



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

“Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno”

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero/a Químico/a

Autores:

Luis Mario Auquilla Arévalo

CI: 0105296958

Clara Inés Damián Vélez

CI: 0103981692

Director:

Ing. Juan Diego Espinoza Gárate M.S.C

CI:0301989448

Cuenca, Ecuador

29/10/2019



RESUMEN

En la industria metalúrgica, se generan residuos de alta importancia, generalmente cianurados, que por su alta toxicidad provocan un impacto negativo sobre el medio al ser liberados. En el presente trabajo de titulación se ha tomado como objetivo primordial la degradación de cianuro total contenido en aguas residuales, por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno al 50%, hasta el valor establecido por la normativa ambiental ecuatoriana TULSMA 2015.

En este estudio se ensaya a nivel de laboratorio una técnica de oxidación de cianuro libre con peróxido de hidrógeno sobre una muestra de agua residual cianurada proveniente de una empresa metalúrgica. Se propone un diseño experimental con tres factores: agitación, tiempo de retención y dosificación de oxidante. Los niveles de cada factor de ensayo se evalúan bajo los siguientes rangos: relación oxidante/cianuro (2:1; 5:1), tiempo de retención (2; 4 horas) y agitación (150; 200 rpm). Mediante un análisis de varianza, se evalúa el efecto de cada una de los factores mencionados obteniendo así un modelo óptimo para probar la efectividad del tratamiento en la degradación de cianuro total.

Mediante este estudio se demostró que las condiciones óptimas de degradación de cianuro libre y cianuro total son: relación oxidante/cianuro 6:1, tiempo de retención 240 minutos en cuanto a la agitación se decide trabajar a 175 rpm, alcanzando una concentración final en cianuro total acorde a la normativa ambiental ecuatoriana. Finalmente se propone un estudio técnico para llevar a cabo el proceso de degradación de cianuro en planta.

PALABRAS CLAVE:

Cianuro libre. Cianuro total. Oxidación de cianuro. Diseño experimental



ABSTRACT

In the metallurgical industry, high-level wastes are generated, usually cyanide, which due to their high toxicity cause a negative impact on the environment when they are released. In the present titration work, the degradation of total cyanide contained in wastewater has been taken as a primary objective, by oxidative treatment with 50% hydrogen peroxide, up to the value established by the Ecuadorian environmental regulations TULSMA 2015.

In this study a free cyanide oxidation technique with hydrogen peroxide is tested at the laboratory level on a sample of cyanide wastewater from a metallurgical company. An experimental design with three factors is proposed: agitation, retention time and oxidant dosing. The levels of each test factor are evaluated under the following ranges: oxidant / cyanide ratio (2: 1; 5: 1), retention time (2; 4 hours) and stirring (150; 200 rpm). Through an analysis of variance, the effect of each of the aforementioned factors is evaluated, thus obtaining an optimal model to test the effectiveness of the treatment in the degradation of total cyanide.

Through this study it was demonstrated that the optimal conditions of degradation of free cyanide and total cyanide are: oxidant / cyanide ratio 6: 1, retention time 240 minutes in terms of agitation, it is decided to work at 175 rpm, reaching a final concentration in cyanide Total according to Ecuadorian environmental regulations. Finally, a technical study is proposed to carry out the process of cyanide degradation in the plant.

KEYWORDS:

Free cyanide. Total cyanide. Cyanide oxidation. Experimental design.



INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
INDICE DE CONTENIDO	4
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	8
ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	10
ÍNDICE DE GRÁFICAS	11
ÍNDICE DE ANEXOS	12
CLÁUSULAS DE PROPIEDAD INTELECTUAL	13
CLÁUSULAS DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL	15
AGRADECIMIENTO.....	17
DEDICATORIAS	18
CAPÍTULO 1	20
1. INTRODUCCIÓN	20
1.1. Objetivo general y específicos.....	21
1.1.1. Objetivo General	21
1.1.2. Objetivos Específicos.....	21
CAPÍTULO 2	22
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	22
2.1. Minería en el ecuador	22
2.1.1. Etapas de la producción minera	23
2.1.2. Adsorción del oro con carbón activado.....	25
2.1.3. Desorción de oro en carbón activado	26



2.1.4.	Proceso de reextracción con alcohol	26
2.2.	Cianuro	27
2.2.1.	Usos del cianuro	27
2.2.2.	Uso del cianuro en el Ecuador	28
2.2.3.	Toxicidad del cianuro	28
2.3.	Clasificación del cianuro.....	29
2.3.1.	Cianuro libre:.....	30
2.3.2.	Cianuros simples.....	31
2.3.3.	Cianuros complejos.....	31
2.3.4.	Cianuro total.....	32
2.4.	Compuestos derivados del cianuro	32
2.4.1.	Cianato	32
2.4.2.	Tiocianato	33
2.5.	Técnicas de tratamiento de cianuro presente en los efluentes generados en el proceso de desorción de oro.....	33
2.5.1.	Reciclado	33
2.5.2.	Tratamientos químicos de efluentes con cianuro.....	34
2.6.	Peróxido de hidrógeno	36
2.6.1.	Propiedades físico químicas del peróxido de hidrógeno.....	36
2.6.2.	Usos industriales del peróxido.....	37
2.7.	Oxidación con peróxido de hidrógeno.....	37
2.8.	Parámetros que influyen en el tratamiento.....	39
2.9.	Diseño Factorial	41
2.9.1.	Etapas de un diseño experimental	42
2.9.1.1.	Planeación y realización de experimentos	42
2.9.1.2.	Análisis	43
2.9.1.3.	Interpretación	43



2.9.1.4. Conclusiones.....	44
CAPÍTULO 3	45
3. Metodología.....	45
3.1. Toma de muestra	46
3.2. Cálculos de concentración de peróxido de hidrógeno	48
3.3. Degradación de cianuro libre.....	48
3.4. Determinación del cianuro libre por volumetría	51
3.5. Degradación de cianuro total.....	52
3.6. Diagrama general para los ensayos de tratabilidad de cianuro en la empresa metalúrgica	54
CAPÍTULO 4	55
4. Resultados y discusión	55
4.1. Resultados de caracterización. Parámetros generales.....	55
4.2. Resultados de caracterización. Metales pesados.....	56
La tabla 12 presenta los resultados de caracterización de metales pesados cuya interpretación se resume de la siguiente manera:.....	56
4.3. Resumen del modelo factorial	57
4.3.1. Efectos e interacciones principales	58
4.3.2. Gráfica de efectos principales	59
4.3.3. Gráfica de interacciones.....	60
4.3.4. Gráfica de residuos estandarizados	61
4.3.5. Ecuación de regresión y el Porcentaje de variación (R ² ajustado):	63
4.4. Optimización del modelo	64
4.5. Resultado de degradación de cianuro total	64
4.6. Diseño del proceso de tratamiento en planta	65
4.6.1. Diseño conceptual.....	65
4.6.2. Proceso de tratamiento en la planta	66



4.7. Análisis de precios unitarios	68
CAPÍTULO 5	70
5. Conclusiones y Recomendaciones	70
5.1. CONCLUSIONES	70
5.2. RECOMENDACIONES.....	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXOS	75



ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Zonas Mineras del Ecuador.....	23
Ilustración 2. Etapas para la Obtención del Oro.	24
Ilustración 3 Diagrama de flujo proceso de obtención de oro con Carbón Activado.....	25
Ilustración 4. Equilibrio del HCN en función del pH.....	30
Ilustración 5. Reducción de cianuro según tiempo de retención.	40
Ilustración 6. Modelo General de un Proceso o Sistema	41
Ilustración 7. Diagrama de flujo del proceso de desorción en la planta metalúrgica	46
Ilustración 8. Kit para la conservación de la muestra.....	47
Ilustración 9. Planta de desorción. Empresa metalúrgica.	47
Ilustración 10. Punto de muestreo	47
Ilustración 11. Pruebas de jarra para la degradación de cianuro libre.	50
Ilustración 12. Ensayo de determinación de cianuro libre	52
Ilustración 13. Degradación de cianuro total previo al tratamiento.....	53
Ilustración 14. Degradación de cianuro total posterior al tratamiento.....	53
Ilustración 15. Diagrama de bloques general del procedimiento de depuración de cianuro	54
Ilustración 16 Diagrama de Flujo Oxidación Cianuro	65
Ilustración 17. Tanque cilíndrico vertical (HDPE), para tratamiento de agua	67



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de cianuro en plantas.....	27
Tabla 2. Clasificación del cianuro	29
Tabla 3. Técnicas convencionales de destrucción de cianuro	34
Tabla 4. Propiedades físico químicas del peróxido.....	36
Tabla 5. Matriz diseño factorial.....	48
Tabla 6. Variables y límites del diseño factorial	49
Tabla 7. Matriz de diseño experimental para la degradación de cianuro libre.....	49
Tabla 8. Materiales, equipos y reactivos para degradación de cianuro libre	49
Tabla 9. Degradación de Cianuro libre	50
Tabla 10. Materiales y reactivos para la determinación de cianuro libre por volumetría ...	51
Tabla 11. Materiales, equipos y reactivos para la degradación de cianuro total	52
Tabla 12. Resultados de caracterización de parámetros generales del efluente residual de la empresa metalúrgica	55
Tabla 13. Resultados de caracterización de metales pesados del efluente residual de la empresa metalúrgica.....	56
Tabla 14. Matriz del modelo	57
Tabla 15. Condiciones experimentales obtenidas por optimización de modelo, para el nuevo tratamiento.....	64
Tabla 16. Resultado final de degradación de cianuro total.	64
Tabla 17. Memoria de cálculo para el proceso de oxidación	68
Tabla 18. Presupuesto referencial Tanque de reacción.....	68
Tabla 19. Presupuesto referencial para reactivo	69



ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Reacción de formación de iones cianuro	31
Ecuación 2. Formación de cianato	32
Ecuación 3. Reacción de formación de tiocianato	33
Ecuación 4. Reacciones de recuperación de cianuro, mediante el proceso AVR	34
Ecuación 5. Reacción de oxidación del ion cianuro con peróxido de hidrógeno	38
Ecuación 6. Reacción general de oxidación de cianuros metálicos con peróxido de hidrógeno	38
Ecuación 7. Reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno del cianuro de cobre	38
Ecuación 8. Reacción de precipitación de ferrocianuro	38
Ecuación 9. Reacción de hidrólisis del cianato	38
Ecuación 10. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.....	38
Ecuación 11. Reacciones de degradación de cianuro. Método Perso	39
Ecuación 12. Reacción de nitrato de plata con el ion cianuro.....	51



ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	58
Gráfica 2. Gráfica de efectos principales para Concentración Final Cianuro	59
Gráfica 3. Gráfica de interacciones para concentración final de cianuro.....	60
Gráfica 4. Gráfica de residuos para Concentración final de Cianuro	61
Gráfica 5. Prueba de normalidad utilizando el método de Ryan-Joiner.....	62



ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. TULSMA 2015. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público	75
Anexo 2. Resultados de concentración inicial de cianuro libre	78
Anexo 3. Resultados de concentración de cianuro total inicial	79
Anexo 4. Resultados de caracterización de cianuro total final	80
Anexo 5. Resultados de caracterización de metales pesados	81
Anexo 6. Resultados de caracterización de parámetros generales	83



CLÁUSULAS DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Cláusula de Propiedad Intelectual

Yo, Luis Mario Auquilla Arévalo, autor del trabajo de titulación "Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 29 de octubre de 2019

