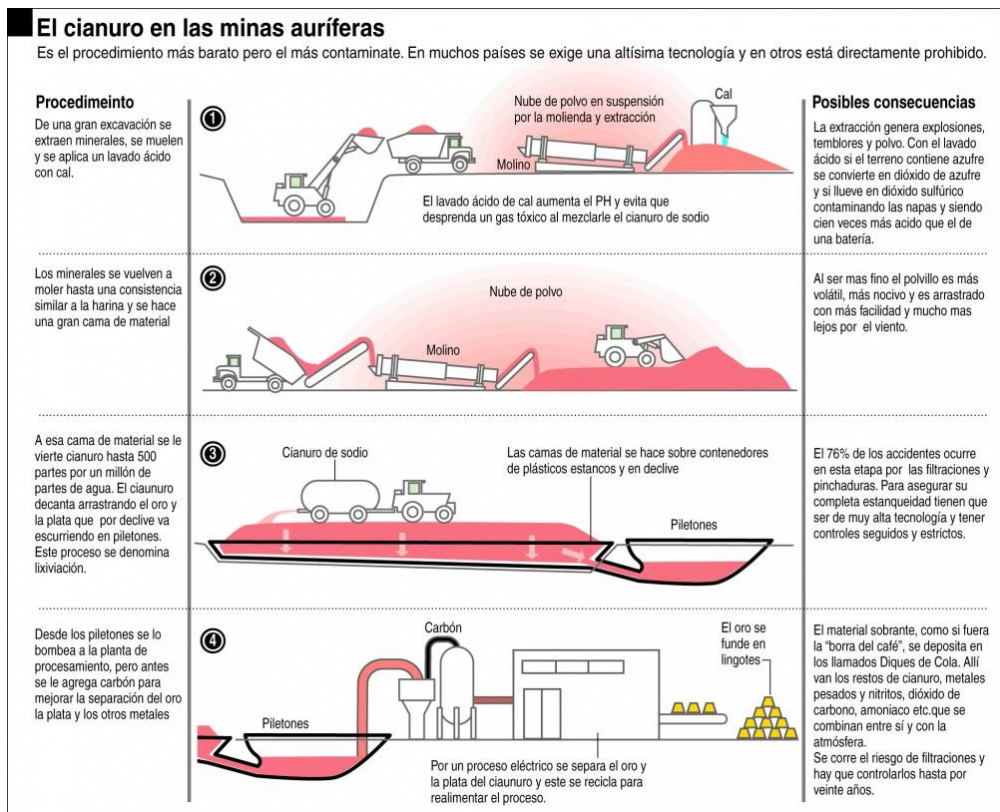


La disolución del oro por el cianuro, es un proceso de dos pasos en el que se forma peróxido de hidrógeno como compuesto intermedio así:



Es posible emplear disoluciones de cianuro relativamente bajas debido al fuerte complejo formado entre el cianuro y el oro. En ausencia de otros cianuros metálicos “complejos”, una disolución de cianuro de NaCN de 100 mg/L (es decir aproximadamente 50 mg/L de cianuro libre) puede proporcionar el máximo de velocidad y de extensión de la disolución.

Figura 4. Extracción de oro con cianuro por el método carbón-in-leach



Fuente: Lixiviación con cianuro por ECYT-AR

Tras la disolución es necesario separar los estériles de la solución fértil o madre y, posteriormente, recuperar los metales preciosos de esta solución, en la actualidad, existen fundamentalmente dos procesos industriales:

Merrill crowe: Tras la separación de los sólidos de la solución fértil (filtración o contracorriente y decantación) se recupera el oro por precipitación con polvo de zinc. El zinc sustituye al oro o plata en el compuesto soluble auro-cianuro o argento-cianuro, quedando disuelto y precipitando el oro.

Posteriormente, el precipitado se filtra, calcina y funde para obtener el oro-plata en lingotes (bullón).

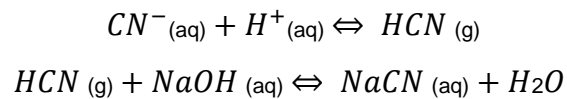
Adsorción con carbón activado, por varios métodos:

- A. Carbón en Pulpa (CIP): Primero se cianura y posteriormente, en otros tanques, se adsorbe el auro-cianuro sobre el carbón.
- B. Carbón en Lixiviación (CIL): La disolución con cianuro y la adsorción con carbón activo tiene lugar al mismo tiempo en los mismos tanques.
- C. Carbón en Lixiviación con Oxígeno (CIL O): Igual que el anterior, introduciendo además oxígeno para mejorar las condiciones lixiviación del cianuro.

4.1.6. El proceso acidificación-volatilización- regeneración (AVR) para la recuperación del cianuro

Este método es empleado para la eliminación de complejos cianurados disueltos en un efluente. El proceso de Acidificación-Volatilización- Regeneración (AVR) provoca un descenso del pH de la solución, utilizando ácido sulfúrico, para favorecer de este modo la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio en contracorriente.

Durante todo el proceso se extremen las precauciones para asegurar que, en todo momento, el pH de la solución esté en el rango alcalino, de forma que el ácido cianhídrico no se escape hacia la atmósfera, las reacciones que tienen lugar son:

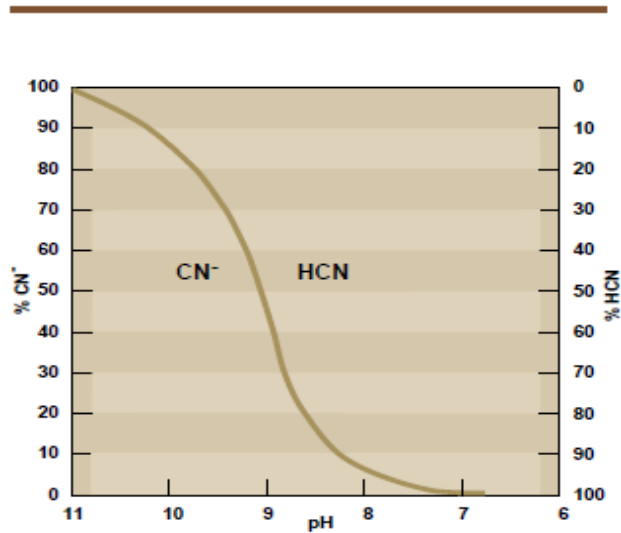


El cianuro de sodio formado es recirculado al proceso productivo, influyendo positivamente en la economía del proceso de cianuración, a la solución detoxificada, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. (Pruebas piloto, muestran que los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde 330 mg/L a menos de 2 mg/L).

El proceso de *Acidificación/Volatilización*, Se basa en el equilibrio mostrado en la Figura 5; de la cual se observa que a menores valores de pH se presenta mayor concentración de HCN (Ácido cianhídrico) en la solución y por consiguiente, mayores posibilidades de volatilización del mismo.

Con este método, tras la acidificación, la solución queda prácticamente libre de cianuros, pero requiere ser neutralizada antes de su descarga. (La variable crítica de este proceso de forma directa es el rango de pH y de forma indirecta es la temperatura)

Figura 5. Equilibrio [HCN]/ [CN⁻]



Fuente: El manejo del cianuro en la extracción de oro por Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001.

Etapas de la lixiviación con Cianuro, (ECYT-AR, 2012):

1. De una gran excavación se extraen minerales, se muelen y se aplica un lavado ácido y con cal.
2. Los minerales se vuelven a moler hasta una consistencia similar a la harina y se hace una gran cama con el material
3. A esa cama de material se le vierte cianuro hasta 500ppm, el cianuro decanta arrastrando el oro y la plata que por declive va escurriendo en piletones. Este proceso se llama lixiviación
4. Desde los piletones se bombea a la planta de procesamiento, pero antes se agrega carbón, para mejorar la separación del oro, la plata y posibles metales

Las principales consecuencias de esta lixiviación son:

1. La extracción genera explosiones, temblores y polvo. Con el lavado ácido si el terreno contiene azufre se convierte en dióxido de azufre y si llueve en ácido sulfúrico (Generación de lluvia ácida)

2. Al ser más fino el polvillo es más volátil, más nocivo y es arrastrado con mayor facilidad y mucho más lejos por el viento.
3. Por las cantidades de cianuro que se aplican esta es la etapa de mayor riesgo ambiental y ocupacional. Se requieren grandes tecnologías y amplios controles para garantizar la eficiencia de este proceso.
4. El material sobrante es depositado en los llamados diques de colas, allí van los residuos de cianuro, metales pesados, nitritos, dióxido de carbono, amoníaco, etc., que se combinan entre si y la atmosfera. Hay riesgos de infiltración, filtración y escurrido de este desecho.

A pesar de la relativa especificidad de la reacción de oro-cianuro, hay otros metales y componentes inorgánicos que reaccionan a la vez con el cianuro y en cierta medida con el hidróxido que debe estar presente para mantener el cianuro en forma iónica, las reacciones con minerales ferríferos, es decir pirita y azufre libre, son de gran importancia en muchos casos, ya que estos minerales figuran entre los más consumidores de cianuro de una mina de oro.

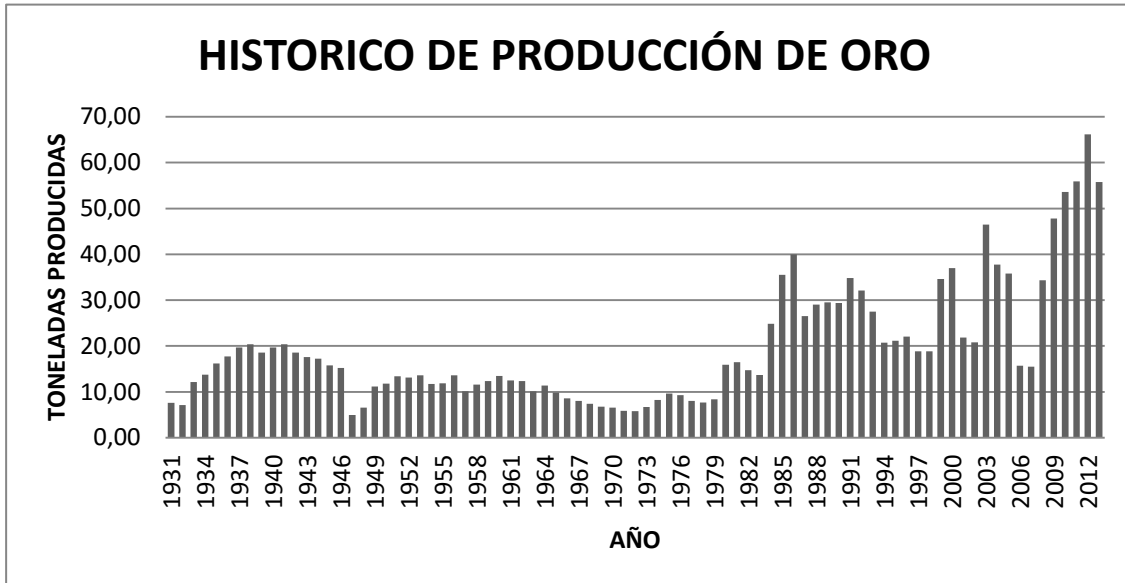
Cuando la mena se trata directamente con disoluciones de cianuro, tiene lugar la formación continua de tiocianato con ambos minerales y se acelera bajo condiciones que combinen una aireación parcial o insuficiente con una elevada alcalinidad. La producción de tiocianato es mayor para los minerales que contengan azufre libre.

Tabla 2. Histórico de producción de oro

AÑO	VOLUMEN TONELADAS TON	AÑO	VOLUMEN TONELADAS TON	AÑO	VOLUMEN TONELADAS TON	AÑO	VOLUMEN TONELADAS TON	AÑO	VOLUMEN TONELADAS TON
1931	7,594	1948	6,532	1965	9,837	1982	14,702	1999	34,599
1932	7,122	1949	11,181	1966	8,562	1983	13,641	2000	37,018
1933	12,115	1950	11,801	1967	8,012	1984	24,879	2001	21,813
1934	13,755	1951	13,397	1968	7,423	1985	35,546	2002	20,823
1935	16,196	1952	13,133	1969	6,780	1986	39,995	2003	46,515
1936	17,730	1953	13,601	1970	6,548	1987	26,546	2004	37,739
1937	19,655	1954	11,741	1971	5,874	1988	29,020	2005	35,786
1938	20,405	1955	11,845	1972	5,810	1989	29,506	2006	15,683
1939	18,557	1956	13,634	1973	6,725	1990	29,352	2007	15,482
1940	19,655	1957	10,112	1974	8,232	1991	34,833	2008	34,321
1941	20,405	1958	11,562	1975	9,601	1992	32,113	2009	47,838
1942	18,557	1959	12,377	1976	9,265	1993	27,469	2010	53,606
1943	17,589	1960	13,497	1977	7,998	1994	20,760	2011	55,908
1944	17,217	1961	12,474	1978	7,665	1995	21,136	2012	66,178
1945	15,760	1962	12,343	1979	8,378	1996	22,073	2013	55,745
1946	15,193	1963	10,094	1980	15,876	1997	18,811		
1947	4,977	1964	11,345	1981	16,460	1998	18,811		

Fuente: Servicio Geológico Colombiano, Banco de la República, Ministerio de Minas y Energía, Minercol e Ingeominas (2004-2011),

Figura 6. Histórico para la producción del oro en Colombia

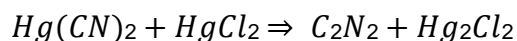


Fuente: Servicio Geológico Colombiano, Banco de la República, Ministerio de Minas y Energía, Minercol e Ingeominas (2004-2011)

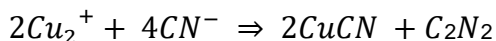
4.1.7. Compuestos derivados del cianuro

El radical CN^- es un Seudo – Halógeno (es decir en muchos aspectos su química es como de la de un halógeno) y aunque el C_2N_2/HCN (cianógeno y Ácido cianhídrico) son termodinámicamente inestables con respecto a su descomposición en sus elementos, la hidrolisis por el agua y la oxidación por el oxígeno atmosférico, ellos, y el ion cianuro, son cinéticamente estables.

El C_2N_2 es un gas incoloro muy venenoso (p.e $-21.0^\circ C$) que cuando esta puro, permanece inalterado durante largos periodos de tiempo, es uno de los compuestos más endotérmicos que se conocen, el cual se puede preparar calentando cianuro de mercurio (II) con el cloruro a $300^\circ C$



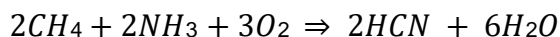
Otra forma de prepararlo es por la oxidación del cianuro de hidrógeno con aire, sobre un catalizador de plata, y la oxidación de cianuro acuoso por el ion Cu_2^+



El cianógeno tiene una estructura lineal que se formula $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, pero el acortamiento del enlace C-C indica que hay una deslocalización electrónica. Arde en el aire, con una llama muy caliente. Entre sus semejanzas con los halógenos se encuentra la disociación térmica en radicales CN a elevadas temperaturas y la hidrólisis por los álcalis para formar cianuro y cianato:



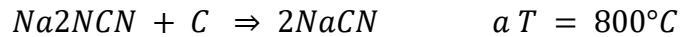
El cianuro de hidrógeno o Ácido cianhídrico (HCN), es un líquido incoloro extremadamente venenoso (p.e 26.0°C), se prepara en pequeña escala, por acción de un ácido diluido sobre el cianuro sódico, industrialmente se obtiene mediante una oxidación catalítica del metano y amoníaco a 800°C



El líquido polimeriza fácilmente, dando los compuestos $\text{HC}(\text{NH}_2)(\text{CN})_2$ y $(\text{H}_2\text{N})(\text{NC})\text{C} = \text{C}(\text{CN})(\text{NH}_2)$, polímeros de peso molecular elevado; en presencia de trazas de agua y amoníaco, forma la adenina y por reducción se convierte en metilamina. En disolución acuosa, el cianuro de hidrógeno, en contraste con los haluros de hidrógeno es un ácido muy débil ($\text{PK}_a = 9,5$) y se hidroliza lentamente a formiato amónico.

El cianuro de sodio es una de las sales más importante del ácido, se obtiene calentando sodamida con carbono, reacción en la que se forma el intermedio cianamida sódica





El cianuro de sodio se utiliza industrialmente en la extracción del oro y la plata, este cianuro al igual que el de potasio se cristalizan a temperatura ambiente, donde el ion CN^- se comporta con un ion de rotación libre.

El cianuro de mercurio (II), como el cloruro de mercurio (II), es soluble en agua y forma una disolución en la que el compuesto no está ionizado; el cianuro de plata es escasamente soluble, (Sharpe, 1993).

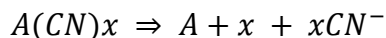
Los diferentes compuestos de cianuro se pueden clasificar en:

- Cianuro total: Se denomina así a todo los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y todos los cianuros complejos, que incluyen los cianuros fácilmente disociables en ácido débil (cianuros WAD, en sus siglas en inglés).
- Cianuro libre: Es el término utilizado para describir tanto al ion cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. Por ejemplo, las briquetas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ion sodio y el anión cianuro; este último se combina luego con el ion hidrógeno para formar el HCN donde la concentración del ion hidrógeno en el agua del proceso dependerá del pH existente en la solución, (véase Figura 5: equilibrio HCN/ CN^-). Las soluciones ácidas favorecen la presencia de HCN y a valores de pH menores a 7 casi todo el cianuro libre está presente como HCN. A un pH aproximadamente de 9,24, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales.

El cianuro de hidrógeno puede oxidarse a cianógeno o ácido ciánico (cianato). El cianógeno es un gas soluble en agua con una presión de vapor de 5 atm a 20°C, debido a que este es altamente reactivo en solución, no permanece sin cambiar por largo tiempo en el ambiente. Algunos resultados de laboratorio indican que bajo condiciones aeróbicas, el ion cianato es relativamente estable en agua en un rango de pH de 6,8 a 7,2 y de 4,2 a 5,5 por 10 días de experimento a temperatura ambiente.

El cianuro libre ocurre raramente en la naturaleza debido a la alta reactividad de la molécula, a bajas concentraciones en el ambiente, el cianuro podría:

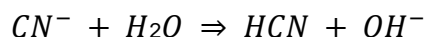
- Reaccionar con varias formas de azufre de piritas u otros constituyentes de minerales.
 - Acomplejarse con trazas de iones metálicos.
 - Liberarse a la atmósfera y dispersarse.
 - Metabolizarse por microorganismos.
 - Oxidarse a cianato y degradarse químicamente a amonio y dióxido de carbono.
 - Reaccionar con materia orgánica.
 - Hidrolizarse a amonio y formiato
-
- Compuestos simples de cianuro: Los cianuros simples se definen como las sales de ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc.), los cuales se disuelven completamente en soluciones produciendo cationes alcalinotérreos libres y aniones cianuros, existe un amplio rango de solubilidades para los cianuros simples. Los compuestos solubles, particularmente los cianuros de álcali, se ionizan para liberar los iones cianuro de acuerdo a la siguiente reacción:



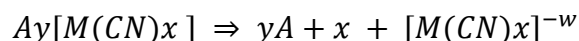
Dónde: “x” representa la valencia de A

La solubilidad de estos compuestos se ve influenciada por el pH y la temperatura.

La reacción de hidrólisis del ion cianuro con el agua produce ácido cianhídrico según:



- Compuestos complejos de cianuro: Los cianuros metálicos complejos se representan generalmente por la fórmula $A_yM(CN)_x$, donde “A” es el álcali, “y” es el número de álcalis, “M” es el metal pesado (hierro ferroso o férrico, cadmio, cobre, níquel, plata, zinc u otros) y “x” es igual a la valencia de A tomada y veces más la valencia del metal pesado. Los cianuros complejos solubles liberan el radical o ion complejo $M(CN)_x$, según:



En esta ecuación, “w” es el estado de oxidación de A en la molécula original. El ion complejo puede seguir disociándose liberando el ion cianuro. En general el ion complejo es más estable que el compuesto original por lo que la subsiguiente disociación es relativamente menor. Dentro de los compuestos complejos de cianuro están incluidos los complejos de cianuro disociable en ácido débil (CNWAD) y los complejos fuertes.

- Cianuro disociable en ácido débil (CNWAD): Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4,5.

- Cianuro complejos fuertes: Cianuros de hierro, ferrocianuros, en los cuales el hierro tiene un estado de oxidación de +2 y el ferricianuro, donde el hierro se ha oxidado a +3. El ferrocianuro es la forma usual en solución a potenciales RÉDOX, pero rápidamente se puede oxidar a ferricianuro.

Los cianuros de hierro desde el punto de vista ambiental requieren especial atención debido a su gran estabilidad en ausencia de luz y su tendencia a disociarse en su presencia, aunque esos complejos resisten la degradación natural hasta la disipación total del cianuro libre y los complejos de cianuro metálicos son más rápidamente degradables. Los ferricianuros son capaces de desprender niveles tóxicos de ácido cianhídricos cuando se exponen a intensa radiación ultravioleta.

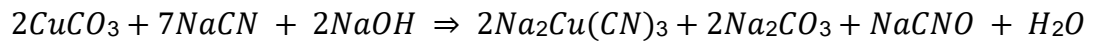
En general, las distintas especies que incorporan en su composición al ion cianuro pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes categorías que pueden ser de carácter orgánico e inorgánico tal como se expresa en la Tabla N°2 Clasificación de los cianuros según su naturaleza

Adicional a estos los compuestos afines al cianuro generados como subproductos y que están asociados a él son:

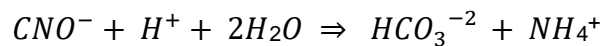
- El cianato (CNO^-)
- El tiocianato (SCN^-)
- Los iones nitrato (NO_3^{2-}) y nitrito (NO_2^-),
- El amoníaco (NH_3).
- El cianato (CNO^-): Es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ion cianuro libre y el ion metálico, por ejemplo el ion cúprico, o durante el tratamiento de efluentes que

contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito.

En la circunstancia específica de la formación del cianato a partir de un mineral que contiene carbonato cúprico, puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir ion amonio:

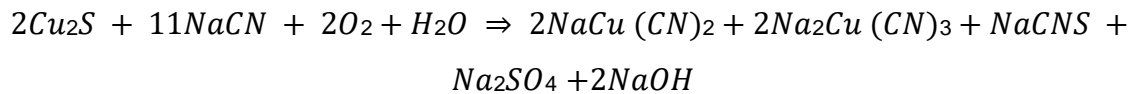


No se han llegado a reconocer en detalle los factores que afectan a la velocidad de la hidrólisis del cianato, estudios han demostrado que el cianato es muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, aunque muestra cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales, y en condiciones alcalinas, pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio

El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro a un pH de 8,0 a 9,0, y un tiempo de reacción de 1,5 horas.

- Tiocianato (SCN^-): El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Estas últimas pueden hallarse en forma de minerales o polisulfuros.

En el caso particular de la formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita (Cu_2S) puede describirse por la siguiente reacción:



Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa, siendo además resistentes a la foto-descomposición, estos pueden degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, oxidándose para formar amoníaco y sulfato.

El tiocianato es un Seudo-Halógeno, ya que forma sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición. Sin embargo, estos complejos se disocian en solución en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro.

El tiocianato de hidrógeno (HSCN) posee una constante de disociación de 1.4×10^{-1} ($\text{pK}_a = 0.85$). Para valores de pH superiores a 2.0, el tiocianato se disocia por completo y puede llegar a ser oxidado por una diversidad de agentes para formar cianato, tales como el cloro y el ozono, que pueden hacerlo totalmente.