Luis Mario Auquilla Arévalo

C.I: 0105296958



Cláusula de Propiedad Intelectual

Yo, Clara Inés Damián Vélez, autora del trabajo de titulación “Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 29 de octubre de 2019



Clara Inés Damián Vélez

C.I: 0103981692



CLÁUSULAS DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Yo, Luis Mario Auquilla Arévalo, en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 29 de octubre de 2019

Luis Mario Auquilla Arévalo

C.I: 0105296958



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio
Institucional

Yo, Clara Inés Damián Vélez, en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 29 de octubre de 2019

Clara Inés Damián Vélez

C.I: 0103981692



AGRADECIMIENTO

Agradecemos principalmente a Dios y a nuestros padres.

A nuestros profesores, gracias por su tiempo, por su apoyo, así como por la sabiduría que nos transmitieron en el desarrollo de nuestra formación profesional.

Al Ing. Juan Diego Espinoza, director de tesis, por su valiosa guía y asesoramiento a la realización de la misma.

A la Empresa EMICOR, en especial al Arq. José Coronel y Econ. Vicente Coronel por toda la colaboración brindada, durante la elaboración de este trabajo.

Al Sr. Carlos Damián por compartir sus conocimientos y experiencia en la Empresa EMICOR, sin duda su apoyo fue fundamental para el desarrollo de nuestra tesis.

Gracias a todos los que nos han brindado su ayuda.

Luis Mario Auquilla y Clara Inés Damián



DEDICATORIAS

Este trabajo de titulación lo quiero dedicar a toda mi familia. De manera especial a mi padre: Luis Auquilla, mi madre: Soledad Arévalo, a mis hermanos Ruth, Edgar, Paola y Fernanda, a mis tres sobrinos Andrea, Francisco y Camila, que les puedo decir: No somos la familia perfecta, tenemos altos y bajos, pero estoy convencido que hallaré siempre en ustedes un amor sincero. “Gracias por tanto”.

A mis amigos y amigas de manera especial al Licenciado Fernando Quito por ser un amigo incondicional, trabajador y muy buena persona y a la Ingeniera Clara Damián por su paciencia, constancia y permitir mi participación en este proyecto.

Finalmente quiero también dedicar este trabajo de titulación a mi mejor amiga incondicional, la que llena mi vida de ilusión, de alegría y de amor, a Johanna Campoverde. Gracias por hacerme muy feliz. Soy bendecido de haber seguido la carrera de Ingeniería Química, Soy bendecido de haberte conocido.

Luis Mario Auquilla Arévalo



Este trabajo dedico principalmente a Dios, por darme la vida, salud, sabiduría y fortaleza durante esta etapa de mi vida.

A mi familia de quienes estoy orgullosa. A mis padres Carlos e Inés por haberme forjado como la persona que soy, por demostrarme siempre su amor, comprensión y apoyo incondicional. A mis hermanos; Paul por ser mi confidente, mejor amigo y mi soporte en los momentos difíciles y Natanael por ser mi principal motivación, porque con su sonrisa, día a día nos enseña lo maravillosa que es la vida.

A mis abuelos, ya que han sido el pilar fundamental para mi vida, en especial a mi Abuelito Antonio quien desde el cielo me guía y seguramente está orgulloso de este logro.

A mi compañero de tesis y futuro colega, Luis Mario Auquilla, por compartir sus conocimientos y conjuntamente culminar con este proyecto.

A toda mi familia y amigos, quienes sin esperar nada a cambio estuvieron apoyándome y lograron que este sueño se haga realidad.

A ti; por el apoyo, comprensión y confianza que me has dado en los momentos difíciles.

¡Gracias a todos!

Clara Inés Damián Vélez



CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El cuidado del ambiente en especial del recurso hídrico se ha convertido un tema de investigación muy importante en la actualidad, es por ello que la problemática de este estudio, la remoción de cianuro y metales pesados de los efluentes provenientes de procesos metalúrgicos debe ser estudiada a detalle, especialmente para cumplir con parámetros establecidos en la legislación respectiva del lugar y un medio para el cuidado y preservación del ambiente (Pezantes, 2014).

En la actividad minera, especialmente en la extracción de oro y plata, como resultado de sus procesos se obtiene una mezcla de carbón activado y oro. Mezcla que es enviada posteriormente a otras empresas para que finalmente sea extraído el metal noble para comercialización (Pezantes, 2014). En la empresa donde se realiza la presente investigación se practica la técnica de desorción de oro, proceso que extrae el metal valioso del carbón activado proveniente de las canteras, para finalmente obtener dicho metal en lingotes. Básicamente el método consiste en recuperar el metal noble que se encuentra adsorbido en carbón activado, mediante una elución con una solución de cianuro de sodio, hidróxido de sodio y alcohol.

Básicamente el problema que se tiene es que una vez que se satura la solución desorbente esta se separa del proceso, convirtiéndose en un residuo peligroso, debido al contenido de cianuro residual y metales pesados. Esta información se corrobora por un informe de caracterización realizado por un laboratorio de calidad ambiental de carácter privado. La aparición de metales pesados puede deberse a la composición de la madre roca del cual fue extraído el material.

El líquido residual no puede ser descargado a la red de alcantarillado de la ciudad de Cuenca, debido a que no cumple con los valores establecidos por la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua (TULSMA, 2015), razón por la cual la empresa ha optado por recogerlas en tanques contenedores para finalmente pagar por un servicio de tratamiento a una empresa externa a su establecimiento.



El cianuro es altamente tóxico, sin embargo, puede ser sometido a una degradación química, natural o biológica para disminuir su poder contaminante (Román, Valeria, Durán, & Elizabeth, 2011). Con este estudio se pretende evaluar a nivel de laboratorio un tratamiento químico basado en la oxidación de cianuro a cianato, el cual es un compuesto químico más estable y de toxicidad baja. Se ha escogido el Peróxido de hidrógeno como agente oxidante para dicho fin.

1.1. Objetivo general y específicos

1.1.1. Objetivo General

- ✓ Reducir la concentración de cianuro de agua residual por oxidación con peróxido de hidrógeno, para cumplir con este parámetro de acuerdo a la normativa de calidad ambiental TULSMA 2015.

1.1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Analizar el efluente residual generado en los procesos productivos de desorción de oro en la empresa metalúrgica.
- ✓ Determinar la concentración de cianuro libre y cianuro total presente en el agua residual, para establecer su grado de contaminación
- ✓ Interpretar los resultados con respecto al reglamento ecuatoriano de calidad ambiental TULSMA 2015.
- ✓ Ensayar a nivel de laboratorio, pruebas de jarra para la depuración de la carga contaminante.
- ✓ Determinar si parámetros como tiempo de retención, agitación y dosificación del oxidante influyen en el tratamiento.



CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Son pocos los metales que se encuentran en estado puro en la naturaleza, comúnmente estos se encuentran combinados químicamente con otros elementos. Su obtención va a depender de la posibilidad de extraerlos del compuesto que forman parte. El proceso a gran escala de las menas para obtener los metales libres es conocido como Metalurgia. La metalurgia surge como consecuencia de la necesidad de extraer los metales elementales a partir de los minerales que lo contienen. Dentro de los metales que se producen en gran cantidad en la naturaleza se encuentran el oro, la plata, el cobre y el platino (Botz, 2001).

El oro, de símbolo Au, es el metal nativo más conocido, su importancia es casi paralela a la historia del hombre. Los romanos lo denominaban metal amarillo “aurum”. Su interés o importancia se basa en sus propiedades como: color amarillo dorado, es el metal más dúctil y maleable, posee alta conductividad térmica y eléctrica, es el más inerte de todos los elementos metálicos, además, posee gran estabilidad y resistencia a la corrosión (Martinez, 2018) .