La reacción de oxidación en la que interviene el cloro es:



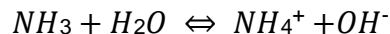
El cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoníaco. Aunque el tiocianato no viene siendo generalmente analizado, se han encontrado toxicidades para peces en concentraciones entre 90 y 200 ppm (Ingles and Scott, 1987)

- Amonio (NH_4^+): El cianuro se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion formiato y amonio:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro (y por lo tanto formación de amonio) durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, esto es, de 10,5. Sin embargo, la presencia de amoníaco es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato.

En solución acuosa, el amoníaco libre (NH_3) existe en equilibrio con el ion amonio (NH_4^+):



El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compite eficazmente como agente para la formación de complejos, como ocurre con el cianuro o con el tiocianato, (Arévalo, 2011).

Como ya se ha mencionado el cianuro se oxida a cianógeno por los agentes oxidantes suaves, como el Cu (II), uno de los oxidantes más eficientes es el permanganato, donde lo convierte a cianato (OCN^-)

4.1.8. Procesos de detoxificación

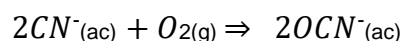
La detoxificación de las soluciones cianuradas, es un tratamiento que se realiza a los efluentes que provienen del proceso de lixiviación es decir, la solución que percola de las celdas de lixiviación una vez que es procesada para la extracción del oro; estas soluciones son reusadas pero en algunos momentos surge la necesidad de descargar la solución a las fuentes hídricas, realizando tratamientos previos para

eliminar las especies cianuradas, tales como el cianuro libre (CN^-) y los complejos cianurados metálicos del cobre y zinc, los cuales conforman el cianuro disociable en ácido débil (CNWAD), los cuales son tóxicos para los animales, plantas y también para el hombre.

Algunos de estos métodos han sido estudiados ampliamente reflejando altos porcentajes de eficiencia en la degradación del cianuro como es el caso de los procesos de detoxificación que emplean la adición de cationes metálicos tal como se establece en el método de MERRILL CROWE, que utiliza polvo de zinc (utilizado para la recuperación del oro y acomplejar el cianuro como ZnCN^{4-}) este método reporta un porcentaje de recuperación del 93,6% (Álvarez, (2005)), método de recuperación Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) el cual consiste en provocar un descenso del pH de la solución, el cual reporta un porcentaje de recuperación del 95,0% y el método de oxidación con peróxido el cual reporta un porcentaje de detoxificación del 99,0% en un lapso de tiempo de ocho horas (Fernández, (2000))

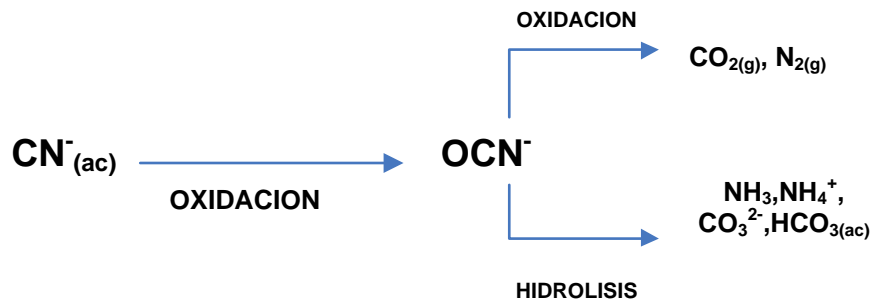
4.1.9. Mecanismo de la oxidación del cianuro

El mecanismo de detoxificación del cianuro como es aplicado en plantas de cianuración puede ser comparado a la oxidación natural de cianuro en suelos para producir cianato:



Esta oxidación es sólo uno de una serie de reacciones, el cual finalmente puede convertir el cianuro a dióxido de carbono y nitrógeno, según lo mostrado en el esquema.

Figura 7. Esquema de oxidación CN



Fuente: Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro en aguas residuales de mina

Como resultado de la complejidad de la reacción en cadena, se explicara principalmente el mecanismo de la oxidación de cianuro a cianato. La posterior oxidación para la producir nitrógeno y dióxido de carbono únicamente se puede lograr con ciertos oxidantes o en un tratamiento biológico, la oxidación de cianuro en presencia de oxígeno solo puede ocurrir, si el impedimento cinético (velocidad de reacción lenta) puede ser vencido. La naturaleza ha resuelto este problema suministrando un catalizador en forma de sitios activos en la formación de grandes superficies minerales como arcillas y feldspatos o en sitios de la superficie activa de carbono orgánico. Sin embargo, la oxidación procede lentamente como resultado del número limitado de esos sitios catalíticos naturales. Por lo tanto, el objetivo de los químicos involucrados en el desarrollo de la detoxificación del proceso de cianuro es encontrar oxidantes más fuertes para operar eficientemente sin un catalizador o la elaboración de catalizadores los cuales incrementen significativamente el rendimiento en comparación con el modelo natural.

Entre los oxidantes más destacados y eficientes para convertir el cianuro a cianato, encontramos:

- Hipoclorito

- Acido de caro
- Ozono

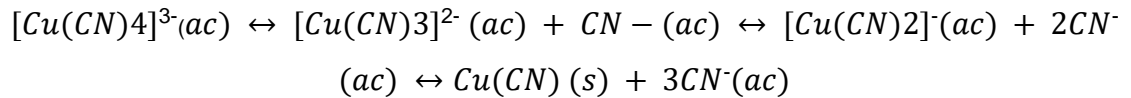
Oxidantes como peróxido de hidrógeno, la combinación de SO₂/aire, permanganato y cromato de sodio o potasio han demostrado efectividad en combinación con iones cobre II como catalizador. La vía exacta del catalizador de cobre no es conocido aun en detalle.

Los mencionados oxidantes también son capaces de destruir compuestos cianurados en complejos metálicos de cianuro. Sin embargo, los oxidantes sólo reaccionan con el cianuro libre, los cuales están disponibles vía la disociación de los complejos metálicos de cianuro

La oxidación de cianuro requiere la presencia de cianuro libre, la concentración de cianuro libre disponible como resultado de la estabilidad del complejo así como la cinética de disociación para restablecer el equilibrio del complejo desempeña un papel principal en la eficiencia de la detoxificación de los metales complejos de cianuro. En presencia de un oxidante adecuado, la baja concentración de cianuro libre es rápidamente oxidada.

La velocidad de detoxificación del complejo ciano (CN⁻) es proporcional a la velocidad de disociación del mismo para reestablecer el equilibrio. Los complejos de zinc, cadmio y cobre con ligandos ciano (CN⁻), muestran una rápida velocidad de disociación y pueden ser detoxificados dentro del tiempo típico de retención (menor a 1 hora) en un proceso de detoxificación de cianuro, los complejos de cianuro de hierro y níquel, presentan una baja disociación cinética, requiriendo largos tiempo de detoxificación para lograr una efectiva remoción de cianuro.

Cuando la detoxificación no es completa, se forman los compuestos de cianuro metálicos con el menor número de iones cianuro. Este compuesto siempre es la sal de cianuro metálico como se demuestra en la siguiente reacción:



El cianuro de cobre ($CuCN_{(s)}$), es una sal metálica extremadamente insoluble con un producto de solubilidad de 10^{-19}

Dado que solamente los CIANUROS LIBRES son oxidados, la pequeña cantidad disuelta como iones de cianuro libre reaccionan con el oxidante. En consecuencia, la velocidad de detoxificación *depende de la cinética de disolución de las sales de cianuro metálicas para reestablecer la disolución del equilibrio.*

Una de las técnicas más empleadas para el tratamiento de los desechos cianurados es la técnica de *Acidificación-Volatilización- Regeneración (AVR)*, esta técnica es empleada para realizar la *recuperación del cianuro*, el cianuro que puede recuperarse de los diferentes procesos para regenerar el cianuro libre, complejos cianurados de Cu, Zn, Ni, Cd y Co(II). Los que no son recuperables son: tiocianatos, cianatos y los complejos de Hierro

Adicional a los procedimientos descritos podemos aplicar los siguientes procedimientos a las aguas o soluciones cianuradas para realizar la descontaminación o depuración de este cianuro, todos los procedimientos están basados en el principio de la oxidación del cianuro a cianato, el cual es menos tóxico y posteriormente dissociable en dióxido de carbono y nitrógeno:

- Dilución / Degradación natural.
- Oxidación química.

- Precipitación.
- Biodegradación.
- Tratamiento con H₂O₂.
- Tratamiento con Ácido de Caro.
- Tratamiento por cloración
- Conversión a una forma química menos tóxica (normalmente referido como destrucción o degradación en el caso de especies tóxicas de cianuro

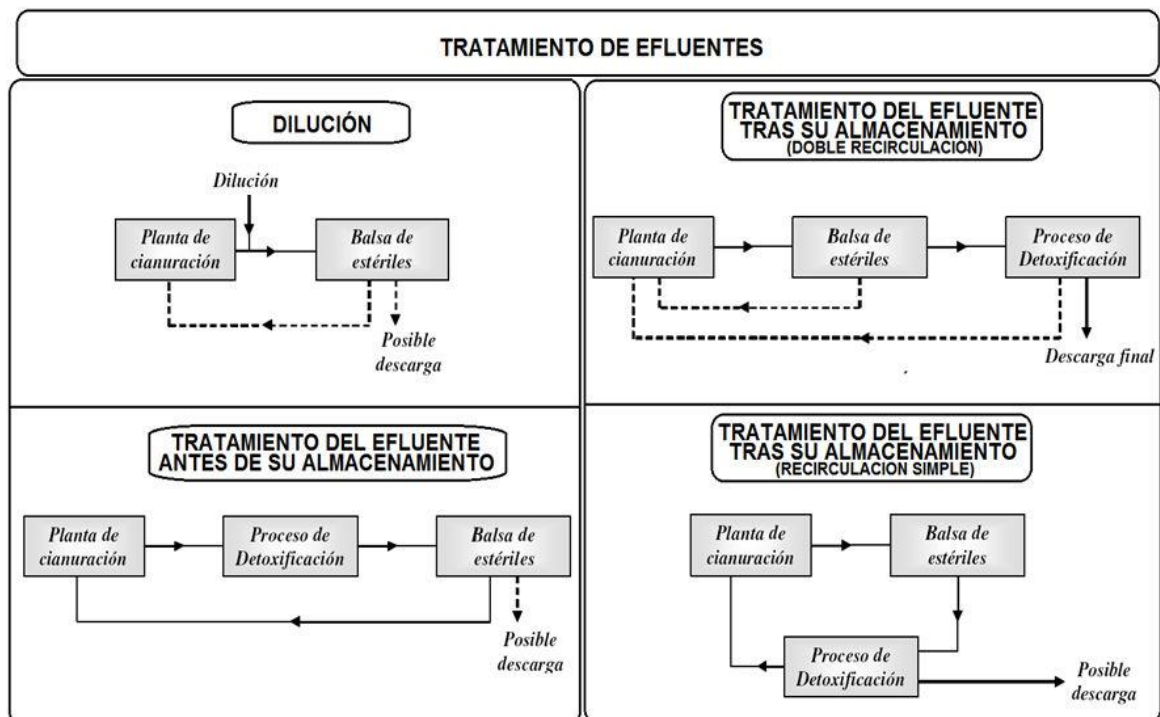
Los métodos de descontaminación de efluentes ricos en compuestos cianurados se pueden dividir en tres categorías: oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos, eliminación de compuestos cianurados y complejación para formar fases menos tóxicas.

En el presente trabajo se comparara la eficiencia de tres procedimientos o técnicas las cuales son las más aplicadas a nivel industrial en todo el mundo, con el fin de establecer la más eficiente y viable, *cabe resaltar que algunas de estas técnicas bajo un concepto de ingeniería ambiental y producción sostenible no son aceptables*, pese a que sean usados a nivel mundial por diferentes sectores industriales, dichas técnicas son:

- Dilución / degradación natural: Los procesos de degradación natural reducen la toxicidad de los compuestos cianurados a lo largo del tiempo. Los principales mecanismos responsables de esta transformación son la volatilización de las fases gaseosas, la oxidación natural, la adsorción en superficies minerales, las reacciones de hidrólisis, la biodegradación (bacteriana) y la precipitación de compuestos insolubles, (Fernández, 2000).

Tanto la dilución como la degradación natural son una alternativa rápida para descontaminar un efluente; pero, aunque esta vía puede llevar la solución a valores de descarga permitidos, la cantidad total de tóxicos no se reduce, por lo que se recomienda solo como complemento de otros procesos.

Figura 8. Tratamiento de efluentes cianurados



Fuente: Elaboración propia basada en Fernández, 2000 & Díaz, 2000)

Los procesos de degradación natural, están enmarcados por el ciclo del cianuro debido a la interacción de varios procesos, estos procesos reducen la toxicidad de los compuestos cianurados y los principales mecanismos responsables de esta transformación son:

- Volatilización,
- Oxidación
- Adsorción

- Hidrólisis
- Biodegradación
- Precipitación

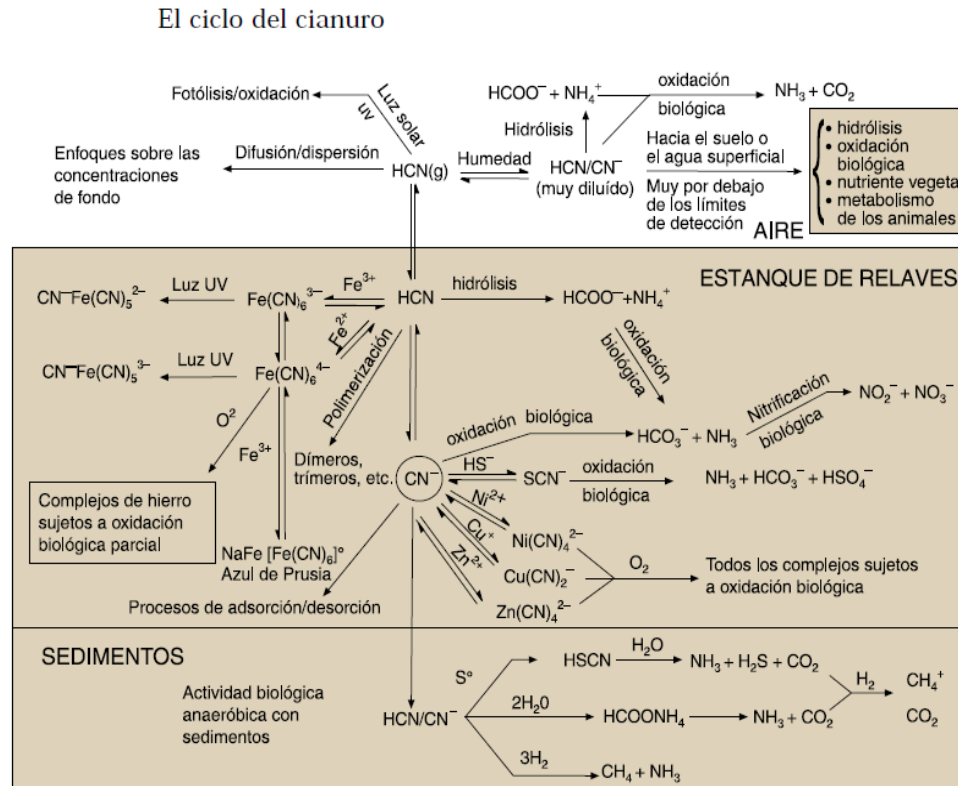
La degradación natural puede verse influenciada por variables como:

- Especies de cianuro en la solución y sus respectivas concentraciones
- Temperatura,
- pH
- Aireación
- Rayos de sol
- Presencia de bacterias
- Tanque de almacenamiento.

Los mecanismos principales que controlan la degradación natural del cianuro son la volatilización del HCN y la disociación de los complejos metálicos cianurados, siendo esta última, la etapa controlante del proceso.

A pesar de su efectividad, de los bajos costos de capital y operación la cinética de estos procesos los hace inapropiados para la industria, aunque se puede usar como un pre-tratamiento.

Figura 9. Ciclo de vida del CN



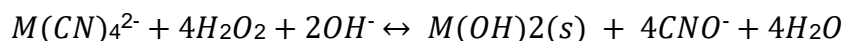
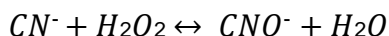
Fuente: El manejo del cianuro en la extracción de oro por Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001.

- Tratamiento con H₂O₂: El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante no contaminante, cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años, siendo utilizado en numerosas instalaciones metalúrgicas de todo el mundo (Fernández, 2000; Johnson, 2015 & Cano, 2011)

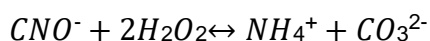
Se han desarrollado dos procesos en los cuales utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción/oxidante del cianuro libre y los complejos del cianuro, los cuales son:

- 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.
- Desarrollado por Degusa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre a varias concentraciones, aunque es recomendable no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados, (Diaz, 2000).

Las reacciones de oxidación tienen lugar al pH natural del efluente, y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H₂O₂ sólo presenta un suave carácter ácido. Las reacciones que se esperan en este método son las siguientes:

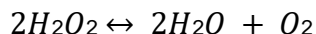


El cianato formado durante el proceso se hidroliza espontáneamente formando ión amonio e ión carbonato (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7,0) .Se estima que entre un 10% y un 15 % de los iones cianatos generados, reaccionan de este modo:



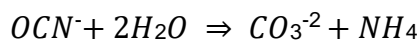
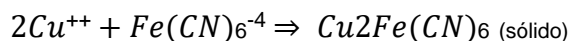
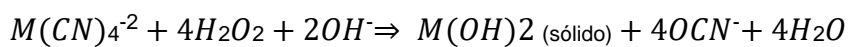
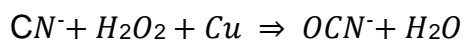
El cianuro libre se oxida a cianato, en presencia de peróxido de hidrógeno y de cobre, el cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y zinc se oxida también a cianato durante el proceso. Los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso.

Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



4.1.10. Procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador

La química del proceso puede ilustrarse con las siguientes reacciones



De las reacciones anteriores podemos observar que el peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato, el cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y Zinc (las formas de cianuros metálicos complejos disociables por ácido débil) se oxida también a cianato durante el proceso, permitiendo la precipitación espontánea de los hidróxidos correspondientes en el rango de pH 9,0 pero para el caso de los ferrocianuros no son oxidados, precipitando como sales de metal insoluble (Fe, Cu, Zn) junto con los precipitados de hidróxido. 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 y los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble.

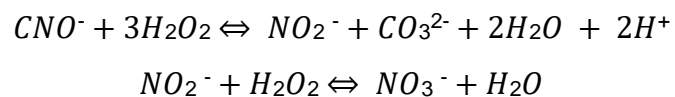
El pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro es 9,0-9,5, si bien el proceso funciona en un amplio intervalo de valores del pH, un pH inferior a 9,0 es óptimo para la precipitación de cianuros de hierro, pero dado que la eliminación de metales tiene generalmente mayor importancia que la

eliminación de cianuro de hierro, es preferible un pH más elevado en el proceso. Generalmente no hace falta un ajuste del pH como ocurre en otros procesos de tratamiento químico. Las concentraciones de cobre residual resultantes dependen de la concentración inicial de cianuro disociable en ácido débil.

El periodo de reacción necesario varía desde aproximadamente 20 minutos hasta 4,0 horas, dependiendo de la relación de cobre a cianuro, de los contenidos de cianuro y de la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada. La velocidad de la reacción aumenta bruscamente cuando se incrementa la concentración de cobre. Sin embargo, al aumentar la concentración de cobre aumentan también las eventuales dificultades inherentes a la eliminación del metal de la disolución. La reacción cuando hay ausencia de los iones cobre es una reacción muy lenta y que puede demandar un alto consumo de peróxido de hidrógeno.

El cianato producido durante el tratamiento se hidroliza lentamente a amoníaco. Durante el tratamiento se convierte en amoníaco aproximadamente 10 - 20 por ciento del cianuro. El proceso no ataca preferentemente al cianato, aunque de 10 a 15 por ciento aproximadamente se oxida durante el tratamiento.

El exceso de peróxido de hidrógeno durante el proceso puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito. Éste último, a su vez, puede derivar en nitrato:



Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



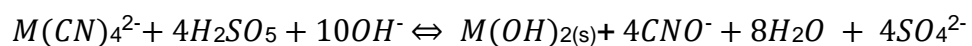
Todo el proceso se realiza en tanques abiertos. Aunque la reacción es homogénea (la cinética no se ve afectada por la agitación), la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente, y evitar además la acumulación de precipitados en los tanques de reacción.

- Tratamiento con “ácido de caro”: El ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes proveniente de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata.

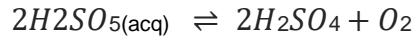
El proceso de oxidación mediante el uso del ácido de Caro se desarrolló a escala industrial a finales de los noventa, apareciendo como una alternativa frente a otros métodos oxidantes gracias a las ventajas que presenta (Nugent A.J. and Oliver M.J.; 1991).

El ácido de Caro es una solución de ácido peroxosulfúrico (H_2SO_5) el cual es producido mezclando altas concentraciones de ácido sulfúrico “ H_2SO_4 ”(mínimo del 95%) con peróxido de hidrógeno “ H_2O_2 ”(concentración del 50%-60%). La reacción es casi instantánea y muy exotérmica, la solución resultante es clara e incolora de una sola consistencia esta solución es 100% soluble en agua y es altamente inestable.

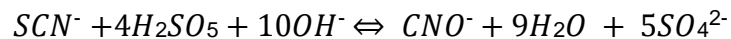
A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el NaOH (hidróxido sodio) o $Ca(OH)_2$ (hidróxido calcio), que tiene que ser añadida al efluente al mismo tiempo, para así poder mantener el pH de operación deseado (9,0-9,5). El proceso de oxidación se puede representar así:



Comparado con otros oxidantes (incluido el H₂O₂), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. El residuo de H₂SO₅ que puede permanecer en la solución se descompone generando ácido sulfúrico y oxígeno.



El ácido de Caro, al contrario que el H₂O₂, es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción:



El ácido de Caro degrada fácilmente los CN-WAD y los cianuros libres que provienen de los relaves de las plantas en los procesos de extracción de la minería de oro debido a que estos se disocian fácilmente a pH = 9,0, este pH resulta porque la adición del ácido de Caro a los relaves disminuye el pH de los valores normales de estos que están entre 10,5 y 11,5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración.

En el caso de la detoxificación del cianuro, los métodos pueden ser agrupados en las siguientes categorías:

- *Remoción del cianuro:* Volatilización y adsorción en los minerales.
- *Complejación a cianuro de hierro:* Compuesto poco tóxico, con el potencial de ser removido como una sal doble.

Estas técnicas son muy útiles para controlar el vertimiento realizado en cuerpos de agua a causa de este contaminante, en los diferentes procesos detoxificación se debe contemplar lo siguiente, con el fin de garantizar la efectividad del proceso:

- La oxidación: El oxígeno disuelto que pueda contener una determinada solución oxida el cianuro a cianato; el mecanismo que se cree responsable para explicar este fenómeno es la *QUIMISORCIÓN* (Ocurre cuando un enlace químico se forma, definido en este caso como un intercambio de electrones, el grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados) de las moléculas de oxígeno en la superficie carbonosa provoca la formación de ácido carboxílico y peróxidos.
- La volatilización: El cianuro libre existe en solución acuosa en equilibrio con el ácido cianhídrico. Debido a su baja temperatura de volatilización (Aprox. 26°C) y su elevada presión de vapor (100 KPa a 26°C), el ácido cianhídrico se volatiliza desde la solución, diluyéndose en la atmósfera en fase gaseosa con la consiguiente detoxificación de la disolución. La volatilización del HCN desde la solución se puede incrementar mediante el descenso del pH, el aumento de la temperatura, con la presencia de catalizadores o con agitación de la solución.