2.1. Minería en el Ecuador

En los últimos años el tema de la minería en el Ecuador ha sido de gran importancia ya que a pesar del gran potencial que existe se le ha sacado poco provecho pues las técnicas de explotación minera siguen siendo antiguas. Desde el año 2009 se han creado leyes y regulaciones en este sector con el objetivo de regular la actividad minera ilegal y teniendo como principal objetivo convertir la minería en uno de los principales motores económicos del país. Entre las Provincias con potencial minero constan, Esmeraldas, El Oro, Imbabura, Zamora, Napo, Morona Santiago y Azuay (Campoverde, 2013).

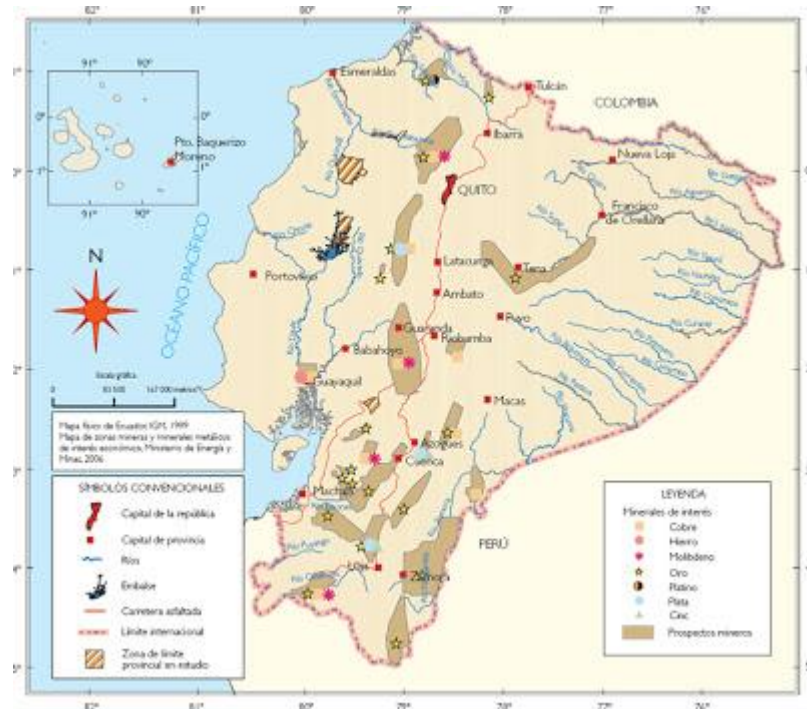


Ilustración 1. Zonas Mineras del Ecuador.

Fuente: (Campoverde, 2013)

2.1.1. Etapas de la producción minera

Las etapas de producción minera dependen del tipo de materias que se ha extraído. En el caso de los minerales metálicos la búsqueda es compleja y de alto valor económico, requiere de mayor tiempo y puede resultar riesgosa puesto que los resultados no siempre serán los esperados (Vargas, 2016).

Por lo general las etapas son las siguiente:

- Licitación y Legalización
- Búsqueda y prospección
- Exploración
- Explotación
- Concentración y refinamiento
- Comercialización e industrialización
- Cierre

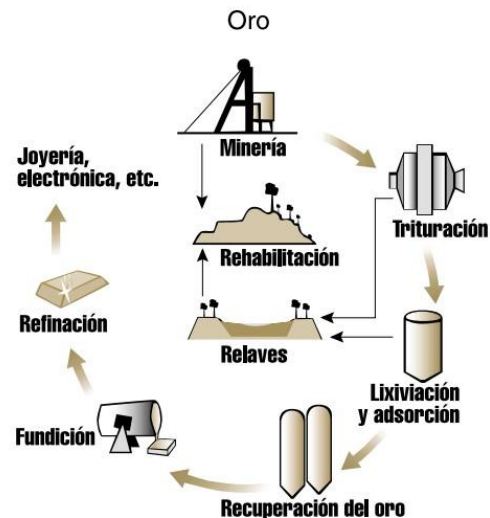


Ilustración 2. Etapas para la Obtención del Oro.