Es común expresar la tasa de volatilización como vida media del cianuro libre presente en la solución, éste parámetro que puede variar desde unas pocas horas (para soluciones altamente aireadas en presencia de carbón activado) hasta varios meses (para soluciones almacenadas a bajas temperaturas). La tasa de emisión de ácido cianhídrico a la atmósfera se puede expresar empíricamente, a partir del equilibrio teórico de soluciones cianuradas al aire, a diferentes valores pH y temperatura.

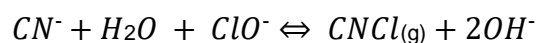
$$[HCN]_{aire} = [(1470/T)e^{(9275 - 2292/T)}] / [1 + 10^{(pH - 9,3)}]$$

- La adsorción por diversas fases minerales: Ciertas especies minerales se han revelado como “atenuadoras” del ion cianuro y de los compuestos

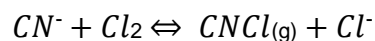
cianurados; por ejemplo, se ha demostrado que determinados materiales carbonosos pueden adsorber en su superficie hasta 0,5 mg CN⁻/g. Este valor resulta ser 0,05 para minerales arcillosos y feldespatos; se ha encontrado que la bauxita, la ilmenita y la hematita también poseen cierta tendencia a la adsorción de compuestos cianurados.

Los métodos de adsorción se basan en la capacidad de absorción de compuestos cianurados, que presentan ciertos minerales como el carbón activado y algunas resinas, el carbón activado presenta una gran capacidad de adsorción debido a su elevada porosidad; sin embargo, presenta el inconveniente de ser muy poco selectivo, pues absorbe casi por igual aniones, cationes e incluso algunos compuestos neutros.

- La oxidación de especies cianuradas para formar compuestos menos tóxicos: Procesos fundamentados en la avidez de los oxidantes para captar electrones, produciendo a partir del cianuro el ion cianato, su forma oxidada de menor toxicidad; estas tecnologías son capaces de destruir el cianuro libre.
- Oxidación por hipoclorito: Este método de oxidación denominado “cloración alcalina” ha sido ampliamente aplicado desde finales del siglo XIX y con éxito en sus diferentes variantes, se basa en la oxidación del cianuro con la introducción del ion hipoclorito (ClO⁻); la oxidación se produce en un periodo de tiempo de 10 a 15 minutos, mediante la siguiente reacción.



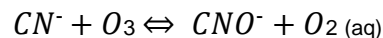
Alternativamente, reemplazando el ClO⁻ por el Cl₂, la reacción es la siguiente:



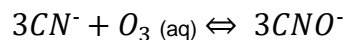
- Oxidación por ozono (O₃). El O₃ se emplea como agente oxidante para la descontaminación de efluentes cianurados. Las mezclas O₃/O₂ provocan condiciones fuertemente oxidantes al ser inyectadas en forma de burbujas en una solución acuosa, logrando disociar los complejos más estables de cianuro.

Al igual que el O₂, el O₃ reacciona con el cianuro para producir cianato.

- ✓ La primera reacción denominada “ozonación simple”, libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro.



- ✓ La segunda reacción altamente oxidante se denomina “ozonación catalítica”.



El gas ozono (O₃) es uno de los más poderosos oxidantes disponibles industrialmente. Es un prometedor reactivo químico para tratar las aguas residuales contaminadas por el proceso MacArthur-Forrest, porque presenta muchas ventajas: no requiere de transporte, manejo y almacenaje, causa una reacción de oxidación muy rápida, provocando la oxidación total de los iones de cianuro a bicarbonato, nitrógeno y oxígeno, los cuales son productos inocuos (a comparación de los otros tipos de tratamiento que solo permiten una oxidación parcial), un bajo costo de mantenimiento y una operación simple; Se han realizado múltiples estudios del uso del gas ozono (O₃) para el tratamiento de aguas que contienen cianuro y sus derivados químicos. En soluciones alcalinas (pH superiores a 10); el cianuro es rápida y totalmente oxidado por ozono a temperatura ambiental. La reacción es de orden cero con respecto al cianuro (lo que indica que la variación en la concentración inicial de cianuro no afecta la velocidad de la reacción) y es de pseudo primer orden respecto del gas ozono, (Pinto, 2013).

- Oxidación por peróxido de hidrógeno (H₂O₂): Este proceso tiene una gran ventaja de no requerir la no introducción de nuevos iones; además, la cinética de la oxidación resulta viable para fines industriales.

El H₂O₂, que tiene un poder oxidante intermedio entre el O₂ y el O₃, oxida al ion cianuro según la siguiente reacción:



En exceso de peróxido, se pueden formar los iones carbonato y nitrito que, a su vez, se pueden transformar en nitrato:

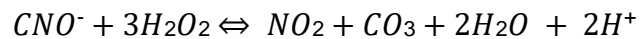
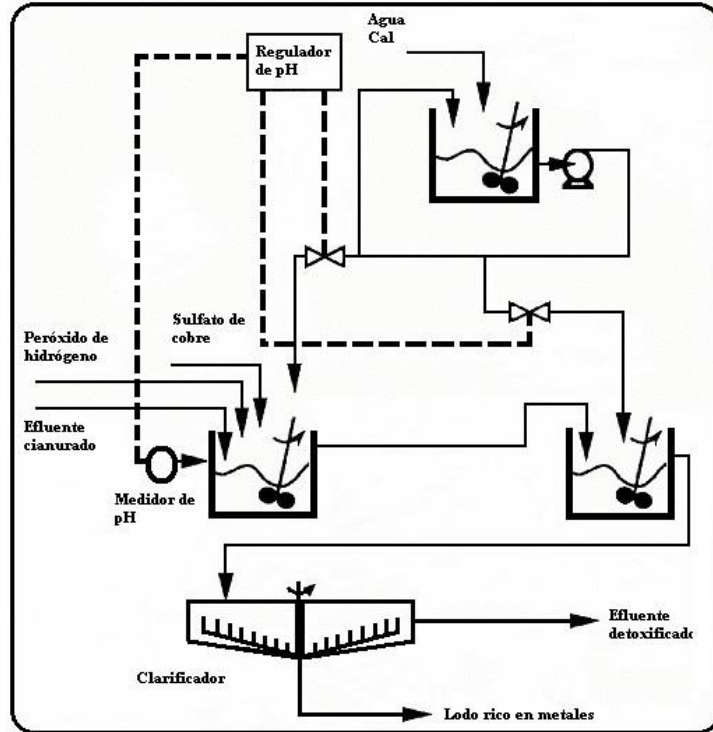


Figura 10. Diagrama de flujo del proceso: oxidación por peróxido de hidrógeno

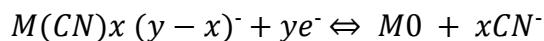


Fuente: Álvarez, Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro, 2005

Existen otros métodos para la descontaminación de efluentes cianurados, pero que solo son aplicables a soluciones muy diluidas y que además demandan un tratamiento posterior, previo a su disposición final; entre estos métodos se pueden destacar:

- Físicos: además de la dilución, con menor frecuencia se emplean los siguientes métodos:

- Hidrólisis/Destilación: Este método se basa en que la presión de vapor del ácido cianhídrico formado al hidrolizarse el ion cianuro, es muy superior a la del agua (100 kPa frente a 34 kPa a 26 °C) y que el punto de ebullición del agua es superior al del ácido (100°C frente a 26°C) por lo que la separación del cianuro puede ser promocionada mediante el empleo de elevadas temperaturas y/o bajas presiones. El ácido cianhídrico producido puede ser recuperado a un sistema de almacenamiento para su posterior reciclado.
- Electrólisis: Los complejos metálicos de cianuro son susceptibles de ser disociados en el correspondiente metal y el ion cianuro mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en la misma solución, según la siguiente reacción en la que M representa un metal.



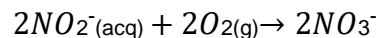
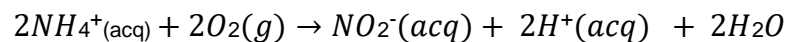
- Membranas: Los compuestos cianurados pueden ser extraídos de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien mediante electrodiálisis o por ósmosis inversa.
- Ultrasónicos: Se ha encontrado que el empleo de ultrasonido en los tanques de descontaminación ayuda a mejorar el rendimiento de los procesos de oxidación de los compuestos cianurados en presencia de ozono; los métodos de aplicación aún se encuentran en etapa de investigación.
- Tratamiento biológico: El tratamiento biológico de las aguas residuales de cianuración implica la oxidación biológica del cianuro libre, los cianuros complejos metálicos, el tiocianato y los correspondientes productos de su descomposición.

Los procesos biológicos ensayados son:

- Fango activado
- Filtros percoladores
- Contactores biológicos rotatorios
- Torres de tratamiento biológico
- Filtro biológico aireado.

El proceso biológico, comprende dos pasos independientes de oxidación bacteriana para facilitar la asimilación completa del efluente metalúrgico. El primer paso consiste en la descomposición de cianuros y tiocianatos por oxidación y la posterior adsorción o precipitación de los metales libres en la biopelícula.

El segundo paso de la asimilación convierte el amoníaco en nitrato mediante nitrificación convencional. La concentración inicial de amoníaco en el afluente y con el amoníaco producido por descomposición de cianuro y tiocianato



En un principio se creía que las especies de *Pseudomonas* causaban la asimilación completa del agua residual, que comprendía la oxidación de cianuro, tiocianato y amoníaco. Sin embargo, en los efluentes de diversas instalaciones experimentales se encontraron elevadas concentraciones de amoníaco y nitrato que indicaban una nitrificación incompleta.

4.1.11. Diagrama de proceso mina la YE

Ver anexo.

5. METODOLOGÍA

Una vez seleccionado el tema de investigación, la metodología utilizada para resolver el problema y alcanzar los objetivos de la investigación fue ejecutada por etapas las cuales estarán acorde a las mejoras continuas “Planear-Hacer-Verificar-Actuar”, dichas etapas son:

5.1. Etapa N°1. Revisión documental

- ✓ Selección del tema de investigación.
- ✓ Búsqueda y análisis de la información.
- ✓ Delimitación del problema.
- ✓ Formulación de la hipótesis

5.2. Etapa N°2. Diseño de experimental.

- Preparar el diagrama de flujo del proceso minero y piloto para la detoxificación del cianuro.
- Identificar las operaciones generadoras de cianuro en el agua residual.
- Formular y establecer las reacciones químicas para la detoxificación del cianuro, según los métodos seleccionados, aplicado al ámbito nacional (mejorando el método seleccionado)
- Realizar pruebas piloto (entre cinco y seis pruebas) a escala de laboratorio para la detoxificación y posible recuperación del cianuro, durante las pruebas piloto se controlaran las siguientes variables:
 - Velocidad y tiempos de agitación expresada en Revoluciones Por Minuto y Minutos respectivamente.
 - Concentración y dosis los agentes detoxificantes.
 - Cinética de reacción para cada metodología.

- Plantear un diseño de experimentos que permita identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro del estudio, manipulando una o más variables de interés dentro del proceso de depuración del cianuro
- Determinar los porcentajes de eficiencia para cada reacción química y para cada tratamiento empleado, según la concentración de cianuro detoxificada
- Seleccionar la mejor metodología de detoxificación. El criterio de selección será la mínima concentración cuantificada en cada metodología empleada. Esta será cuantificada con la técnica analítica de ion selectivo haciendo uso el equipo ORION 4 STAR PLUS PORTATIL marca THERMO ELECTRON, empleando la metodología del estándar métodos edición 21th CIANURO 4500-CN- B. Preliminary treatment of samples y CIANURO 4500-CN- C. Total cyanide after distillation, y posteriormente se realizara la lectura directa con el electrodo selectivo

5.3. Etapa N°3. Cálculos

- Realizar una réplica de la técnica seleccionada y enviar las muestras a un laboratorio acreditado en NTC-ISO/IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración” para la medición de cianuro.
- Determinar los porcentajes de eficiencia para cada reacción química y para cada tratamiento empleado.
- Según los resultados obtenidos en el laboratorio, realizar pruebas de reproducibilidad para la metodología de la menor concentración detectada (diseño de experimentó). Se realizaran entre diez y quince pruebas, de las mediciones de cianuro empleado el equipo de ion selectivo y controlando las siguientes variables:
 - Velocidad y tiempos de agitación expresada en Revoluciones Por Minuto y Minutos respectivamente

- Concentración y dosis los agentes detoxificantes
 - Cinética de reacción para cada metodología
- Una vez estandarizado el método se realizara una réplica de la técnica seleccionada y se enviaran las muestras a un laboratorio acreditado en NTC-ISO/IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración” para la medición de cianuro

5.4. Etapa N°4. Toma de decisiones

- Realizar la evaluación de los resultados obtenidos en cada tratamiento con el fin de seleccionar el método más eficiente en la remoción del contenido de cianuros en el agua residual (el criterio de selección será determinado por el menor contenido de cianuro total expresado en mg/L, de la solución detoxificada)
- Una vez seleccionado el tratamiento se procede a evaluar la viabilidad técnica para reincorporar el cianuro recuperado en el proceso de beneficio (planta de producción)
- Realizar una valoración de los requerimientos en materiales, insumos y equipos necesarios para la implementación de la técnica más eficiente, para concluir en un análisis de viabilidad técnica y económica

El modelo estadístico empleado en el desarrollo del trabajo será un diseño de experimento de un solo factor, dado que el objetivo es comparar más de dos tratamientos para un solo factor, como sería la variación en la agitación, variación en las dosis de agentes detoxificantes, diferentes tratamientos y todos los ensayos se realizan en orden aleatorio completo. El diseño de experimento se realizó con ayuda del software MINITAB versión 16, la cual cuenta con una versión libre de prueba ON LINE por un periodo de un mes.

La técnica principal para el análisis de los datos es el análisis de varianzas ANOVA, el cual permite separar todas las partes que contribuyen a la variación de los ensayos

Dentro de la metodología se realizaron mediciones in situ de cianuro libre y total, según la metodología

- CIANURO 4500-CN- B. Preliminary treatment of samples
- CIANURO 4500-CN- C. Total cyanide after distillation
- CIANURO 4500-CN- E. Colorimetric method
- Standard methods for the examination of the water and the wastewater, APHA, AWWA y WPCF, 21st EDITION,
- METHOD EPA 9014. Titrimetric and manual spectrophotometric determinative methods for cyanide

Estas mediciones se realizan con el fin de garantizar la concentración del cianuro libre y total dentro de la investigación, una vez estandarizado el método y el proceso de detoxificación se realizara un corrido del análisis y será llevado a un laboratorio externo acreditado con el fin de garantizar la calidad del dato, Para realizar estas mediciones se emplean los siguientes equipos y Reactivos:

Tabla 3. Equipos y reactivos empleados para la determinación de cianuro

EQUIPOS	REACTIVOS
Bureta digital Parrilla: Para realizar calentamiento Vidriería: Clase A certificada por lote, equipo de destilación para cianuro. Bomba de Vacío. Balanza Analítica.	Agua desionizada. H ₂ O Ácido acético glacial, CH ₃ COOH. Ácido sulfámico, NH ₂ SO ₃ H. Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄ . Acetato de zinc dihidratado, Zn (CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O. Buffer acetato, CH ₃ COONa/CH ₃ COOH.

<p>Equipo de Destilación por Reflujo. Ver Figura 10. Electrodo selectivo ORION 4 STAR PLUS PORTATIL marca THERMO ELECTRON, para cuantificación de cianuro...</p>	<p>Cianuro de potasio, KCN. Carbonato de plomo $PbCO_3$ Cloruro de magnesio hexahidratado, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Cloruro de sodio, NaCl. Hidróxido de Sodio, NaOH. Nitrato de plata, $AgNO_3$. p-dimetilaminobenzalrodanina, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$. Alcohol Etilico 96% Cromato de Potasio (K_2CrO_4)</p>
--	--

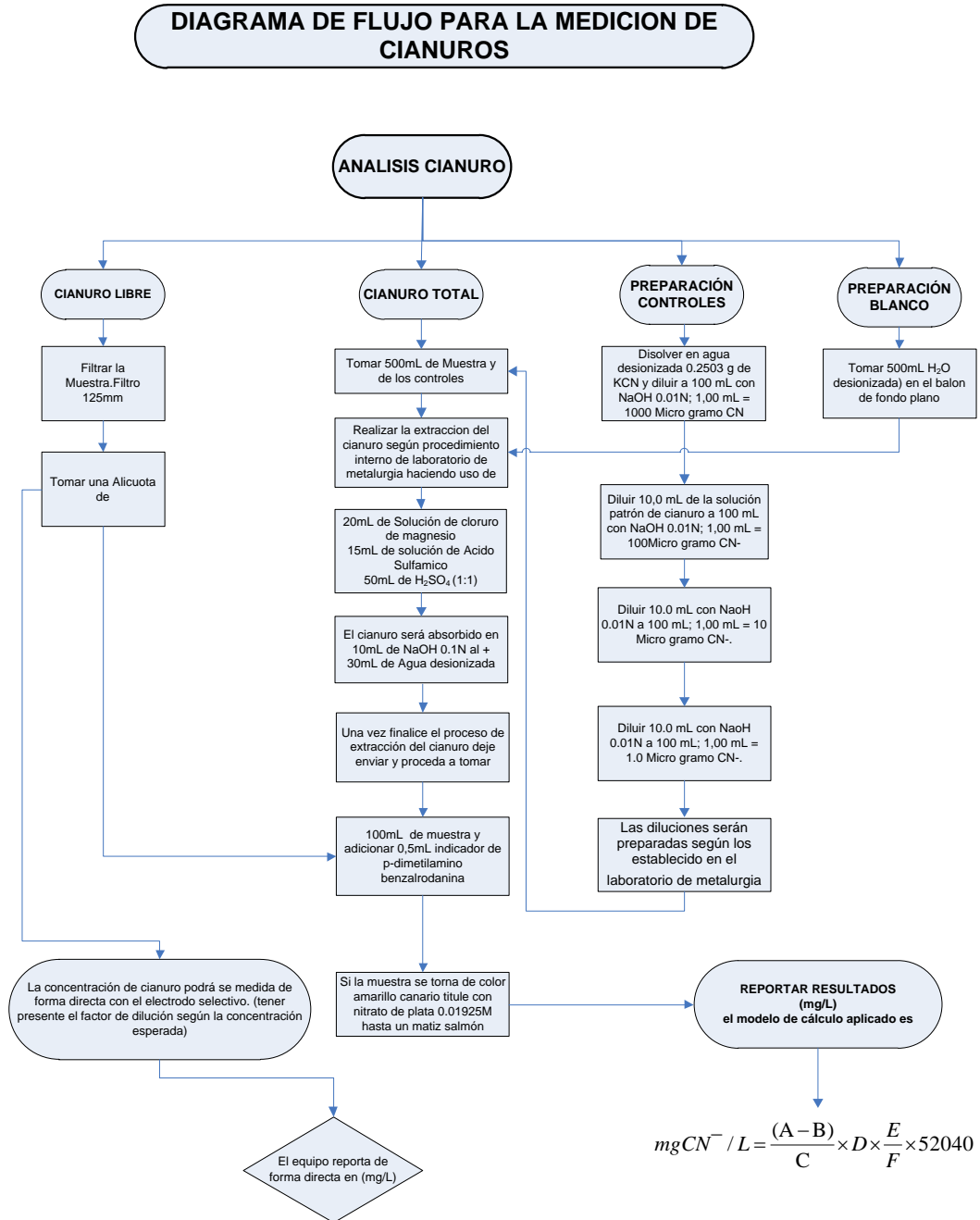
Fuente: Standard methods for the examination of the water and the wastewater, CIANURO 4500-CN- C.TOTAL CYANIDE AFTER DISTILLATION y, APHA, AWWA y WPCF, 21st EDITION

Figura 11. Montaje para pre tratamiento de la muestra y posterior cuantificación haciendo uso del electrodo selectivo o técnica volumétrica.



El procedimiento de destilización para la caracterización del cianuro total fue apoyado por la ingeniera y los técnicos del laboratorio de metalurgia de la mina la YE. La cuantificación del cianuro se realiza por lectura directa haciendo uso del electrodo selectivo y por el método volumétrico o titulométrico, de la siguiente manera:

Figura 12. Diagrama de flujo para la medición de cianuros



Fuente: Standard methods for the examination of the water and the wastewater, CIANURO 4500-CN- C.TOTAL CYANIDE AFTER DISTILLATION y, APHA, AWWA y WPCF, 21st EDITION

Dónde:

- A= mL de nitrato de plata consumidos en la muestra
- B= mL de nitrato de plata consumidos en el blanco
- C= mL de muestra titulada
- D= Normalidad del nitrato de plata
- E= Volumen de aforo después de la destilación
- F= Volumen de muestra original

La información será recolectada en una planilla de campo la cual fue diseñada en Microsoft Excel, y con la ayuda de este software se realizarán todos los cálculos y gráficos requeridos para la toma de decisiones.

6. DESARROLLO DEL PROYECTO

6.1. ETAPA N°1. REVISIÓN DOCUMENTAL

6.1.1. Búsqueda y análisis de la información

Se realiza una búsqueda de la información relacionada con las diferentes técnicas empleadas para realizar la detoxificación del cianuro a nivel nacional y mundial, con el fin de seleccionar los tres métodos de mayor eficiencia para remover dicho contaminante, y compararlos entre ellos

6.1.2. Delimitación del problema

El proyecto busca comparar tres metodologías entre ellas con el fin de establecer cuál es la más adecuada para realizar el tratamiento de las aguas de BARREN generadas al interior de la mina la YE y así poder realizar la descarga de estas aguas según los parámetros fisicoquímicos establecidos en el artículo N°10 de la resolución 0631 de 2015, y a su vez evaluar la viabilidad técnica de implementar el método que cumpla con la detoxificación establecida en la norma.

6.1.3. Formulación de la hipótesis

Variable respuesta: concentración de CN^-

Hipótesis nula: H_0

Hipótesis alternativa: H_A

Efecto: e

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad \text{ó} \quad e = e_1 = e_2 = e_3$$

Como hipótesis nula se establece que todos los métodos de detoxificación son iguales o que el efecto entre ellos es el mismo

$$H_A = \mu_1 \neq \mu_2 \text{ ó } \mu_2 \neq \mu_3 \text{ ó } \mu_1 \neq \mu_3$$

- Como hipótesis alternativa se establece que al menos un método detoxificación es diferente entre ellos o que el efecto de al menos uno de ellos es diferente

6.2. ETAPA N°2 DISEÑO DE EXPERIMENTAL.

En esta etapa se identificarán las etapas de producción, en donde hay presencia de cianuro, se establecerán las reacciones químicas para la detoxificación del cianuro, según los métodos seleccionados, y se buscará la alternativa de realizar un mejoramiento del método seleccionado (aquel que permita obtener la menor concentración de cianuro).

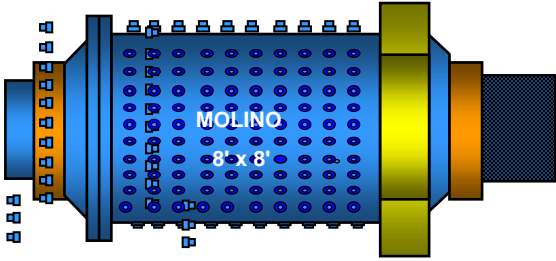
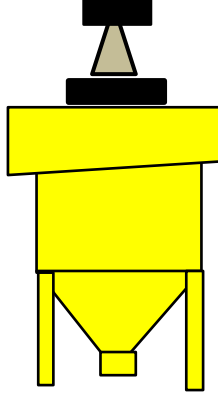
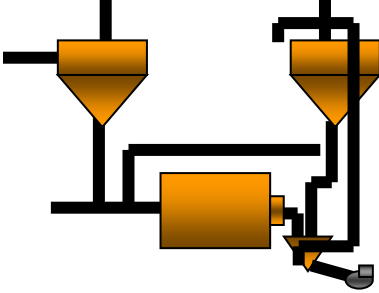

Se realizarán las pruebas piloto a escala de laboratorio para la detoxificación con el fin de realizar una verificación de las dosis óptimas reportadas en la literatura (estado del arte) las cuales son:

- ✓ 3,0 Kilos de peróxido por cada Kilo de Cianuro a detoxificar
- ✓ 4,55libras de ácido sulfúrico por cada Kilo de Cianuro a detoxificar

Esto se hace buscando optimizar los costos de análisis, los cuales serán realizados en laboratorios acreditados y por la disponibilidad y accesos de estos laboratorios en la zona

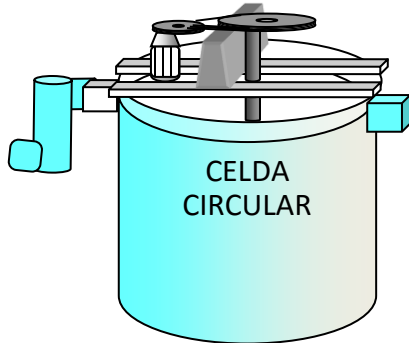
- ✓ Identificar las operaciones generadoras de cianuro en el agua residual. (agua de BARREN)

Tabla 4. Áreas de producción donde hay presencia de CN.-

<p>1. Molino 8*8</p>  <p>Este molino es alimentado por el “alimentador vibratorio” el cual lleva el material al molino , con el único objetivo de hacer reducción de tamaño para poder alimentar la CELDA FLASH</p>	<p>2. Celda flash</p>  <p>Alimentada por el molino 8X8 y envía la solución rica al reactor GECKO, donde inicia la primera aplicación de cianuro</p>
<p>3. Reactor GECKO</p>  <p>En esta etapa <i>INICIA LA CIANURACION INTENSIVA</i>. En el primer ciclón se deposita una tonelada de mineral antes de aplicar el cianuro. La solución de cianuro tiene una concentración entre 1800 a 20000ppm de CN, el cual se aplica en GECKO y se recircula haciéndolo pasar por la segunda tolva, una vez termina el proceso se envía la concertación rica a los tanques de solución rica y las colas van al molino 5x8</p>	<p>4. Tanque solución</p>  <p>En este tanque se almacenan las soluciones de valor en términos de mineral (Oro – plata), la solución que llega a esta tanque también tiene un alto contenido de cianuro.</p>

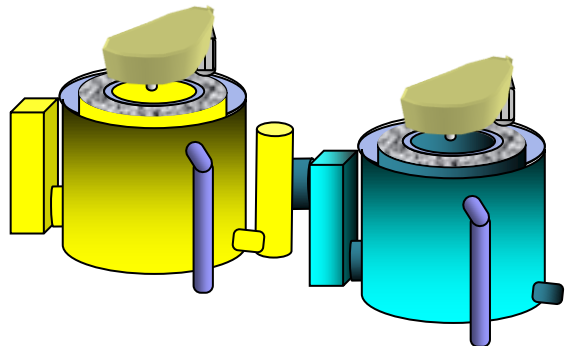
El sobre tamaño alimentan al molino 5x8 y el material fino alimentará la celda circular quien a su vez alimentara la celda TANCEL, la cual alimenta la celda nacional, para luego alimentar la celda RAFFER y está a la ESCABINLLER

5. Celda circular



A esta celda llega todo el material que ha pasado por el molino 5x8, y es la celda de flotación principal.

6. Celda Tancel y Celda Nacional.



De izquierda a derecha: CELDA TANCEL, Y CELDA NACIONAL, Estas celdas son alimentadas por la celda circular

7. DCT2

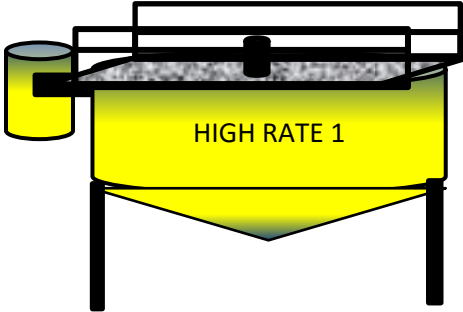
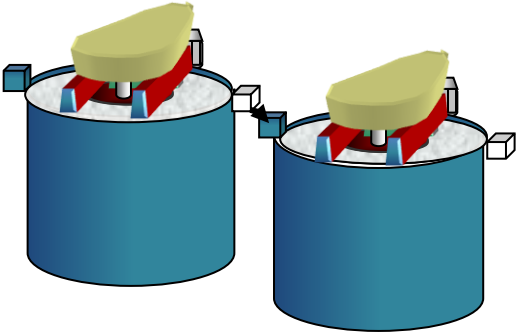


El DCT2 es el primer espesador de cianuración y es donde se recibe todo el material proveniente de las celdas de flotación

8. Tanque solución rica

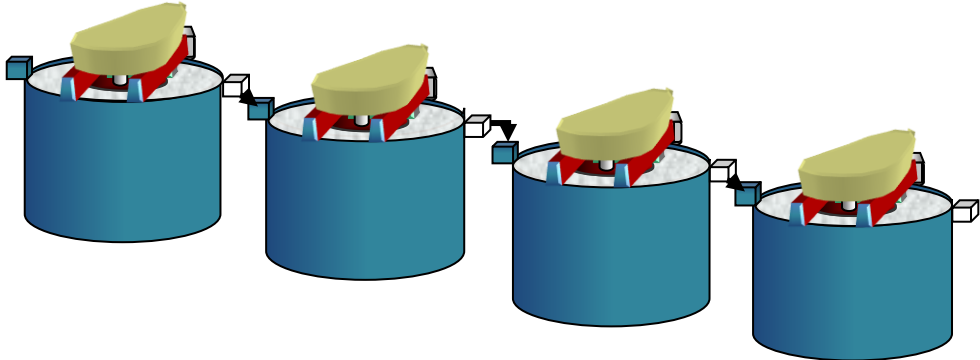


la solución limpia va a los tanques de solución rica y lodos van al agitador N^o1 N^o2 (estos agitadores tienen lodo y pulpa que tienen valor aun dado que su concentración superior 1gx metro cubico y estos pasa al espesador llamado HIGH RATE 1)

<p>9. High rate 1</p>  <p>HIGH RATE 1: en esta elimina el agua, y material solido retorna al proceso para alimentar el molino 5x8</p>	<p>10. Agitadores</p>  <p>Agitadores N°1 y N°2: Tienen lodo y pulpa que tienen valor para la producción, su concentración es superior 1.0 gramo por metro cubico.</p> <p>Estos agitadores serán los encargados de alimentar los agitadores N°3, N°4, N°5 y N°6</p>
---	---

Fuente: Diagrama de procesos o diagrama de flujo de la mina la YE

Tabla 5. Áreas de producción donde hay presencia de CN

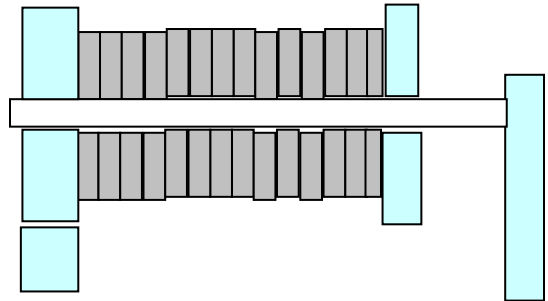
<p>11. Agitadores</p>  <p>De izquierda a derecha: Agitadores para la pulpa N°3, N°4, N°5 y N°6:</p>
--

12. DCT3



DCT 3 alimentan al filtro M900, y la solución retorna al circuito de cianuración

13. Filtro M900


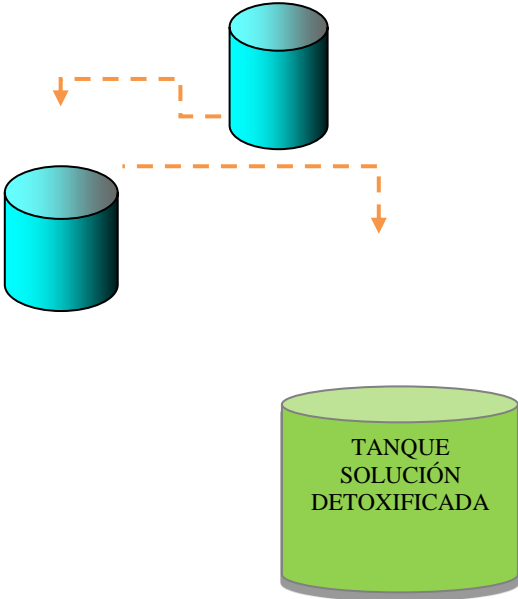


Filtro M900: Filtro prensa para escurrir los lodos, el escurrido va al circuito y los lodos secos se lavan con agua limpia para ser bombeados a la celda de detoxificación y finalmente se descarga en la RELAVERA

Para recuperación del oro, se parte de la solución rica la cual tiene un alto contenido de oro, plata, y lodo, por esta razón pasa a alimentar los filtros, con el fin de retirar el lodo. Antes de iniciar la etapa de recuperación empleando el proceso de MERRILL-CROWE;

Todos los residuos líquidos generados en esta etapa, se encuentran contaminados con cianuro y todos serán almacenados en el **TANQUE SOLUCIÓN BARREN** el cual será nuestra matriz de interés para el proceso de detoxificación

Tabla 6. Parte 2 de áreas de producción con presencia de cianuro.

14. Tanque solución Barren	15. Tanque solución detoxificada
 <p data-bbox="302 1098 870 1310">Este tanque almacena todos los desechos con contenido de cianuro, los cuales son empleados en algunos casos para nivelar la concentración de cianuro durante el proceso en caso de que se requiera</p>	 <p data-bbox="886 1098 1463 1262">En este tanque se recolecta el agua de la solución barren, la cual es enviada a los tanques auxiliares, y en estos tanques es donde se realiza el proceso de detoxificación.</p>
<p data-bbox="302 1329 1455 1402">El área de trabajo o el sitio de interés de la investigación es en tanque de solución Barren, este tanque recoge todas las aguas con contenido de CN, para ser enviadas a detoxificación.</p> <p data-bbox="302 1465 1455 1724">Desde el momento que inicia la cianuración, (reactor GECKO) y pasando por el molino 5X8 con una concentración de 2000ppm de cianuro aproximadamente, se hace necesario realizar mediciones durante todo el proceso de recuperación con el fin de garantizar dicha concentración, y en caso de estar por debajo se debe hacer un ajuste en esta concentración de cianuro, lo que implica que al final del proceso el tanque de solución barren tendrá un concentración muy cercana a las 2000ppm de cianuro.</p>	

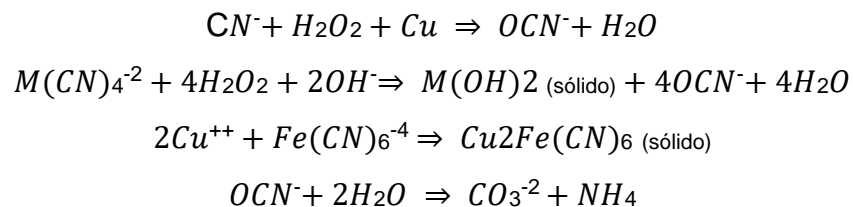
- Formular y establecer las reacciones químicas para la detoxificación del cianuro, según los métodos seleccionados, aplicado al ámbito nacional (mejorando el método seleccionado).

Los métodos seleccionados en el presente trabajo de investigación son:

- Procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador
- Procesos de oxidación con H₂O₂ o tratamiento con H₂O₂:
- Tratamiento con “ácido de caro

6.2.1. Procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador

La química del proceso puede ilustrarse con las siguientes reacciones:

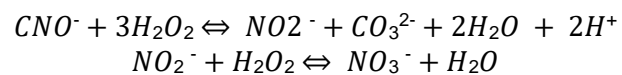


En las reacciones anteriores podemos observar que el peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato, los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso y los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble.

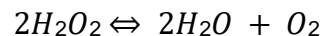
El periodo de reacción necesario varía desde aproximadamente 20 minutos hasta 4,0 horas, dependiendo de la relación de cobre a cianuro, de los contenidos de

cianuro y de la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada. La velocidad de la reacción aumenta bruscamente cuando se incrementa la concentración de cobre. Sin embargo, al aumentar la concentración de cobre aumentan también las eventuales dificultades inherentes a la eliminación del metal de la disolución. La reacción cuando hay ausencia de los iones cobre es una reacción muy lenta y que puede demandar un alto consumo de peróxido de hidrógeno.

El exceso de peróxido de hidrógeno durante el proceso puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito. Éste último, a su vez, puede derivar en nitrato:

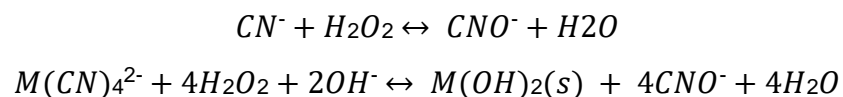


Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



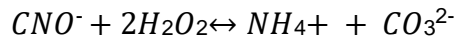
6.2.2. Tratamiento con H₂O₂

Las reacciones de oxidación tienen lugar al pH natural del efluente, y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H₂O₂ sólo presenta un suave carácter ácido. Las reacciones que se esperan en este método son las siguientes:



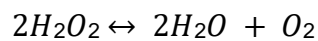
El cianato formado durante el proceso se hidroliza espontáneamente formando ion amonio e ion carbonato (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura

ambiente y a valores de pH por debajo de 7,0) .Se estima que entre un 10% y un 15 % de los iones cianatos generados, reaccionan de este modo:



El cianuro libre se oxida a cianato, en presencia de peróxido de hidrógeno y de cobre, el cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y zinc se oxida 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.

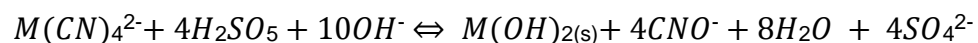
Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



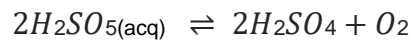
6.2.3. Tratamiento con “ácido de caro”

El ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes proveniente de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata.

El proceso de oxidación se puede representar así:



Comparado con otros oxidantes (incluido el H₂O₂), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. El residuo de H₂SO₅ que puede permanecer en la solución se descompone generando ácido sulfúrico y oxígeno.



El ácido de Caro, al contrario que el H₂O₂, es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción:



El ácido de Caro degrada fácilmente los CN-WAD y los cianuros libres que provienen de los relaves de las plantas en los procesos de extracción de la minería de oro debido a que estos se disocian fácilmente a pH = 9,0, este pH resulta porque la adición del ácido de Caro a los relaves disminuye el pH de los valores normales de estos que están entre 10,5 y 11,5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración.

Con el fin de establecer cual metodología es más eficiente para la detoxificación del cianuro se realizara una serie de pruebas piloto (entre cinco y seis pruebas “Según diseño de experimentos y el costo de la cuantificación del cianuro a nivel de laboratorio) a escala de laboratorio para la detoxificación, durante las pruebas de piloto se controlaran las siguientes variables:

- Velocidad y tiempos de agitación expresada en Revoluciones Por Minuto y Minutos respectivamente.
- Concentración y dosis los agentes detoxificantes.
- Cinética de reacción para cada metodología.

Esta etapa (piloto a nivel laboratorio) inicio realizando unas prueba exploratorias con los agentes detoxificantes en un equipo de jarras, con el fin de establecer las dosis optimas y los puntos de control dentro del proceso y así poder establecer el agente detoxificante de interés y llevarlo a un piloto industrial.

El punto de partida para la aplicación de la dosis optima fue extraída de los hallazgos encontrados en el estudio del arte en donde se indica que el consumo estimado de peróxido de hidrógeno es de 3.0Kg por cada Kg de CN, (Álvarez, 2005) y de 4,55libras de ácido sulfúrico por cada tonelada de cianuro, (Mas, Aguirre, Amaya, Torres, & Marchevsky, 2009)

A partir de estas concentraciones inician las pruebas piloto de laboratorio, la cual consistió en realizar la medición de la concentración de cianuro y con ayuda de los datos teóricos reportados se realiza el balance para establecer las dosis de los agentes detoxificantes.

Tabla 7. Pruebas piloto a nivel laboratorio para evaluar los métodos de interés



Imagen N°1: Agua de barren

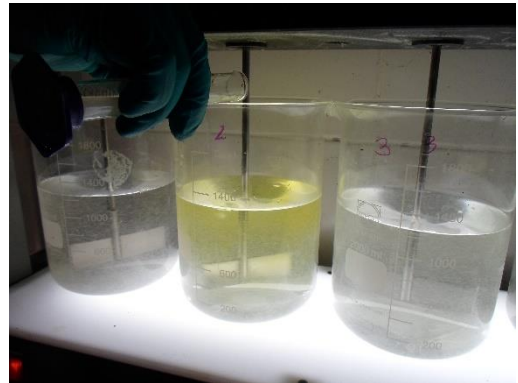


Imagen N°2: De izquierda a derecha, adición de ácido caro, peróxido + sulfato de cobre y peróxido de hidrógeno

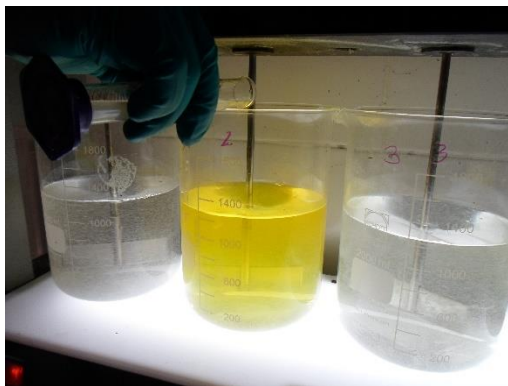


Imagen N°3: De izquierda a derecha, adición de ácido caro, peróxido + sulfato de cobre y peróxido de hidrógeno, para un tiempo de cero

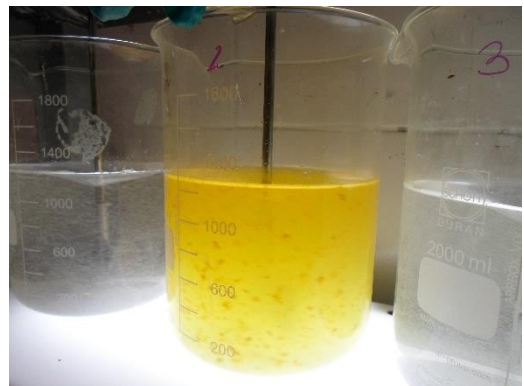


Imagen N°4: De izquierda a derecha, adición de ácido caro, peróxido + sulfato de cobre y peróxido de hidrógeno, para un tiempo de dos horas

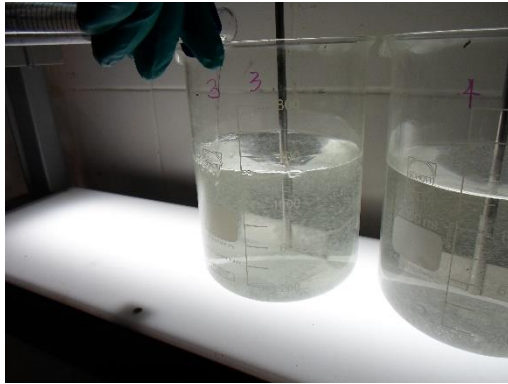


Imagen N°5: De izquierda a derecha adición de ácido de caro

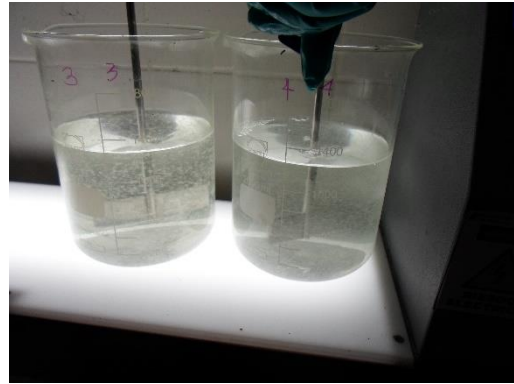


Imagen N°6: De izquierda a derecha adición de peróxido de hidrógeno



Imagen N°7: De izquierda a derecha adición de ácido de caro y peróxido de hidrógeno para un tiempo de dos horas

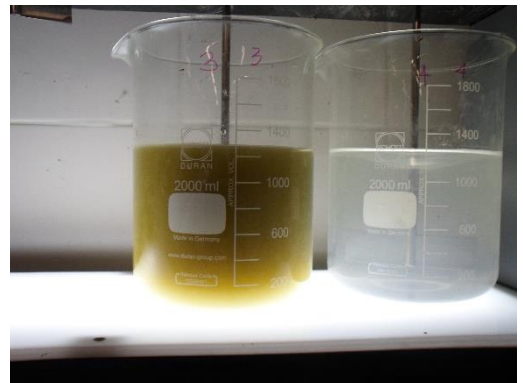


Imagen N°8: De izquierda a derecha adición de peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre y ácido de caro, para un tiempo de tres horas

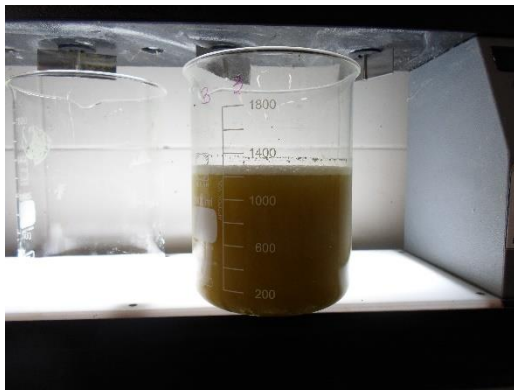


Imagen N°9: Adición de peróxido de hidrógeno +sulfato de cobre y tiempo de tres horas iniciando sedimentación

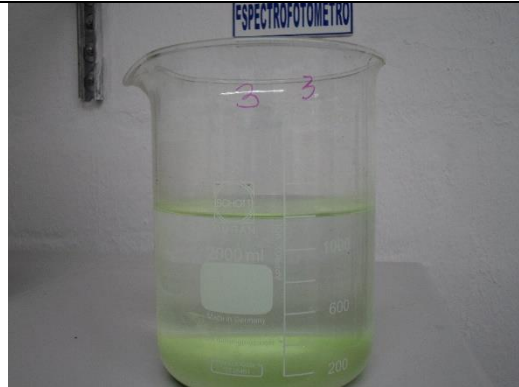


Imagen N°10: Agua clarificada detoxificada con peróxido de hidrógeno +sulfato de cobre



Imagen N°11: Agua de barren



Imagen N°12: De izquierda a derecha adición acido de caro y peróxido, variando la velocidad de agitación (pasando de 120rpm a 150rpm)



Imagen N°13: De izquierda a derecha adición ácido de caro y peróxido, variando la velocidad de agitación (pasando de 120rpm a 150rpm) a un tiempo de tres horas



Imagen N°14: De izquierda a derecha adición peróxido de hidrógeno +sulfato de cobre y velocidad de agitación 120rpm, peróxido de hidrógeno +sulfato de cobre y velocidad de agitación 150rpm. ácido de caro y peróxido a una velocidad de agitación de 150rpm, y un tiempo cero



Imagen N°15: De izquierda a derecha adición peróxido de hidrógeno +sulfato de cobre y velocidad de agitación 120rpm, peróxido de hidrógeno +sulfato de cobre y velocidad de agitación 150rpm. ácido de caro y peróxido a una velocidad de agitación de 150rpm, y un tiempo de tres horas



Imagen N°16: Agua detoxificada, iniciando el tiempo de sedimentación (las adiciones son las indicadas en la imagen N°15)



Imagen N°17: Agua detoxificada y clarificada (las adiciones son las indicadas en la imagen N°15)



Imagen N°18: Condiciones o variables del corrido (tiempo de contacto y velocidad de agitación)


Las concentraciones de cianuro fueron medidas en cada ensayo con ayuda de un electrodo selectivo marca THERMO REFERENCIA ORION 4 STAR S/N A 10287, el cual se encuentra calibrado en el momento de realizar las mediciones según el certificado 76ISE (anexo).