Fuente: (Botz,2001)

El oro puede extraerse de diversas maneras, esto dependerá de las características mineralógicas de los depósitos minerales y de la forma en la que está asociado con otros minerales. De manera general, el mineral pasa por los procesos de trituración, molienda, lixiviación con cianuro, adsorción en carbón activado, precipitación mediante electrólisis, fusión para obtener el doré y purificación hasta la obtención de un lingote de oro de pureza mayor o igual a 99.9% de oro (Botz, 2001).

Dentro de los procesos más utilizados para la recuperación del oro se puede mencionar la Lixiviación Cianurada o llamada también Cianuración. En este proceso, se utiliza el cianuro sódico como agente de lixiviación y como oxidante el oxígeno que es suministrado por el propio aire (Botz, 2001).

El proceso de disolución del oro en cianuro implica varias reacciones heterogéneas sólido-líquido:

1. Adsorción de oxígeno en la disolución.
2. Transporte de cianuro y oxígeno hasta la interfase sólido-líquido.
3. Adsorción de oxígeno y cianuro en la superficie del sólido.
4. Reacción electroquímica.
5. Desorción de complejos cianurados solubles de oro
6. Transporte de los productos desorbidos hasta el seno de la disolución

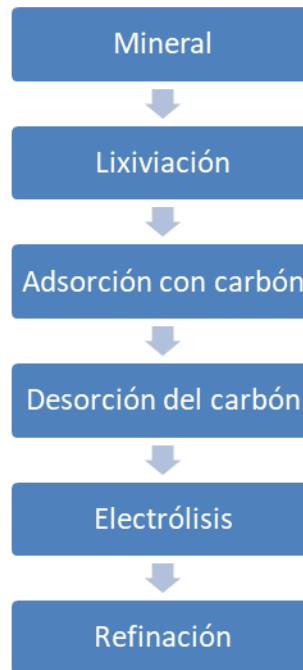


Ilustración 3 Diagrama de flujo proceso de obtención de oro con Carbón Activado

2.1.2. Adsorción del oro con carbón activado

La adsorción es el proceso por el cual un átomo o una molécula de una sustancia se adhiere en la superficie de un sólido o en la interface entre sus fluidos, debido a la presencia de fuerzas de atracción intermoleculares en sitios específicos del sólido denominados centros activos. El proceso contrario se denomina desorción (Asalde, 2010).

El proceso de adsorción con carbón para la recuperación de oro y plata consiste principalmente en tres operaciones:

- a) Carga: Adsorción de oro y plata a partir de la solución sobre el carbón.
- b) Elución y reactivación: desorción de oro y plata a partir del carbón en una solución concentrada. El carbón después de una etapa de regeneración, es retornado a la etapa de cargado.
- c) Recuperación: Mediante electrodeposición de oro y plata a partir de la solución cargada.



2.1.3. Desorción de oro en carbón activado

El proceso de desorción es un fenómeno de transferencia de masa inverso a la adsorción. Esto quiere decir que la sustancia que ha sido adsorbida en el carbón es extraída por medio de una solución, la misma que atraviesa el lecho del carbón cargado en un reactor especial para este proceso (Asalde, 2010).

Los objetivos de la etapa de desorción son:

- Recuperar la mayor cantidad de metales cargados
- Dejar la menor cantidad de oro y plata posible en el carbón después de la desorción
- Dejar el carbón listo para retornar al sistema de adsorción
- Operar con seguridad y en forma económica en un desarrollo industrial

Dentro de la desorción se deben tomar en cuenta diversos parámetros que son importantes para una alta eficiencia como: temperatura, presión, concentración de cianuro, fuerza iónica, pH, solventes orgánicos, velocidad de flujo y concentración de oro en la solución. Existen varios métodos para la desorción de oro, pero lo común entre ellos es que todos usan solución caustica de cianuro (NaOH - NaCN) para disolver el oro y la plata como iones $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$. Estos son realizados a diferentes temperaturas, presiones y con la adición de aditivos que afectan la cinética de desorción. La técnica más utilizada para la desorción es la de reextracción con alcohol (Asalde, 2010).