A continuación se muestran los resultados de comparación obtenidos para los métodos de detoxificación de estudio, para todo los ensayo se tomó un volumen de agua de BARREN de un litro y se llevó a un rango de pH entre 9.0 a 12, con el fin de evitar la liberación de ácido cianhídrico.

Los métodos son:

- Peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizador
- Peróxido de hidrógeno
- Acido de caro

Tabla 8. Variables prueba piloto para los métodos de detoxificación de estudio

				PILOTO DETEXOFICACION AGUAS CIANURADAS		
ID	Fecha	Velocidad Agitación	Concentración inicial de CN	Adición H ₂ O ₂ Adición Cu ₂ SO ₄	Adición H ₂ O ₂	Adición H ₂ SO ₅
1	2016-02-18	120 rpm	1570 ppm	12,5 mL + 9,5 mL	12,5 mL	4,5 mL
2	2016-02-18	150 rpm	1570 ppm	12,5 mL + 9,5 mL	12,5 mL	4,5 mL
3	2016-02-18	120 rpm	2010 ppm	16,0 mL + 12,0 mL	16,0 mL	6,0 mL
4	2016-03-02	150 rpm	2010 ppm	16,0 mL + 12,0 mL	16,0 mL	6,0 mL
5	2016-03-02	120 rpm	1800 ppm	14,5 mL + 11,0 mL	14,5 mL	5,5 mL
6	2016-03-15	150 rpm	1800 ppm	14,5 mL + 11,0 mL	14,5 mL	5,5 mL
7	2016-04-12	120 rpm	1640 ppm	13,5 mL + 10,0 mL	13,5 mL	5,0 mL
8	2016-04-12	150 rpm	1640 ppm	13,5 mL + 10,0 mL	13,5 mL	5,0 mL
9	2016-05-04	120 rpm	1580 ppm	12,5 mL + 9,5 mL	12,5 mL	5,0 mL
10	2016-05-04	150 rpm	1580 ppm	12,5 mL + 9,5 mL	12,5 mL	5,0 mL
11	2016-05-05	120 rpm	1562 ppm	12,5 mL + 9,5 mL	12,5 mL	4,5 mL
12	2016-05-05	150 rpm	1562 ppm	12,5 mL + 9,5 mL	12,5 mL	4,5 mL

Fuente: Ensayos realizados en las instalaciones de LA MINA LA YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**

Tabla 9. Concentración de agua detoxificada para el agua de BARREN según las dosis de la tabla N°6 en tiempo de t= 3horas

				PILOTO DETEXOFICACION AGUAS CIANURADAS		
ID	Fecha	Velocidad Agitación	Concentración inicial de CN	Adición H ₂ O ₂ Adición Cu ₂ SO ₄	Adición H ₂ O ₂	Adición H ₂ SO ₅
1	2016-02-18	120 rpm	1570 ppm	0,45 ppm	1,15 ppm	1,29 ppm
2	2016-02-18	150 rpm	1570 ppm	0,42 ppm	1,15 ppm	1,22 ppm
3	2016-02-18	120 rpm	2010 ppm	0,34 ppm	1,62 ppm	1,45 ppm
4	2016-03-02	150 rpm	2010 ppm	0,33 ppm	1,65 ppm	1,40 ppm
5	2016-03-02	120 rpm	1800 ppm	0,22 ppm	1,40 ppm	1,34 ppm
6	2016-03-15	150 rpm	1800 ppm	0,20 ppm	1,35 ppm	1,34 ppm
7	2016-04-12	120 rpm	1640 ppm	0,39 ppm	1,52 ppm	1,38 ppm
8	2016-04-12	150 rpm	1640 ppm	0,36 ppm	1,55 ppm	1,29 ppm
9	2016-05-04	120 rpm	1580 ppm	0,29 ppm	1,45 ppm	1,20 ppm
10	2016-05-04	150 rpm	1580 ppm	0,29 ppm	1,38 ppm	1,20 ppm
11	2016-05-05	120 rpm	1562 ppm	0,42 ppm	1,25 ppm	1,32 ppm
12	2016-05-05	150 rpm	1562 ppm	0,35 ppm	1,25 ppm	1,28 ppm

Fuente: Ensayos realizados en las instalaciones de LA MINA LA YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**

Tabla N°8: Concentración de agua detoxificada para el agua de BARREN según las dosis de la tabla N°7 en tiempo de t= 4horas

				PILOTO DETEXOFICACION AGUAS CIANURADAS		
ID	Fecha	Velocidad Agitación	Concentración inicial de CN	Adición H ₂ O ₂ Adición Cu ₂ SO ₄	Adición H ₂ O ₂	Adición H ₂ SO ₅
1	2016-02-18	120 rpm	1570 ppm	0,40 ppm	1,15 ppm	1,25 ppm
2	2016-02-18	150 rpm	1570 ppm	0,37 ppm	1,13 ppm	1,20 ppm
3	2016-02-18	120 rpm	2010 ppm	0,30 ppm	1,58 ppm	1,43 ppm
4	2016-03-02	150 rpm	2010 ppm	0,33 ppm	1,55 ppm	1,38 ppm
5	2016-03-02	120 rpm	1800 ppm	0,20 ppm	1,35 ppm	1,32 ppm
6	2016-03-15	150 rpm	1800 ppm	0,20 ppm	1,30 ppm	1,30 ppm
7	2016-04-12	120 rpm	1640 ppm	0,33 ppm	1,50 ppm	1,35 ppm
8	2016-04-12	150 rpm	1640 ppm	0,32 ppm	1,53 ppm	1,25 ppm
9	2016-05-04	120 rpm	1580 ppm	0,26 ppm	1,42 ppm	1,20 ppm
10	2016-05-04	150 rpm	1580 ppm	0,23 ppm	1,39 ppm	1,15 ppm
11	2016-05-05	120 rpm	1562 ppm	0,40 ppm	1,23 ppm	1,30 ppm
12	2016-05-05	150 rpm	1562 ppm	0,33 ppm	1,25 ppm	1,25 ppm

Fuente: Ensayos realizados en las instalaciones de LA MINA LA YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**

Para efectos de cálculo se tomaron las siguientes densidades

- Densidad del peróxido de hidrógeno 1,119 g/cm³
- Densidad del ácido de caro 2,29 g/cm³
- El sulfato de cobre se preparó una solución al 15%

Las muestras de interés, fueron llevadas a un laboratorio acreditado para medir este parámetro, en este caso se seleccionó el laboratorio de Corantioquia, el criterio de aceptación para las muestras serian aquellas donde la concentración de cianuro sea menor o igual a 1.0ppm, con el fin de dar cumplimiento a lo establecido en la resolución 0631 de 2015, los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

Tabla 10. Reporte de CN⁻ emitido por CORANTIOQUIA para el mes de febrero de 2013

DATOS GENERALES DEL CLIENTE				
Entidad	MINEROS S.A.		Nit (o cc)	890914525
Dirección	Carrera 43 A 14 109 Edificio Nova Tempo, Piso 6		Teléfono	2665757
Contacto	Luis Felipe Castañeda García / Antonio José Álvarez Mancilla		Proyecto	Mina La YE
RECEPCIÓN DE LA MUESTRA				
Fecha de recepción	19/02/2013 10:45 h			
Observaciones	- Muestras en buenas condiciones para los análisis solicitados. - El significado de las abreviaturas utilizadas es el siguiente: N/A: No aplica N/S: No solicitada N/D: No definido			
Subcontratación	N/A			
INFORMACIÓN DEL PROCESO DE MUESTREO				
Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
30WER1	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER2	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER3	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH

INFORMACIÓN DEL PROCESO DE MUESTREO					
Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo	
30WER4	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH	
30WER5	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH	
Ubicación: Municipio de Zaragoza					
Responsable: Luis Felipe Castañeda (MINEROS S.A)					
RESULTADOS DE ENSAYO					
Parámetro (unidades)	30WER1	30WER2	30WER3	30WER4	30WER5
Cianuro total (mgCN-/L)	1,15	0,916	254	444	1.082
INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO					
Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ¹ .	Equipo de medición y ensayo		Fecha trabajo de ensayo	
Cianuro total (método Titulométrico) SM 4500-CN-B,C,D ed.21-2005, Instructivo Determinación de cianuro total y libre v. 5	0,088°C	LCA/EAg-11 Agitador magnético con calentador, modelo SLR. LCA/FTi-1 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino.		22/02/2013 07:30 h (1-5)	
IMPORTANTE					
<p>I. Para conocer la incertidumbre de cada resultado, es necesario reemplazar la "C" en la expresión de la incertidumbre por el valor de concentración reportado en la Tabla Resultados de Ensayo, para el parámetro en cuestión, según el rango.</p> <p>II. Para el caso de análisis microbiológicos: resultados < 1 UFC/100mL ó < 1 NMP/100mL indican que no hubo recuperación de microorganismos durante el trabajo de ensayo.</p> <p>III. Los resultados entregados en este informe se refieren a las muestras analizadas.</p> <p>IV. El Laboratorio no responde por muestras sobrantes después de terminado el trabajo de ensayo.</p> <p>V. La organización o persona que realiza el muestreo es responsable de la muestra entregada al Laboratorio.</p> <p>VI. Este reporte de ensayo no debe reproducirse sin la aprobación del personal del Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia.</p>					
INFORME EXPEDIDO POR EL LABORATORIO SÓLO SI TIENE LA FIRMA DEL COORDINADOR Y SELLO SECO DE CORANTIOQUIA					

Fuente: Resultados emitidos por el laboratorio de CORANTIOQUIA

- 30WER1: Ensayo realizado con peróxido de hidrógeno
- 30WER2: Ensayo realizado con peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre
- 30WER3: Ensayo realizado con hipoclorito "este ensayo se realiza como exploratorio y por recomendación del jefe de planta.
- 30WER4: Agua de BARREN sin tratar
- 30WER5: Ensayo realizado con ácido de caro

Para este corrido la muestra de interés es **30WER2**, la cual fue detoxificada con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador. La muestra 30WER5, tiene un valor de concentración muy cercano al valor esperado, y fue detoxificada empleando ácido de caro, para los ensayos se empleó una velocidad de agitación de 150rpm y un tiempo de agitación de cuatro horas

Una vez realizada esta prueba esta procedió a realizar una nueva prueba con el fin de verificar la reproducibilidad del método.

Tabla 11. Reporte de CN⁻ emitido por CORANTIOQUIA para el mes de septiembre de 2014

DATOS GENERALES DEL CLIENTE				
Entidad	MINEROS S.A.		Nit (o cc)	890914525
Dirección	Carrera 43 A 14 109 Edificio Nova Tempo, Piso 6		Teléfono	2665757
Contacto	Luis Felipe Castañeda / Iván Montaña		Proyecto	Cianuros Mina la YE
RECEPCIÓN DE LA MUESTRA				
Fecha de recepción	11/09/2014 10:15 h			
Observaciones	<ul style="list-style-type: none"> - Las muestras llegan con más de 24 horas tomadas para los paramentos de CN total y libre, el cliente autoriza el análisis. - El cliente reporta como hora de recolección de las muestras: 12:00 - 14:00h - El significado de las abreviaturas utilizadas es el siguiente: N/A: No aplica N/S: No solicitada N/D: No definido 			
Subcontratación	N/A			
INFORMACIÓN DEL PROCESO DE MUESTREO				
Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
820WER1	Agua sin tratar	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER2	M1 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER3	M2 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D

INFORMACIÓN DEL PROCESO DE MUESTREO				
Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
820WER4	M3 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER5	M 4 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER6	Filtrado	09/09/2014 12:00 h 10/09/2014 14:00 h	Compuesto	N/D
820WER7	Muestra sin tratar día 2	10/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER8	M7 Día 2	10/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
Ubicación: Municipio de el Bagre		Responsable: Jorge Enrique Vargas (Ecologista)		

RESULTADOS DE ENSAYO				
Parámetro (unidades)	820WER1	820WER2	820WER3	820WER4
Cianuro libre y disociable (mgCN/L)	764	533	544	0,172
Cianuro total (mgCN/L)	770	537	548	0,186

Fuente: Resultados emitidos por el laboratorio de CORANTIOQUIA

RESULTADOS DE ENSAYO				
Parámetro (unidades)	820WER5	820WER6	820WER7	820WER8
Cianuro libre y disociable (mgCN/L)	519	0,388	747	0,122
Cianuro total (mgCN/L)	522	0,437	748	0,140

INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO			
Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ¹ .	Equipo de medición y ensayo	Fecha trabajo de ensayo
Cianuro libre y disociable (método Volumétrico) SM4500-CN- B,C,D,I ed. 22-2012, Instructivo Determinación de cianuro total, libre y disociable v. 1	0,046°C	LCA-25752 Titulador automático, modelo 702 SM Titrimo. LCA-28887 Agitador magnético con calentador, modelo SLR.	11/09/2014 10:30 h (1-8)
Cianuro total (método Volumétrico) SM 4500-CN- B,C,D ed.22-2012, Instructivo Determinación de cianuro total, libre y disociable v. 1	0,088°C	LCA-25752 Titulador automático, modelo 702 SM Titrimo. LCA-28887 Agitador magnético con calentador, modelo SLR.	11/09/2014 11:00 h (1-8)

INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO			
Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ¹ .	Equipo de medición y ensayo	Fecha trabajo de ensayo
IMPORTANTE			
VII.	Para conocer la incertidumbre de cada resultado, es necesario reemplazar la "C" en la expresión de la incertidumbre por el valor de concentración reportado en la Tabla Resultados de Ensayo, para el parámetro en cuestión, según el rango.		
VIII.	Para el caso de análisis microbiológicos: resultados < 1 UFC/100mL o < 1 NMP/100mL indican que no hubo recuperación de microorganismos durante el trabajo de ensayo.		
IX.	Los resultados entregados en este informe se refieren a las muestras analizadas.		
X.	El Laboratorio no responde por muestras sobrantes después de terminado el trabajo de ensayo.		
XI.	La organización o persona que realiza el muestreo es responsable de la muestra entregada al Laboratorio.		
XII.	Este reporte de ensayo no debe reproducirse sin la aprobación del personal del Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia.		
INFORME EXPEDIDO POR EL LABORATORIO SÓLO SI TIENE LA FIRMA DEL COORDINADOR Y SELLO SECO DE CORANTIOQUIA			

Fuente: Resultados emitidos por el laboratorio de CORANTIOQUIA

Tabla 12. Variables del corrido

PUNTO DE MUESTREO	CN LIBRE	CN TOTAL	ADICION	OBSERVACIONES
Agua sin tratar	764	770	0.0	Agua de Barren "cruda"
M1 Día 1	533	537	10mL hipoclorito	
M2 Día 1	544	548	10mL Ac. sulfúrico	
M3 Día 1	0.172	0.186	20mL peróxido Hidro +10mL sulfato de cobre	
M 4 Día 1	519	522	10mL peróxido Hidro +15mL Ac. sulfúrico	
Filtrado	0.388	0.437	2.0gr sulfato de zinc	Se preparó un duplicado de la muestra M3 Día 1, Se filtró y el filtrado se llevó a 1000mL
Muestra sin tratar día 2	747	748	0.0	Agua de Barren "cruda"
M7 Día 2	0.122	0.140	20mL peróxido Hidro +10mL sulfato de cobre	

Fuente: Resultados emitidos por el laboratorio de CORANTIOQUIA

Para este corrido las muestras de interés son **820WER4 (M3 Día 1)**, **820WER6 (Filtrado)** y **820WER8 (M7 Día 2)**, Las cuales verifican los resultados obtenidos en el primer corrido y en los ensayos internos realizados en el laboratorio, según estos

resultados se procederá a pasar a un piloto industrial, aplicando el método de *detoxificación empleando peróxido hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador*

Para realizar este piloto se procede como se describe en el siguiente esquema:

Figura 13. Prueba piloto a nivel industrial para detoxificación de las aguas de BARREN

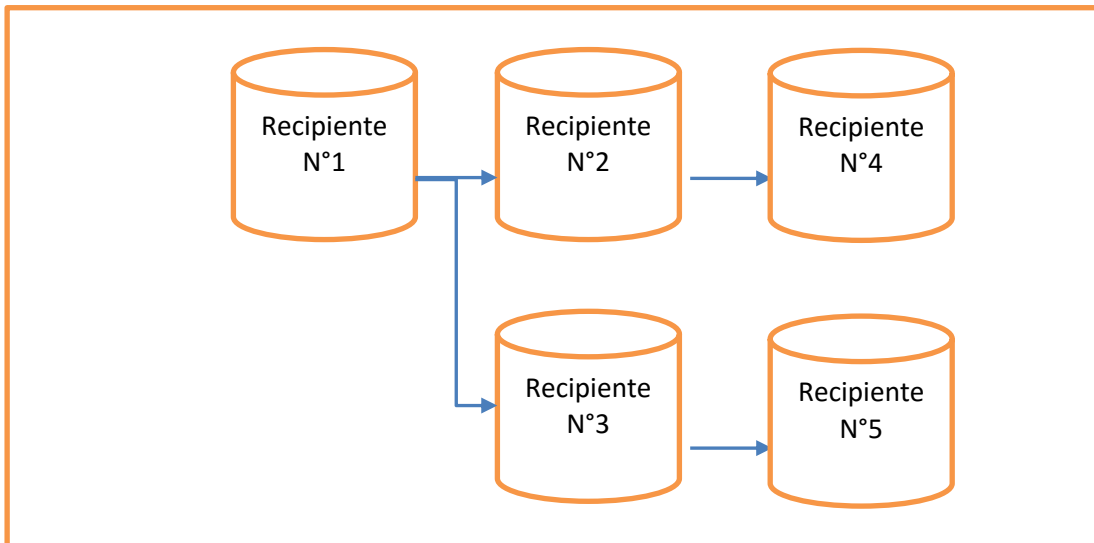
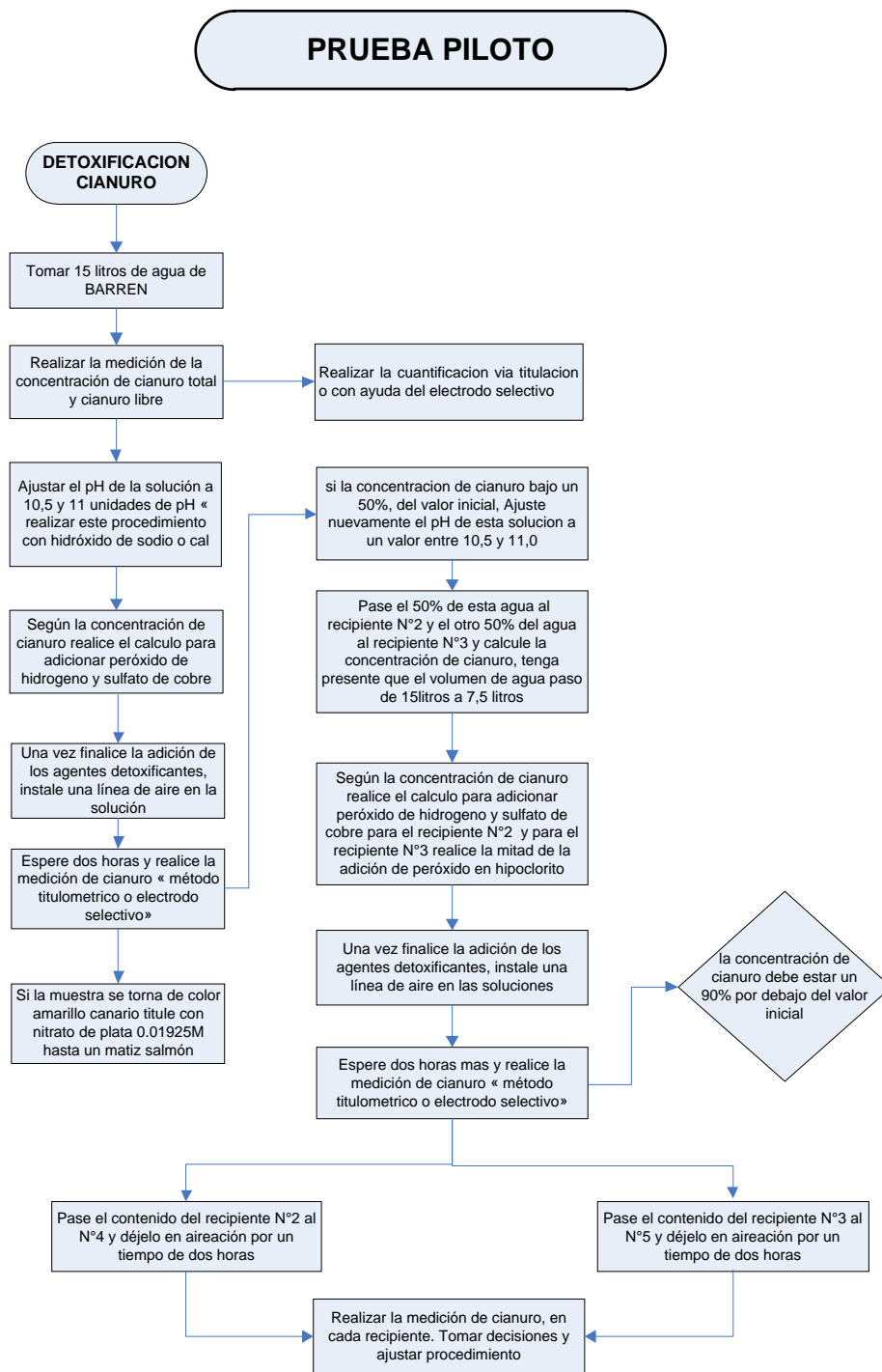


Figura 14. Diagrama de flujo para desarrollo de prueba piloto para la detoxificación del CN⁻



6.2.4. Variables experimentales en la detoxificación

Para evaluar la eficiencia del proceso se realizaron variaciones en la etapa experimental como son:

- ✓ Concentración de las sustancias químicas (aplicadas para detoxificar)
- ✓ Tiempo de reacción - Tiempo de agitación
- ✓ Velocidad de mezcla

- **Control y captura de datos**

Todos los datos son registrados en el formato diseñado para el método y se usan las hojas de cálculo para registrar los resultados, los cuales serán calculados haciendo uso de Microsoft Excel

La base de cálculo se obtiene de la reportada por métodos normalizados EPA y por tratarse de un método volumétrico se define el algoritmo de cálculo, estableciendo los factores de conversión con el fin de reportar la concentración en partes por millón (mg/L), para el caso de la lectura directa con el electrodo selectivo el equipo reporta la concentración de forma directa en partes por millón (mg/L)

- **Criterios de calidad para la aceptación de datos**

El criterio de aceptación de los datos está dado por aquellas muestras donde la concentración de detoxificación sea menor 1.0ppm de cianuro, y el aseguramiento de la calidad será verificado en un laboratorio externo acreditado por el IDEAM en la NTC 17025 para realizar este parámetro.

Los criterios estadísticos que se tendrán en cuenta en su fase experimental son:

- Reproducibilidad: es uno de los principios esenciales del método científico, y nos indicara la capacidad que tenga la(s) prueba(s) de ser reproducido o replicado.

Las pruebas serán realizas por diferentes personas y en diferentes momentos (días, cambios de temperatura y condiciones ambientales), con el fin de obtener resultados reproducibles, reproduciendo el experimento original.

Se Repetirá el mismo experimento varias veces, basándose en la descripción del experimento original, y comprobando que se obtengan resultados similares a los reportados en los ensayos originales.

- Repetibilidad: será la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas, bajo las mismas condiciones de medición.


Estas condiciones son llamadas condiciones de repetibilidad. Las cuales incluyen:

- Mismo procedimiento de medición
- Mismo observador,
- Mismo instrumento de medición, utilizado bajo las mismas condiciones, el mismo lugar, repetición en un periodo corto de tiempo.

En caso de que se requiera esta repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de la dispersión característica de los resultados.

Una vez establecidas las variables del proceso, el método de detoxificación, variables estadísticas y los métodos de cuantificación se procedió a montar las pruebas piloto para 15 litros de aguas BARREN tal como se describió el diagrama de flujo, obteniéndose la siguiente información

Tabla 13. Variables y resultados obtenidos en la prueba piloto a nivel industrial para el método de detoxificación empleando peróxido y sulfato de cobre como catalizador

				PILOTO DETEXOFICACION AGUAS CIANURADAS				
ID	Fecha	Velocidad Agitación	Concentración inicial de CN	pH agua de BARREN	Adición H ₂ O ₂	Adición Cu ₂ SO ₄	Conce de CN t= 3horas	Conce de CN t= 4horas
1	2016-02-18	120 rpm	1506,01 ppm	12	60 mL	45 mL	519,57 ppm	521,570 ppm
2	2016-02-18	120 rpm	521,57 ppm	12	30 mL	22 mL	133,88 ppm	91,920 ppm
3	2016-02-18	150 rpm	521,57 ppm	12	30 mL	22 mL	377,68 ppm	355,700 ppm
4	2016-03-02	120 rpm	1706,05 ppm	10	205 mL	155 mL	31,90 ppm	13,900 ppm
5	2016-03-02	150 rpm	1706,05 ppm	10	205 mL	155 mL	31,90 ppm	13,900 ppm
6	2016-03-15	120 rpm	1422,08 ppm	12	230 mL	170 mL	0,799 ppm	0.399 ppm
7	2016-04-12	120 rpm	1503,06 ppm	12	240 mL	180 mL	0,49 ppm	0,190 ppm
8	2016-04-12	150 rpm	1503,06 ppm	12	240 mL	180 mL	0,69 ppm	0,390 ppm
9	2016-05-04	120 rpm	1464,70 ppm	12	210 mL	155 mL	0,889 ppm	0,3996 ppm
10	2016-05-04	150 rpm	1464,70 ppm	12	210 mL	155 mL	0,790 ppm	0,297 ppm
11	2016-05-05	120 rpm	1498,75 ppm	12	210 mL	155 mL	0,399 ppm	NO APLICA
12	2016-05-05	120 rpm	1498,75 ppm	12	210 mL	155 mL	0,399 ppm	NO APLICA
13	2016-05-05	150 rpm	1498,75 ppm	12	185 mL	140 mL	0,3996 ppm	NO APLICA
14	2016-05-05	150 rpm	1498,75 ppm	12	185 mL	140 mL	0,3996 ppm	NO APLICA

Fuente: Ensayos realizados en las instalaciones de LA MINA LA YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**

Tabla 14. Porcentajes de detoxificación según el método seleccionado (peróxido y sulfato de cobre)

				PORCENTAJE DE DETEXOFICACION PARA LAS AGUAS CIANURADAS O DE BARREN			
ID	Fecha	Velocidad Agitación	Concentración inicial de CN	Conce de CN t= 3horas	Conce de CN t= 4horas	Concentración final	% detoxificación
1	2016-02-18	120 rpm	1506,01 ppm	519,57 ppm	521,57 ppm	521,570 ppm	65,37 RECHAZADO
2	2016-02-18	120 rpm	521,57 ppm	133,88 ppm	91,92 ppm	91,920 ppm	82,34 RECHAZADO
3	2016-02-18	150 rpm	521,57 ppm	377,68 ppm	355,70 ppm	355,700 ppm	31,80 RECHAZADO
4	2016-03-02	120 rpm	1706,05 ppm	31,90 ppm	13,9 ppm	13,900 ppm	99,18 RECHAZADO
5	2016-03-02	150 rpm	1706,05 ppm	31,90 ppm	13,9 ppm	13,900 ppm	99,18 RECHAZADO
6	2016-03-15	120 rpm	1422,08 ppm	0,799 ppm	0,399 ppm	0,399 ppm	99,97
7	2016-04-12	120 rpm	1503,06 ppm	0,49 ppm	0,190 ppm	0,190 ppm	99,99
8	2016-04-12	150 rpm	1503,06 ppm	0,69 ppm	0,390 ppm	0,390 ppm	99,97
9	2016-05-04	120 rpm	1464,70 ppm	0,889 ppm	0,3996 ppm	0,3996 ppm	99,97
10	2016-05-04	150 rpm	1464,70 ppm	0,79 ppm	0,297 ppm	0,297 ppm	99,98
11	2016-05-05	120 rpm	1498,75 ppm	0,3990 ppm	NO APLICA	NO APLICA	99,97
12	2016-05-05	120 rpm	1498,75 ppm	0,3990 ppm	NO APLICA	NO APLICA	99,97
13	2016-05-05	150 rpm	1498,75 ppm	0,3996 ppm	NO APLICA	NO APLICA	99,97
14	2016-05-05	150 rpm	1498,75 ppm	0,3996 ppm	NO APLICA	NO APLICA	99,97

Fuente: Ensayos realizados en las instalaciones de LA MINA LA YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**

Del corrido anterior se concluye que la velocidad de agitación no tiene un aporte significativo para el proceso de detoxificación, razón por la cual se establece que la velocidad de agitación seleccionada para el método de detoxificación será de 120rpm.

Otras de las variables a considerar dentro de la prueba piloto era la tiempo de reacción, el cual tomaríamos como techo superior el tiempo establecido por la literatura el cual es de cuatro horas más una hora adicional. La concentración de cianuro se midió cada hora con el fin de establecer el tiempo óptimo de la reacción, en la tabla N°13 y 14 se reportan las concentraciones optimas según el tiempo seleccionado, y la tabla N°15 se reportan las concentraciones medidas a diferentes tiempos de reacción y velocidades de agitación

Tabla 15. Concentraciones medidas a diferentes tiempos de reacción y velocidades de agitación empleando peróxido y sulfato de cobre

				PORCENTAJE DE DETEXOFICACION PARA LAS AGUAS CIANURADAS O DE BARREN			
ID	Fecha	Velocidad Agitación	Concentración inicial de CN	Conce de CN t= 2horas	Conce de CN t= 3horas	Conce de CN t= 4horas	Conce de CN t= 5horas
1	2016-02-18	120 rpm	1506,01 ppm	749,13 ppm	519,57 ppm	521,57 ppm	521,57 ppm
2	2016-02-18	120 rpm	521,57 ppm	303,15 ppm	133,88 ppm	91,92 ppm	91,92 ppm
3	2016-02-18	150 rpm	521,57 ppm	427,50 ppm	377,68 ppm	355,70 ppm	355,70 ppm
4	2016-03-02	120 rpm	1706,05 ppm	61,40 ppm	31,90 ppm	13,9 ppm	13,9 ppm
5	2016-03-02	150 rpm	1706,05 ppm	59,88 ppm	31,90 ppm	13,9 ppm	13,9 ppm
6	2016-03-15	120 rpm	1422,08 ppm	2,879 ppm	0,799 ppm	0.399 ppm	0.399 ppm
7	2016-04-12	120 rpm	1503,06 ppm	2,55 ppm	0,49 ppm	0,190 ppm	0,190 ppm
8	2016-04-12	150 rpm	1503,06 ppm	2,99 ppm	0,69 ppm	0,39 ppm	0,39 ppm
9	2016-05-04	120 rpm	1464,70 ppm	3,039 ppm	0,889 ppm	0,3996 ppm	0,3996 ppm
10	2016-05-04	150 rpm	1464,70 ppm	2,889 ppm	0,79 ppm	0,297 ppm	0,297 ppm
11	2016-05-05	120 rpm	1498,75 ppm	2,4590 ppm	0,3990 ppm	NO APLICA	NO APLICA
12	2016-05-05	120 rpm	1498,75 ppm	2,4590 ppm	0,3990 ppm	NO APLICA	NO APLICA
13	2016-05-05	150 rpm	1498,75 ppm	2,4985 ppm	0,3996 ppm	NO APLICA	NO APLICA
14	2016-05-05	150 rpm	1498,75 ppm	2,4985 ppm	0,3996 ppm	NO APLICA	NO APLICA

Fuente: Ensayos realizados en las instalaciones de LA MINA LA YE propiedad del grupo **MINEROS S.A**

Con el ensayo anterior se comprueba que el tiempo de reacción óptima es de tres horas, cuando la reacción se completa a cuatro horas se observa que los agentes de detoxificación ya no tienen ningún efecto y dejar la reacción hasta una quinta hora no representa ningún beneficio dado que la detoxificación se alcanza a la tercera hora con una concentración que da cumplimiento al marco normativo (resolución 0631 de 2015 “Por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.”)

Tabla 16. Pruebas pilotos a nivel industrial para evaluar el método seleccionado (peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizado) realizadas en el laboratorio de la mina la YE



Imagen N°1: Sistema de trabajo para prueba piloto industrial



Imagen N°2: Adición de peróxido de hidrógeno



Imagen N°3: Adición de sulfato de cobre al agua de barren que ya contienen el peróxido de hidrógeno



Imagen N°4: Duplicado del sistema (adición del peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre)



Imagen N°5: Reacción del agua de barren al realizar la adición del sulfato de cobre



Imagen N°6: Reacción del agua de barren al realizar la adición del sulfato de cobre (duplicado)

Fuente: Pruebas piloto realizadas en el laboratorio la YE.

Tabla 17. Cuantificación del cianuro detoxificado para el método seleccionado (peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizado) realizadas en el laboratorio de la mina la YE



Imagen N°1: De izquierda a derecha, agua de BARREN sin detoxificar, agua de BARREN con peróxido de hidrógeno+ sulfato de cobre y agua detoxificada después de tres horas de reacción

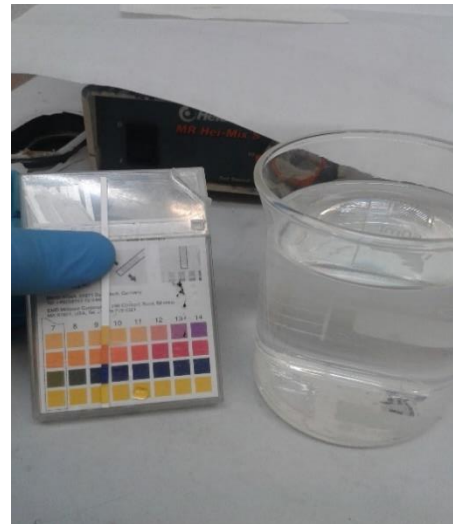


Imagen N°2: Verificación del pH, para evitar la formación de ácido cianhídrico



Imagen N°3 Cuantificación de cianuro total en laboratorio de operadora minera “MINA LA YE”

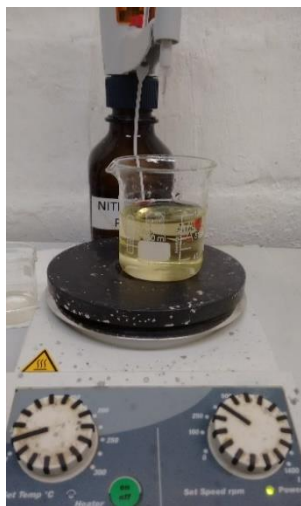


Imagen N°4: Muestra de cianuro + indicador antes de la titulación



Imagen N°5: Muestra de cianuro + indicador después de la titulación

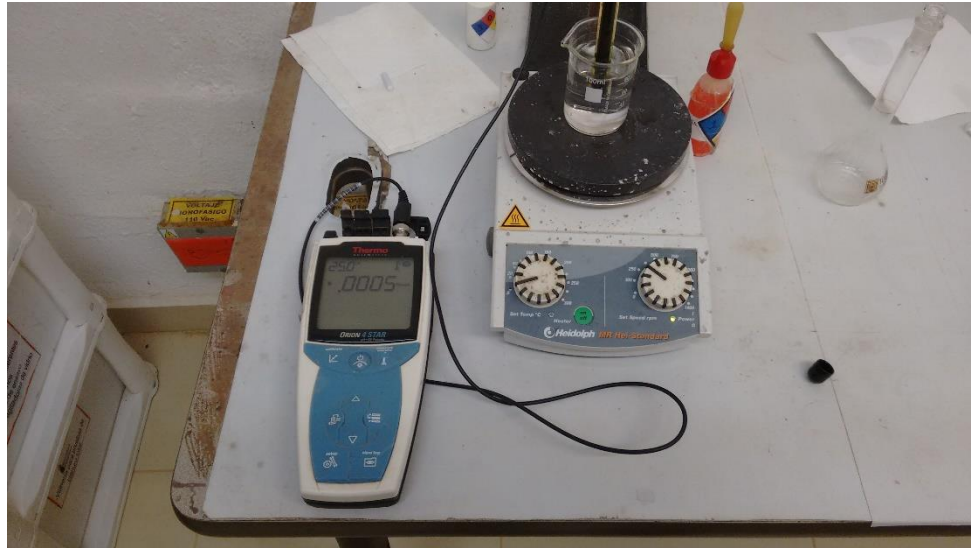


Imagen N°6: Medición de cianuro libre después del proceso de detoxificación empleando peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre

6.2.5. Diseño experimental

El diseño de experimento se realizó con ayuda del software MINITAB versión 16, la cual cuenta con una versión libre de prueba ON LINE por un periodo de un mes.

El método empleado es un diseño de un solo factor completamente al azar, con tres niveles y la técnica principal para el análisis de los datos es el análisis de varianzas ANOVA, la cual Permite separar todas las partes que contribuyen a la variación del experimento.

Para un ANOVA es necesario la descomposición de la variabilidad por tratamiento y por error. Por medio de la suma de cuadrados total (SCT)

$$S_{CT} = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$$

Dónde:

Suma de cuadrados de tratamiento (SCTRAT) =

$$\sum_{i=1}^K n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_{..})^2$$

Suma de cuadrados de error (SCE) =

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$$

Atributos del Diseño Factor Categórico Individual

Clase de diseño: Factor Categórico Individual

Diseño Base

Número de factores experimentales:	1
Número de bloques:	1
Número de respuestas:	1
Número de corridas:	12
Grados de libertad para el error:	9
Aleatorizar:	Sí
Factores de Niveles seleccionados:	3

Se crea un diseño Completamente aleatorio que consiste de 12 corridas. El diseño deberá ser corrido en un solo bloque. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas.

Variable respuesta: Concentración de CN⁻
Factor de diseño: Tratamiento seleccionado

Nivel de factor 1:

Tratamiento 1: Método detoxificación empleando peróxido de hidrógeno

Nivel de factor 2:

Tratamiento 2: Método detoxificación empleando peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizador

Nivel de factor 3:

Tratamiento 3: Método detoxificación empleando ácido de caro

Hipótesis nula: H_0

Hipótesis alternativa: H_A

Efecto:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad \text{ó} \quad e = e_1 = e_2 = e_3$$

$$H_A = \mu_1 \neq \mu_2 \quad \text{ó} \quad \mu_2 \neq \mu_3 \quad \text{ó} \quad \mu_1 \neq \mu_3$$

Dado los costos de las pruebas y la disponibilidad de acceder a un laboratorio acreditado se seleccionaron tres replicas para ser analizadas dentro del modelo experimental, no obstante se realizaron mediciones internas con el fin de garantizar la concentración óptima de los agentes detoxificantes; estas mediciones internas se realizaron con ayuda del laboratorio de la mina la YE, empleando como métodos de cuantificación el electrodo selectivo o el método volumétrico.

Tabla 18. ANOVA unidireccional: Concentración de cianuro vs. Tratamientos

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Tratamientos	2	1,1727	0,5864	43,68	0,000
Error	9	0,1208	0,0134		
Total	11	1,2935			

$S = 0,1159$ R-cuad. = 90,66% R-cuad.(ajustado) = 88,58%
--

Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

Tabla 19. Desviación estándar para cada método de detoxificación seleccionado

Nivel	N	Media	Desv.Est	Observaciones
Tratamiento 1	4	0,9852	0,1403	H ₂ O ₂
Tratamiento 2	4	0,3190	0,0976	H ₂ O ₂ + CuSO ₄
Tratamiento 3	4	0,9790	0,1052	H ₂ SO ₅
Desv.Est. agrupada = 0,1159				

Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

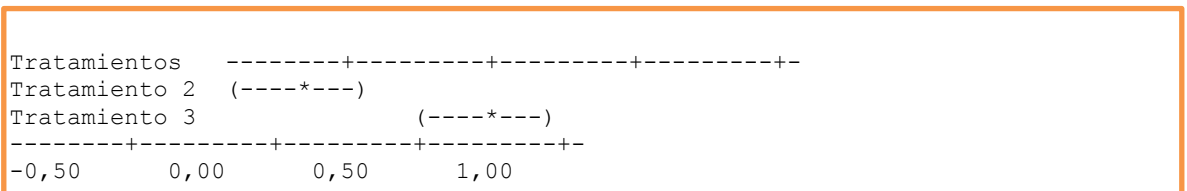
Tabla 20. Agrupar información utilizando el método de Tukey

Tratamiento	N	Media	Agrupación	Observaciones
Tratamiento 1	4	0,9852	A	H ₂ O ₂
Tratamiento 3	4	0,979	A	H ₂ SO ₅
Tratamiento 2	4	0,319	B	H ₂ O ₂ + CuSO ₄
Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes				
Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%				

Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

Tabla N°18 Tratamientos = Tratamiento 1 restado de

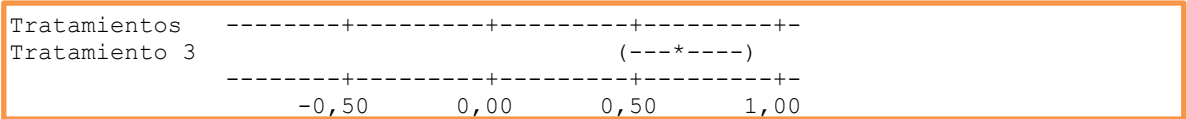
Tratamientos	Inferior	Centro	Superior
Tratamiento 2	-0,8951	-0,6663	-0,4374
Tratamiento 3	-0,2351	-0,0063	0,2226



Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

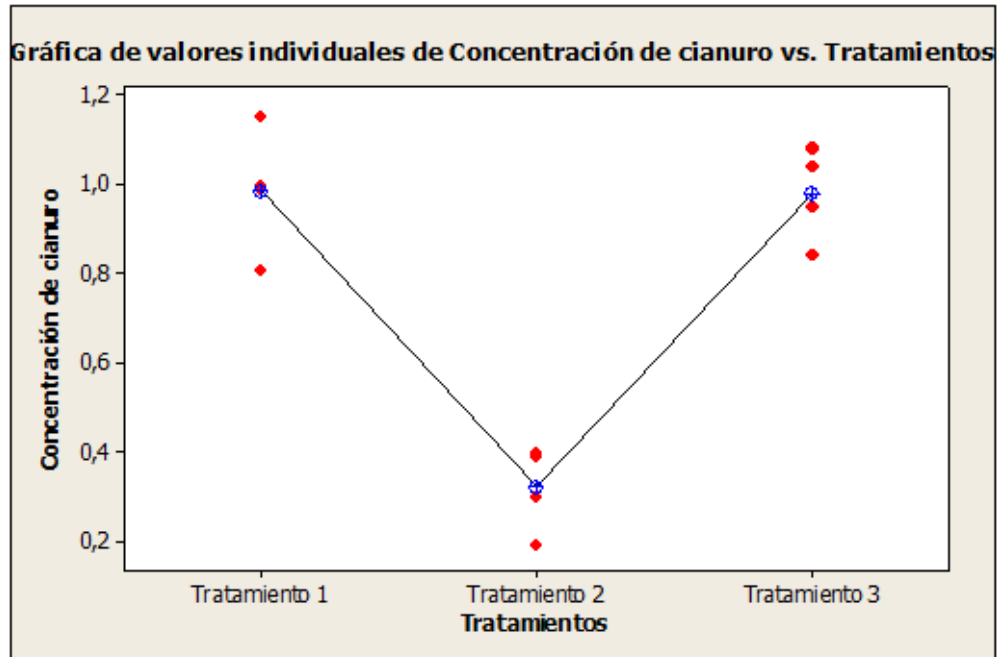
Tabla 21. Tratamientos = Tratamiento 2 restado de:

Tratamientos	Inferior	Centro	Superior
Tratamiento 3	0,4312	0,66	0,8888



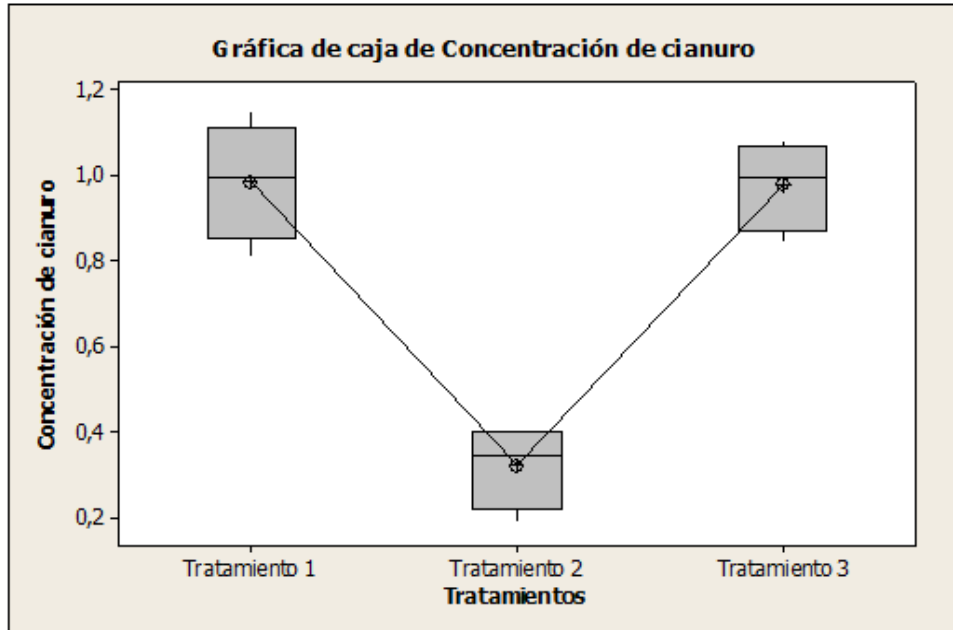
Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

Gráfica 1. Valores individuales de Concentración de cianuro vs. Tratamientos



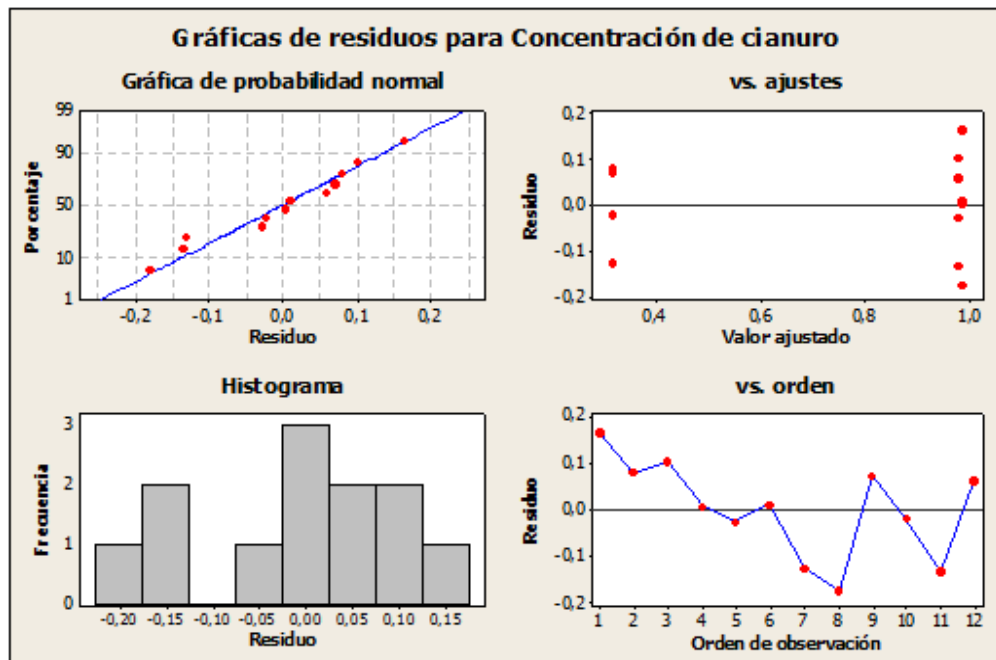
Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

Gráfica 2. Caja de Concentración de cianuro



Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

Gráfica 3. Residuos para C2



Fuente: Realizado mediante el Software MINITAB versión 16, versión libre de prueba ON LINE

6.2.6. Consumo de CN por etapa detectada (donde se aplica el CN)

La concentración de cianuro durante el proceso de beneficio de oro en la mina la YE tiene un rango constante en todas sus etapas, esta concentración es de 1800ppm a 2000ppm, esta es una variable de proceso que debe ser controlada, esta concentración es medida como punto de control de forma aleatorio en el proceso y en caso de que se detecten pérdidas en la concentración esta será ajustada.

El sistema de interés o estudio será el tanque llamado TANQUE SOLUCIÓN DETOXIFICADA, conocido como aguan de BARREN; antes de iniciar el proceso de detoxificación se debe calcular la concentración en este tanque la cual debe estar entre 1800ppm a 2000ppm

6.2.7. Viabilidad técnica de los procesos de detoxificación

La viabilidad técnica del proceso de detoxificación según los resultados obtenidos en el método de oxidación empleando peróxido de hidrogeno y sulfato de cobre como catalizador y según la necesidad de cumplir con la norma colombiana resolución 0631 de 2015 “Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones”, estará dada por:

- ✓ Cantidad de agua a detoxificar.
- ✓ Análisis y control de la concentración inicial de cianuro para establecer las dosis de los agentes detoxificantes.
- ✓ Garantías de salud ocupacional.
- ✓ Sistemas de aireación.

- ✓ Sistema de control para garantizar la concentración de salida para el agua detoxificada

La viabilidad técnica del proyecto está delimitada por el control que se tenga sobre la solución barren, control del pH, aplicación de los agentes detoxificantes y el control en los tiempos de reacción (cinética)

6.2.8. Viabilidad financiera de los procesos de detoxificación

En esta etapa se analizará viabilidad económica del proyecto. Para ello comenzaremos armando la estructura de costos para los métodos de oxidación empleando peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador y considerando que el grupo **MINEROS S.A.**, iniciará la puesta en marcha con un piloto de tratamiento para una cantidad de un metro cúbico del agua de BARREN. Para definir el costo debemos definir primero un nivel de agua a detoxificar y lo siguiente:

- ✓ Cantidad de agua de detoxificar día: 1m³
- ✓ Insumo empleados (sulfato de cobre - peróxido de hidrógeno) \$: 69,600
- ✓ Tanque de almacenamiento de capacidad de un metro cúbico \$: 329,100
- ✓ Equipo de protección personal: 66,500
- ✓ Costo interno de análisis de laboratorio para caracterización de CN⁻ 30,000
- ✓ Costo interno de análisis de laboratorio para realizar 30 caracterizaciones de CN⁻ en el mes: \$ 900,000
- ✓ Costo externo del análisis de laboratorio para caracterización de CN⁻ 45,900
- ✓ Costo externo de análisis de laboratorio para realizar 4 caracterizaciones de CN⁻ en el mes: \$ 183,600
- ✓ Línea de aire: \$ 213,500
- ✓ Mano de obra (horas hombre por día) 4 horas: \$ 40.800

✓ Mano de obra (horas hombre por día) mes: \$ 1,224,000

COSTO TOTAL MENSUAL DE LA INVERSION \$: 2, 689,300

Dado los costos de la inversión, y que el grupo empresarial cuenta con la mayoría de los recursos para implementar el sistema, este será montado y se establecerá un periodo de prueba de tres meses para monitorear el sistema y según su desempeño será evaluado y escalado a la planta de beneficio.

Implementar este protocolo de detoxificación o buenas prácticas no requiere realizar ninguna inversión de infraestructura u obra civil, el gasto financiero del proyecto está reflejado en las variables operacionales y/o de control necesarias para garantizar la eficiencia del proceso.

RECOMENDACIONES

El presente trabajo ha realizado una determinación del método más adecuado para la detoxificación. Sin embargo conviene hacia adelante estudiar en detalle las condiciones fisicoquímicas de este proceso. En pro de optimizar el proceso de detoxificación se recomienda determinar la cinética de la reacción (velocidad y rendimientos) para el método de peróxido de hidrogeno empleando sulfato de cobre como catalizador y así encontrar la(s) ecuacione(s) que relacionen la rapidez de la reacción con variables experimentales; incluyendo los factores que aceleran ó retardan, las concentraciones de productos y subproductos y los rendimientos. La velocidad de la reacción podrá ser descrita a partir de la(s) concentración(es) de las especies involucradas en la reacción (peróxido de hidrogeno y sulfato de cobre entre otras) y una constante k , sin embargo esta puede depender de numerosos factores (concentración del catalizador, cantidad de agua a tratar en el reactor, etc...), haciendo muy complejo el proceso de determinación de la velocidad de reacción, pero muy útil en la optimización del proceso en términos de insumos y tiempo de operación.

Aunque la investigación buscaba establecer el mejor método de detoxificación para las aguas cianuradas de la mina la YE, para la remoción del cianuro y dar cumplimiento a la resolución 0631 de 2015; pero dado los niveles de toxicidad del cianuro (en el ambiente y en la salud) se deben proponer métodos para la recuperación del oro donde no se utilicen este tipo de insumos (cianuro y/o mercurio) y así garantizar una minería enfocada a los lineamientos de la producción más limpia. Esto incluye una comparación de las alternativas en términos de sostenibilidad ambiental, puesto que no es claro porque la cianuración reemplaza el uso del mercurio

Posterior al proceso de detoxificación de estas aguas, se debe evaluar el proceso de detoxificación de los lodos con el fin de determinar el nivel de toxicidad de los mismos y establecer el tipo de tratamiento y disposición final que se les debe dar a los mismos

CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en el diseño de experimentos se acepta la hipótesis alternativa, lo cual se ve reflejado en el gráfico Gráfica de caja de Concentración de cianuro (gráfica N°3), Donde se ve claramente que el método de detoxificación empleando peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizador, tiene un comportamiento estadístico diferente al emplear peróxido de hidrógeno o ácido de caro, matemáticamente esto es demostrado en la Tabla N°20 Agrupar información utilizando el método de Tukey.

En la figura 5 se puede observar que el control de pH juega un papel muy importante en el proceso de detoxificación, donde el peróxido de hidrógeno oxida al cianuro a iones cianato en un solo paso mientras el pH se mantenga entre 9,5 y 11,0 unidades de pH, a este rango de pH tenemos un equilibrio estable entre el $[HCN]/[CN]$, garantizando que el CN será oxidado a cianato y no se fugará al ambiente con ácido cianhídrico.

La detoxificación de sales de cianuro metálicos procede a una velocidad muy baja y pueden “sobrevivir” al proceso típico de detoxificación. Por lo tanto, es aconsejable controlar las condiciones del proceso de detoxificación para que las sales de cianuro metálicos precipiten (pH y tiempo de contacto).

La velocidad de agitación (rpm) no refleja un efecto significativo y diferenciador en la detoxificación del cianuro, los valores de pH para la solución a detoxificar dependerán de la naturaleza del oxidante seleccionado. Como efecto secundario,

el pH alcalino también impide la eliminación de cianuro por volatilización, haciendo factible la oxidación química del cianuro.

De la investigación de la química de la oxidación de cianuro se hace evidente que el oxidante siempre reacciona con el ion cianuro y no con el cianuro de hidrógeno disuelto. Por consiguiente, los valores de pH a ser considerados para la detoxificación de cianuro deben estar en un rango, tal que principalmente los iones cianuro están presentes como resultado del equilibrio de la hidrólisis del cianuro. La detoxificación de cianuro se debe realizar a pH alcalino entre 9,5 – 11,0 unidades de pH.

Es recomendable la instalación de los equipos faltantes de la celda de detoxificación tales como los agitadores y aireadores, con la instalación de estos equipos el proceso de oxidación de cianuro puede aumentar su eficiencia, ya que como se ha demostrado en las pruebas piloto, la aireación favorece el proceso detoxificación incrementando la eficiencia en la oxidación química en dicha reacción.

Se debe cuantificar la concentración de cianuro en el agua de BARREN antes aplicar la dosificación de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como agentes detoxificantes, dado que se comprobó que estas dosis son función de la concentración inicial de cianuro y el no hacerlo conllevará a tener unos consumos innecesarios de estos insumos o una detoxificación incompleta del cianuro, generando afectaciones ambientales y sanciones legales por el incumplimiento del normatividad ambiental de vertimientos “Resolución 0631 de 2015”

La implementación de esta investigación le ayudo al grupo MINEROS S.A, a identificar los ajustes técnicos y tecnológicos necesarios para dar cumplimiento a las exigencias establecidas en el marco normativo de la Resolución 0631,

generando como valor agregado una minera responsable con el medio ambiente y sus trabajadores.

La implementación de este trabajo le da la posibilidad a MINEROS S.A, para dar el primer paso y así pensar en la recuperación del cianuro posterior a la detoxificación empleando la metodología “peróxido de hidrógeno + sulfato de cobre como catalizador “, dado que todo el cianuro en este trabajo fue llevado a ión cianato; es posible visualizar una segunda etapa para este trabajo la cual estaría dada por una evaporación de este ion y a su vez una absorción del este en un medio básico (hidróxido sodio o hidróxido de potasio) para obtener briquetas de cianuro.

Se recomienda al sector minero en especial aquellos que se encuentran agremiados y del lado de la minería legal que implementen estas prácticas y que procuren llevarlas a los sectores informales buscando una minería integral y responsable con el medio ambiente, , buscando un beneficio integral (empresa, medio ambiente y comunidad).

BIBLIOGRAFÍA

- A Smit, & Mudder. (1991). Chemistry and Treatment of Cyanidation. *Journal Books*, 22-29.
- Álvarez, R. (2005). *Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro*. España: Universidad de Oviedo.
- Arévalo, C. (2011). *Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con peróxido de hidrógeno en un laboratorio de análisis de minerales*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Buitelaar, R. (2001). Aglomeraciones mineras y desarrollo local en América latina. En I. O. Caribe, *Desarrollo Sostenible y Asentamientos Humanos* (págs. 16-19). Santiago de Chile: CEPAL, Alfaomega.
- Cadorin, L. (2007). *Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
- Cano, H. (2011). *Estudio de las principales técnicas de remediación de efluentes líquidos contaminados por drenajes ácidos de minas de oro en Colombia*. Bucaramanga: Universidad industrial de santander.
- Castranas, H., Cachc, V., Doghee, M., & Young, M. (2006). Cyanide detoxification of a gold mine mailing pond with H₂O₂. *Randol International*, 81-88.

- Delgado, J. (2009). *Estudio del proceso de neutralización del cianuro presente en los residuos del proceso de lixiviación de minerales auríferos en el distrito minero de vetas y California*. Bucaramanga: Universidad de industrial de Santander.
- Diaz, D. (2000). *Proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el metodo inco en efluentes mineros*. Lima : Universidad Nacional de Ingeniería .
- Donghee, P., Young, M., Dae, L., & Jong, P. (2006). Chemical treatment for treating cyanides-containing effluent from biological cokes wastewater treatment process. *Elsevier South*, 10-16.
- ECYT-AR. (2012). *Lixiviación con cianuro*. Obtenido de Enciclopedia de ciencias y tecnologías en Argentina: http://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Lixiviaci%C3%B3n_con_cianuro
- Fernández, B. (2000). *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro en aguas residuales de mina* . España: Universidad de Oviedo.
- Fleming, C. (1998). The potencial role of anion Exchange resins in the gold industry. *Proceeding EPD* (págs. 95-117). USA: B.Mishra.

- G.K, L., & F.W, D. (1988). Some recent considerations on the natural disappearance of cyanide. *Proceedings Economics and practice of heap leaching in gold mining symposium*, 67-70.
- García, E. (1978). El oro en Colombia. *Boletín de la Sociedad Geográfica de Colombia*, 33(113), 1-32.
- Gaviria, A. (2011). *Fiebre Dorada*. Obtenido de Alejandro Gaviria Blogspot: http://agaviria.blogspot.com.co/2011_08_01_archive.html
- Gil, E., & Giraldo, E. (2005). Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro. *Revista Cuadernos de Investigación*, 1-58.
- Guo, P., & Espinosa, R. (2014). Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation. *Minerals Engineering*, 25-32.
- Isea Ltda. (2008). *Plan de saneamiento y manejo de vertimientos del Municipio de Segovia Antioquia*. Segovia: Isea.
- Johnson, C. (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. *Applied Geochemistry*, 194-205.
- K.A, F., & M.D, B. (1989). *New Gold processing techniques*. USA: Bhappu and Harden.

- Knight, D. (2003). *Estudio del Potencial de Generación de Aguas Ácidas*. Lima: Peru.
- Logsdon, M., Hagelstein, K., & Mudder, T. (2001). *El manejo del cianuro en la extracción de oro*. Ottawa: The International Council on Metals and the Environment.
- Mas, M., Aguirre, M., Amaya, G., Torres, F., & Marchevsky, N. (2009). Procesos de destrucción de complejos cianurados. *Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas* (págs. 10-12). Argentina: Clicap.
- Najera, F. (2011). *Impactos ambientales de la minería en Colombia*. Riohacha : Universidad de la Guajira.
- Nava, F., Elorza, E., Uribe, A., & Pérez, R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de Metalurgia*, 43(1), 20-28.
- Olivero, J. (2014). *Efectos de la minería en Colombia sobre la salud humana*. Bogotá DC: Ministerio de Minas y Energía.
- Pinto, M. (2013). *Estudio sobre la cinética de reacción del gas ozono (O₃) con iones de cianato (CNO) en aguas residuales del proceso Macarthur - Forrest*. Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala.

- Posada, L. (2011). *Estudio de las principales técnicas de remediación de efluentes líquidos contaminados por drenajes ácidos de minas de oro en Colombia*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Sharpe, A. (1993). *Química Inorgánica*. Barcelona: Reverte S.A.
- Teixeira, L., Churampi, M., Marquez, C., Yokoyama, L., & da Fonseca, F. (2013). Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite. *Minerals Engineering*, 57-63.
- Teixeira, L., Montalvo, J., Yokoyama, L., da Fonseca, F., & Marquez, C. (2013). Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid. *Minerals Engineering*, 81-87.
- Wikipedia. (Enero de 2016). *Proceso de cianuración del oro*. Obtenido de Wikipedia: https://es.wikipedia.org/wiki/Cianuraci%C3%B3n_del_oro
- Zaidi A, & Whittle, L. (1987). Evaluation on the full scale alkaline chlorination treatment plant at Giant Yellowknife Mines Ltd. *Report of wastewater technology center* (págs. 10-18). Canada: Canada.

ANEXOS

Hojas de seguridad de los productos empleados y del CN

Resultados emitidos por Corantioquia

Diagrama de proceso mina la YE

Anexo 1. Certificado de calibración equipo orion 4 star s/n a 10287



Thermo
ELECTRON CORPORATION

CURVA DE CALIBRACION CIANUROS ALTO NIVEL EQUIPO DE MINEROS

Equipo: ORION 4-Star Plus Portatil p.H./ISE
S/N: A10287
Revision de Software: 2.66
Metodo: # 1
Electrodo: ORION 9606BNWP Cianuro Lote QQ1-14711
Solución de Llenado: ORION "B" 900062 Lote OX1
ATC: ORION 927006MD Lote lu1-18681
Agitación: Moderada
Fecha y Hora: 26-10-2013 15:30:00
Calibración: # 74 ISE

Estándar 1
Concentración: 1,000 mg/L
Potencial: -201,3 mV
Temperatura: 19,5 C
Tipo de Calibración: Manual

Estándar 2
Concentración: 10,0 mg/L
Potencial: -260,5 mV
Temperatura: 19,5 C
Tipo de Calibración: Manual

Estándar 3
Concentración: 100,0 mg/L
Potencial: -314,1 mV
Temperatura: 19,4 C
Tipo de Calibración: Manual

Pendiente 1 -59,20 mV/Dec
Pendiente 2 -53,60 mV/Dec
Pendiente Promedio -56,4 mV/Dec
Eo 1 -201,3 mV
Eo 2 -206,9 mV
Blanco 0,0000 mg/L

Electro Chem Ltda.

Operador: César Quexada Olier
Sitio: ElectroChem Ltda.

441.000.093.650 - 0

110LAB-1303-31

Medellín, 02/03/2013

Reporte de ensayo

LCA/RE-30W5

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCW-18-1 v.6. p.v. 13/09/2010 // Página 1 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, titulométrico, Cianuro total, Cianuro disociable, con ácido débil, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldhal, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbiedad, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

DATOS GENERALES DEL CLIENTE

Entidad	MINEROS S.A.	Nit (ó cc)	890914525
Dirección	Carrera 43 A 14 109 Edificio Nova Tempo, Piso 6	Teléfono	2665757
Contacto	Luis Felipe Castañeda García / Antonio José Álvarez Mancilla	Proyecto	Mina La Y

RECEPCIÓN DE LA MUESTRA

Fecha de recepción	19/02/2013 10:45 h
Observaciones	- Muestras en buenas condiciones para los análisis solicitados. - El significado de las abreviaturas utilizadas es el siguiente: N/A: No aplica N/S: No solicitada N/D: No definido
Subcontratación	N/A

INFORMACION DEL PROCESO DE MUESTREO

Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
30WER1	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER2	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER3	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER4	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER5	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH

Ubicación: Municipio de Zaragoza

Responsable: Luis Felipe Castañeda (Mineros S.A)

RESULTADOS DE ENSAYO

Parámetro (unidades)	30WER1	30WER2	30WER3	30WER4	30WER5
Cianuro total (mgCN-/L)	1,15	0,916	254	444	1.082

OPINIONES E INTERPRETACIONES

"Debido al desconocimiento de información relacionada con el proceso en cuestión, el personal del laboratorio se abstiene de hacer comentarios, interpretaciones o recomendaciones acerca de los resultados de ensayo"

110LAB-1303-31

Medellín, 02/03/2013

Reporte de ensayo

LCA/RE-30W5

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCw-18-1 v.6. p.v. 13/09/2010 // Página 2 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, titulométrico, Cianuro total, Cianuro disociable, con ácido débil, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldhal, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbiedad, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

FORMALIZACIÓN DEL REPORTE

Personal responsable de la determinación de los parámetros contenidos en este documento:

Jhon Alexander González Suaza (Tecnólogo Químico; Tarjeta Profesional No. Tq378)

Claudia Maria Montoya Palacio
Ingeniero Químico; Tarjeta Profesional No. 3790
Profesional Especializado

Anexo 1. Información relacionada con el trabajo de ensayo realizado en el Laboratorio de Calidad Ambiental

INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO

Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ^I .	Equipo de medición y ensayo	Fecha trabajo de ensayo
Cianuro total (método Titulométrico) SM 4500-CN- B,C,D ed.21-2005, Instructivo Determinación de cianuro total y libre v. 5	0,088°C	LCA/EAg-11 Agitador magnético con calentador, modelo SLR. LCA/FTi-1 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino.	22/02/2013 07:30 h (1-5)

IMPORTANTE

- I. Para conocer la incertidumbre de cada resultado, es necesario reemplazar la "C" en la expresión de la incertidumbre por el valor de concentración reportado en la Tabla Resultados de Ensayo, para el parámetro en cuestión, según el rango.
- II. Para el caso de análisis microbiológicos: resultados < 1 UFC/100mL ó < 1 NMP/100mL indican que no hubo recuperación de microorganismos durante el trabajo de ensayo.
- III. Los resultados entregados en este informe se refieren a las muestras analizadas.
- IV. El Laboratorio no responde por muestras sobrantes después de terminado el trabajo de ensayo.
- V. La organización o persona que realiza el muestreo es responsable de la muestra entregada al Laboratorio.
- VI. Este reporte de ensayo no debe reproducirse sin la aprobación del personal del Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia.

INFORME EXPEDIDO POR EL LABORATORIO SÓLO SI TIENE LA FIRMA DEL COORDINADOR Y SELLO SECO DE CORANTIOQUIA

110LAB-1303-31

Medellín, 02/03/2013

LCA/RE-30W5

Reporte de ensayo

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCW-18-1 v.6. p.v. 13/09/2010 // Página 1 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, titulométrico, Cianuro total, Cianuro disociable, con ácido débil, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldhal, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbiedad, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colilert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

DATOS GENERALES DEL CLIENTE

Entidad	MINEROS S.A.	Nit (ó cc)	890914525
Dirección	Carrera 43 A 14 109 Edificio Nova Tempo, Piso 6	Teléfono	2665757
Contacto	Luis Felipe Castañeda García / Antonio José Álvarez Mancilla	Proyecto	Mina La Y

RECEPCIÓN DE LA MUESTRA

Fecha de recepción	19/02/2013 10:45 h
Observaciones	- Muestras en buenas condiciones para los análisis solicitados. - El significado de las abreviaturas utilizadas es el siguiente: N/A: No aplica N/S: No solicitada N/D: No definido
Subcontratación	N/A

INFORMACION DEL PROCESO DE MUESTREO

Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
30WER1	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER2	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER3	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER4	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH
30WER5	Operadora Minera	14/02/2013 17:00 h	Simple	7,12 Unidades de pH

Ubicación: Municipio de Zaragoza

Responsable: Luis Felipe Castañeda (Mineros S.A)

RESULTADOS DE ENSAYO

Parámetro (unidades)	30WER1	30WER2	30WER3	30WER4	30WER5
Cianuro total (mgCN-/L)	1,15	0,916	254	444	1.082

OPINIONES E INTERPRETACIONES

"Debido al desconocimiento de información relacionada con el proceso en cuestión, el personal del laboratorio se abstiene de hacer comentarios, interpretaciones o recomendaciones acerca de los resultados de ensayo"

110LAB-1303-31

Medellín, 02/03/2013

LCA/RE-30W5

Reporte de ensayo

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCW-18-1 v.6. p.v. 13/09/2010 // Página 2 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, titulométrico, Cianuro total, Cianuro disociable, con ácido débil, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldhal, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbiedad, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

FORMALIZACIÓN DEL REPORTE

Personal responsable de la determinación de los parámetros contenidos en este documento:

Jhon Alexander González Suaza (Tecnólogo Químico; Tarjeta Profesional No. Tq378)

Claudia Maria Montoya Palacio
Ingeniero Químico; Tarjeta Profesional No. 3790
Profesional Especializado

Anexo 1. Información relacionada con el trabajo de ensayo realizado en el Laboratorio de Calidad Ambiental

INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO

Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ^I .	Equipo de medición y ensayo	Fecha trabajo de ensayo
Cianuro total (método Titulométrico) SM 4500-CN- B,C,D ed.21-2005, Instructivo Determinación de cianuro total y libre v. 5	0,088°C	LCA/EAg-11 Agitador magnético con calentador, modelo SLR. LCA/FTi-1 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino.	22/02/2013 07:30 h (1-5)

IMPORTANTE

- I. Para conocer la incertidumbre de cada resultado, es necesario reemplazar la "C" en la expresión de la incertidumbre por el valor de concentración reportado en la Tabla Resultados de Ensayo, para el parámetro en cuestión, según el rango.
- II. Para el caso de análisis microbiológicos: resultados < 1 UFC/100mL ó < 1 NMP/100mL indican que no hubo recuperación de microorganismos durante el trabajo de ensayo.
- III. Los resultados entregados en este informe se refieren a las muestras analizadas.
- IV. El Laboratorio no responde por muestras sobrantes después de terminado el trabajo de ensayo.
- V. La organización o persona que realiza el muestreo es responsable de la muestra entregada al Laboratorio.
- VI. Este reporte de ensayo no debe reproducirse sin la aprobación del personal del Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia.

INFORME EXPEDIDO POR EL LABORATORIO SÓLO SI TIENE LA FIRMA DEL COORDINADOR Y SELLO SECO DE CORANTIOQUIA

110LAB-1409-842

Medellín, 16/09/2014

LCA/RE-820W8

Reporte de ensayo

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCw-18-1, versión 6 del 13/09/2010 // Página 1 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, volumétrico, Cianuro total, Cianuro libre y dissociable, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldahl, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbidez, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

DATOS GENERALES DEL CLIENTE

Entidad	MINEROS S.A.	Nit (ó cc)	890914525
Dirección	Carrera 43 A 14 109 Edificio Nova Tempo, Piso 6	Teléfono	2665757
Contacto	Luis Felipe Castañeda / Iván Montaña	Proyecto	Cianuros Mina la Y

RECEPCIÓN DE LA MUESTRA

Fecha de recepción	11/09/2014 10:15 h
Observaciones	<ul style="list-style-type: none">- Las muestras llegan con más de 24 horas tomadas para los parámetros de CN total y libre, el cliente autoriza el análisis.- El cliente reporta como hora de recolección de las muestras: 12:00 - 14:00h- El significado de las abreviaturas utilizadas es el siguiente: N/A: No aplica N/S: No solicitada N/D: No definido
Subcontratación	N/A

INFORMACION DEL PROCESO DE MUESTREO

Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
820WER1	Agua sin tratar	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER2	M1 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER3	M2 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER4	M3 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER5	M 4 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER6	Filtrado	09/09/2014 12:00 h 10/09/2014 14:00 h	Compuesto	N/D
820WER7	Muestra sin tratar día 2	10/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER8	M7 Día 2	10/09/2014 12:00 h	Simple	N/D

Ubicación: Municipio de el Bagre

Responsable: Jorge Enrique Vargas (Ecologista)

RESULTADOS DE ENSAYO

Parámetro (unidades)	820WER1	820WER2	820WER3	820WER4
Cianuro libre y dissociable (mgCN-/L)	764	533	544	0,172
Cianuro total (mgCN-/L)	770	537	548	0,186

110LAB-1409-842

Medellín, 16/09/2014

LCA/RE-820W8

Reporte de ensayo

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCW-18-1, versión 6 del 13/09/2010 // Página 2 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, volumétrico, Cianuro total, Cianuro libre y disociable, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldahl, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbidez, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

RESULTADOS DE ENSAYO

Parámetro (unidades)	820WER5	820WER6	820WER7	820WER8
Cianuro libre y disociable (mgCN-/L)	519	0,388	747	0,122
Cianuro total (mgCN-/L)	522	0,437	748	0,140

OPINIONES E INTERPRETACIONES

“Debido al desconocimiento de información relacionada con el proceso en cuestión, el personal del laboratorio se abstiene de hacer comentarios, interpretaciones o recomendaciones acerca de los resultados de ensayo”

FORMALIZACIÓN DEL REPORTE

Personal responsable de la determinación de los parámetros contenidos en este documento:

Jhon Alexander González Suaza (Tecnólogo Químico; Tarjeta Profesional No. Tq378)

Lina María Suarez Bustamante

Ingeniero Químico; Tarjeta Profesional No. 10497

Anexo 1. Información relacionada con el trabajo de ensayo realizado en el Laboratorio de Calidad Ambiental

INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO

Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ¹ .	Equipo de medición y ensayo	Fecha trabajo de ensayo
Cianuro libre y disociable (método Volumétrico) SM4500-CN- B,C,D,I ed. 22-2012, Instructivo Determinación de cianuro total, libre y disociable v. 1	0,046°C	LCA-25752 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino. LCA-28887 Agitador magnético con calentador, modelo SLR.	11/09/2014 10:30 h (1-8)
Cianuro total (método Volumétrico) SM 4500-CN- B,C,D ed.22-2012, Instructivo Determinación de cianuro total, libre y disociable v. 1	0,088°C	LCA-25752 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino. LCA-28887 Agitador magnético con calentador, modelo SLR.	11/09/2014 11:00 h (1-8)

IMPORTANTE

- I. Para conocer la incertidumbre de cada resultado, es necesario reemplazar la “C” en la expresión de la incertidumbre por el valor de concentración reportado en la Tabla Resultados de Ensayo, para el parámetro en cuestión, según el rango.
- II. Para el caso de análisis microbiológicos: resultados < 1 UFC/100mL ó < 1 NMP/100mL indican que no hubo recuperación de microorganismos durante el trabajo de ensayo.
- III. Los resultados entregados en este informe se refieren a las muestras analizadas.
- IV. El Laboratorio no responde por muestras sobrantes después de terminado el trabajo de ensayo.
- V. La organización o persona que realiza el muestreo es responsable de la muestra entregada al Laboratorio.
- VI. Este reporte de ensayo no debe reproducirse sin la aprobación del personal del Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia.

INFORME EXPEDIDO POR EL LABORATORIO SÓLO SI TIENE LA FIRMA DEL COORDINADOR Y SELLO SECO DE CORANTIOQUIA



Certificate of Analysis

1.19533.0500 Cyanide standard solution traceable to SRM from NIST
 $K_2[Zn(CN)_4]$ in H_2O 1000 mg/l CN CertiPUR®

Batch HC254088

Batch Values

Concentration β (CN ⁻)	999	mg/l
--	-----	------

*Determination method: argentometric titration.
(traceable to NIST - SRM 999b)
Accuracy of the method: +/- 5 mg/l*

*Date of release (DD.MM.YYYY): 30.05.2012
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.05.2015*

Dr. Stefan Frey

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

110LAB-1409-842

Medellín, 16/09/2014

LCA/RE-820W8

Reporte de ensayo

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCw-18-1, versión 6 del 13/09/2010 // Página 1 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, volumétrico, Cianuro total, Cianuro libre y dissociable, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldahl, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbidez, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

DATOS GENERALES DEL CLIENTE

Entidad	MINEROS S.A.	Nit (ó cc)	890914525
Dirección	Carrera 43 A 14 109 Edificio Nova Tempo, Piso 6	Teléfono	2665757
Contacto	Luis Felipe Castañeda / Iván Montaña	Proyecto	Cianuros Mina la Y

RECEPCIÓN DE LA MUESTRA

Fecha de recepción	11/09/2014 10:15 h
Observaciones	<ul style="list-style-type: none">- Las muestras llegan con más de 24 horas tomadas para los parámetros de CN total y libre, el cliente autoriza el análisis.- El cliente reporta como hora de recolección de las muestras: 12:00 - 14:00h- El significado de las abreviaturas utilizadas es el siguiente: N/A: No aplica N/S: No solicitada N/D: No definido
Subcontratación	N/A

INFORMACION DEL PROCESO DE MUESTREO

Código de laboratorio	Punto de muestreo	Fecha y hora	Tipo	Parámetros de campo
820WER1	Agua sin tratar	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER2	M1 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER3	M2 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER4	M3 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER5	M 4 Día 1	09/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER6	Filtrado	09/09/2014 12:00 h 10/09/2014 14:00 h	Compuesto	N/D
820WER7	Muestra sin tratar día 2	10/09/2014 12:00 h	Simple	N/D
820WER8	M7 Día 2	10/09/2014 12:00 h	Simple	N/D

Ubicación: Municipio de el Bagre

Responsable: Jorge Enrique Vargas (Ecologista)

RESULTADOS DE ENSAYO

Parámetro (unidades)	820WER1	820WER2	820WER3	820WER4
Cianuro libre y dissociable (mgCN-/L)	764	533	544	0,172
Cianuro total (mgCN-/L)	770	537	548	0,186

110LAB-1409-842

Medellín, 16/09/2014

LCA/RE-820W8

Reporte de ensayo

Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia

LCA/FTCW-18-1, versión 6 del 13/09/2010 // Página 2 de 2



Laboratorio acreditado bajo la norma NTC ISO 17025 por el Instituto Hidrología Meteorología Y Estudios Ambientales IDEAM, para la realización de Alcalinidad total, Calcio total, volumétrico, Cianuro total, Cianuro libre y disociable, Cloruros, Conductividad eléctrica, Dbo5 total, Dqo total, Dureza cálcica, Dureza total, Fluoruros, Fosfatos (ortofosfatos), Hierro total, Nitratos, Nitratos, como nitrógeno, Nitritos, como nitrógeno, Nitritos, Nitrógeno amoniacal, como nitrógeno, Nitrógeno total kjeldahl, Ph, Sólidos suspendidos totales, Sólidos totales, Sólidos disueltos totales, Sulfatos, Turbidez, Cadmio total, Cobre total, Plata total, Plomo total, Niquel total, Zinc total, Oxígeno disuelto, Fenoles, Coliformes totales (con colilert), nmp, Coliformes totales, ufc, Escherichia coli (con colitert), nmp, Escherichia coli, ufc, según resolución No. 3031 del 09 de noviembre de 2012.

RESULTADOS DE ENSAYO

Parámetro (unidades)	820WER5	820WER6	820WER7	820WER8
Cianuro libre y disociable (mgCN-/L)	519	0,388	747	0,122
Cianuro total (mgCN-/L)	522	0,437	748	0,140

OPINIONES E INTERPRETACIONES

“Debido al desconocimiento de información relacionada con el proceso en cuestión, el personal del laboratorio se abstiene de hacer comentarios, interpretaciones o recomendaciones acerca de los resultados de ensayo”

FORMALIZACIÓN DEL REPORTE

Personal responsable de la determinación de los parámetros contenidos en este documento:

Jhon Alexander González Suaza (Tecnólogo Químico; Tarjeta Profesional No. Tq378)

Lina María Suarez Bustamante

Ingeniero Químico; Tarjeta Profesional No. 10497

Anexo 1. Información relacionada con el trabajo de ensayo realizado en el Laboratorio de Calidad Ambiental

INFORMACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE ENSAYO

Información general del parámetro	Expresión de la incertidumbre ¹ .	Equipo de medición y ensayo	Fecha trabajo de ensayo
Cianuro libre y disociable (método Volumétrico) SM4500-CN- B,C,D,I ed. 22-2012, Instructivo Determinación de cianuro total, libre y disociable v. 1	0,046°C	LCA-25752 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino. LCA-28887 Agitador magnético con calentador, modelo SLR.	11/09/2014 10:30 h (1-8)
Cianuro total (método Volumétrico) SM 4500-CN- B,C,D ed.22-2012, Instructivo Determinación de cianuro total, libre y disociable v. 1	0,088°C	LCA-25752 Titulador automático, modelo 702 SM Titrino. LCA-28887 Agitador magnético con calentador, modelo SLR.	11/09/2014 11:00 h (1-8)

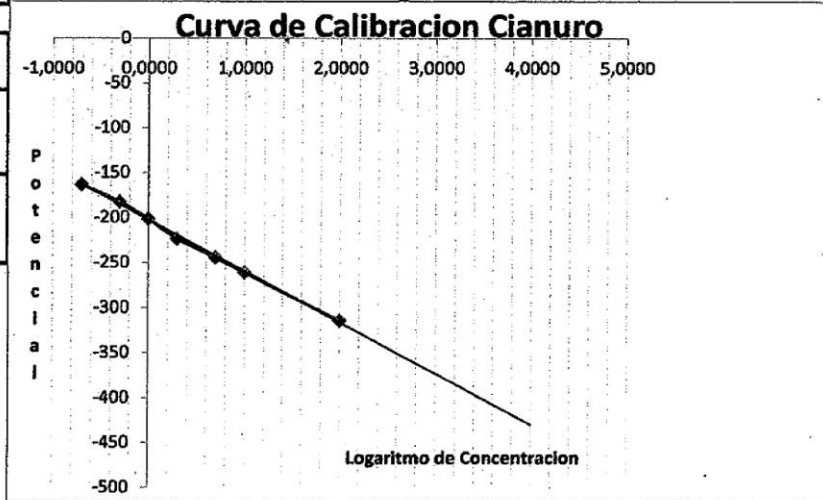
IMPORTANTE

- I. Para conocer la incertidumbre de cada resultado, es necesario reemplazar la “C” en la expresión de la incertidumbre por el valor de concentración reportado en la Tabla Resultados de Ensayo, para el parámetro en cuestión, según el rango.
- II. Para el caso de análisis microbiológicos: resultados < 1 UFC/100mL ó < 1 NMP/100mL indican que no hubo recuperación de microorganismos durante el trabajo de ensayo.
- III. Los resultados entregados en este informe se refieren a las muestras analizadas.
- IV. El Laboratorio no responde por muestras sobrantes después de terminado el trabajo de ensayo.
- V. La organización o persona que realiza el muestreo es responsable de la muestra entregada al Laboratorio.
- VI. Este reporte de ensayo no debe reproducirse sin la aprobación del personal del Laboratorio de Calidad Ambiental de Corantioquia.

INFORME EXPEDIDO POR EL LABORATORIO SÓLO SI TIENE LA FIRMA DEL COORDINADOR Y SELLO SECO DE CORANTIOQUIA

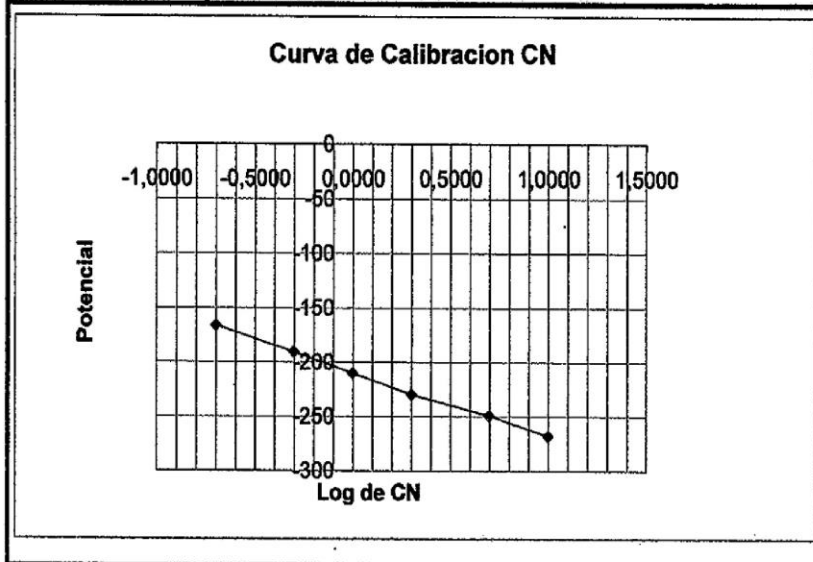
CURVA DE CIANUROS FUSIONADA MINEROS				
Equipo ORION 4 STAR Lab de ElectroChem Ltda.				
Concentracion p.p.m.	Logaritmo de la Concentracion	Potencial milivoltios	Diferencias milivoltios	Rango de Conc. p.p.m. CN
0,2	-0,6990	-163,1		
0,5	-0,3010	-182,2		
1,0	0,0000	-201,3		
2,0	0,3010	-223,6	-60,500	0,2 a 2,0
5,0	0,6990	-243,9	-61,700	0,5 a 5,0
10,0	1,0000	-260,5	-59,200	1,0 a 10,0
100,0	2,0000	-314,1	-53,600	
PENDIENTE:	-56,8	m.V./ Dec.	Rango Recomendado:	
Coficiente r:	-0,999		0.2 a 10,0 p.p.m. de Cianuro.	
Intercepto:	-202,6	millivoltios	Temperatura: 20, 7° C	

Concentracion p.p.m.	Logaritmo de la Concentracion	Potencial milivoltios
1,0	0,0000	-201,3
10,0	1,0000	-260,5
100,0	2,0000	-314,1
Pendiente	-56,4	
Coficiente r:	-1,000	
Intercepto:	-202,2	




Electro Chem Ltda.
 NIT. 900.093.650 - 0

Ensayo de Cianuro Equipo ORION Dual STAR 28 /10/2013		
Concentracion p.p.m. CN	Logaritmo de la Conc CN	Potencial milivoltios
0,2	-0,6990	-166,2
0,5	-0,3010	-190,5
1	0,0000	-210,4
2	0,3010	-229,9
5	0,6990	-249,2
10	1,0000	-268,2
*100	2,0000	-321,4
Pendiente:		-59,75 m.V/ Dec.
Coef de Correl.		-0,999
Intercepto E0		-209,11 miliVoltios.
Ficha Tecnica		
Temperatura:	19,2 ° C	
Electrodo:	9606BNWP	Lote OQ1-14711
Equipo:	Dual Star	S/N A10287
Software:	REV 2.66	
Soluc. de Llenado:	ORION "B" 900062	
Sonda ATC:	ORION 907006 Lote LU1-18681	
Agitacion :	Acces Agitador Adecuado ORION	
Sitio:	Lab de ElectroChem Ltda.	
Fecha:	28/10/2013	
Notas:	El Estandar de 100 p.p.m. no se incluyo.	
Analista :	Cesar Quexada Olier	




 Electro Chem Ltda.
 NIT. 900.093.650 - 0

ORION

Certificate of Training

This is to certify that

CESAR QUEXADA OLIVER

has attended and successfully completed Orion's Service Seminar and Training

on the following product lines:

- Lab Products
- Auto-Chem. Systems/ Karl Fisher Instruments
- Process Analyzers
- Cahn Balances



John Radosta *May 9, 1997*
John Radosta, Director of Customer Service Date

Training Certificate

Thermo Orion hereby certifies that Cesar Quezada Otter has attended the Latin American Sales Meeting in Miami, Florida USA and has been trained in the sales attributes and benefits of;

TAS Systems,
MMS Systems,
ORP products,
Process Equipment,
Conductivity and Dissolved Oxygen.

John Radosta
Authorized Signature

September 29, 2000
Date

Thermo Orion

500 Cummings Center, Beverly, MA 01915
toll free 800.225.1480 Int'l Fax 978.232.6031

Thermo

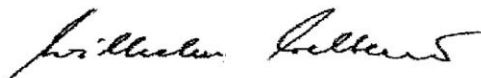
ELECTRON CORPORATION

Certificate of Completion

*Is hereby granted to:
Cesar O Quexada Olier
Of*

Químerel Químicos y Reactivos Ltda, Colombia

*To certify that he has successfully completed the
Orion Star Series Training Course
Held in Buenos Aires, Argentina - 18-20 April 2005*



Wilhelm Welther - Vice President International Sales

Certificate of Training Completion

awarded on July 26, 2010 to:

Cesar Octavio Quexada Olier

Químico

electrochemltda@gmail.com

Recognition for training achievement for Thermo Scientific, WAI, Orion and AquaSensors Process Products:
• AquaSensors DataStick, and Analog-Plus for pH, ORP, Conductivity, DO, Ozone, Chlorine and Turbidity
• Orion 2100 Series Sodium, Fluoride, pH, ORP, Conductivity

Traci Radosta

Process Field Service and Training Manager

Thermo Fisher Scientific, Water Analysis Instruments

phone: 978-232-6143

Direct Domestic 800-636-6162, ext. 6143 – Direct International 978-232-6143

tr.radosta@thermofisher.com

Febrero 27, 2006

A QUIEN PUEDA INTERESAR

Por la presente comunicaci3n queremos hacer constar que:

Sr. Cesar Quexada
Carrera 33 A, No. 35A44 Sur
Interiores 12 y 14
Bogota, Colombia

Es representante de servicio autorizado de los productos Thermo Electron Corporation Environmental Division Water Analysis Orion Products en Colombia. Los productos que se incluyen bajo esta autorizaci3n de representante de servicio son los siguientes:

- 1) PH Electrodes, Meter and Accessories
- 2) Ion Selective Electrodes, Meter and Accessories
- 3) Dissolved Oxygen Electrodes, Meter and Accessories
- 4) Conductivity Electrodes, Meters and Accessories
- 5) Karl Fisher Moisture Analyzer
- 6) Tituladores

Atentamente,



Delfy Ramones
Gerente de Ventas, America Latina
Thermo Electron Corporation
EID/WA/Orion Products
P: 978-232-6156
F: 978-232-1029
E-Mail: delfy.ramones@thermo.com