2.1.4. Proceso de reextracción con alcohol

Este proceso fue desarrollado por Heinen y es básicamente una extensión del proceso atmosférico Zadra. El carbón es desorbido usando una solución que contienen 0,1% de NaCN, 1% de NaOH y 20% de alcohol a una temperatura de 80°C. Este proceso se opera a presión atmosférica y la adición de alcohol tiene como finalidad reducir de manera significativa el ciclo de elución a 5-6 horas. Como resultado del proceso de desorción, se forman diversos compuestos solubles relacionados con el cianuro (Cárdenas & Espinel, 2016)



2.2. Cianuro

El cianuro es uno de los únicos agentes químicos que pueden disolver al oro una de las razones que hace a este metal tan caro (Pezantes, 2014). Es una molécula orgánica, cuyo olor característico es semejante a “almendras amargas” aunque no siempre emana olor y no todas las personas pueden detectarlo. Es una sustancia potencialmente letal y puede presentarse en varias formas por ejemplo en forma de gas como el cloruro de cianógeno (CICN), en fase acuosa como el cianuro de hidrógeno (HCN), y en forma de cristales como cianuro de sodio (NaCN) o cianuro de potasio (KCN). De forma natural el cianuro está presente en cantidades mínimas en algunos alimentos y en ciertas plantas como la yuca. El cianuro se encuentra en el humo del cigarrillo y en los productos de combustión de los materiales sintéticos como los plásticos (Carranza & Zambrano, 2014)

Tabla 1. Concentración de cianuro en plantas

Especies de plantas	Concentración (mg/Kg)
Yuca (variedades dulces)	
Hojas	377-500
Raíces	138
Raíces desecadas	46-<100
Puré	81
Punta de bambú	Max.8000
Poroto blanco	2,100
Almendra (amarga)	280-2,500
Sorgo (planta joven, integral)	Max 2,500

Fuente:(Pérez, 2007)

2.2.1. Usos del cianuro

El cianuro es ampliamente usado en diversas industrias para la elaboración de papel, textiles y productos plásticos, pero es por excelencia que el cianuro es empleado en el campo metalúrgico para la galvanización, limpieza de productos metálicos y para la lixiviación y recuperación del oro. En la historia de la segunda guerra mundial el cianuro de hidrógeno bajo el nombre de ZyklonB, fue usado como agente genocida por los alemanes, también hay informes que indican que en la guerra entre Irak e Irán en la década de 1980 también fue empleado para los mismos propósitos. Mundialmente del total de la producción de cianuro, el 20 % es destinado a la fabricación de cianuro de



sodio que es utilizado en minería en todo el mundo, principalmente para la recuperación de oro (Carranza & Zambrano, 2014)

2.2.2. Uso del cianuro en el Ecuador

En la actualidad la gran mayoría del cianuro que se importa al Ecuador es empleado para actividades mineras, principalmente para la extracción de oro. Solo en la provincia del Azuay existen 302 concesiones mineras, de las cuales 123 se encuentran ya en explotación y el resto en fase de exploración. De las 123 concesiones mineras en explotación 12 son de extracción de metales (oro), 99 de extracción de materiales para la construcción (arena, piedra, grava, ripio) y 12 de extracción de materiales para la industria cerámica. La producción de oro en el Azuay se lo registra mediante el uso de circuitos de cianuración y flotación (Arévalo, 2018).

2.2.3. Toxicidad del cianuro

Si bien el cianuro reacciona con rapidez en el medio ambiente y se degrada o forma complejos y sales de estabilidades variables, es tóxico para muchos organismos vivientes, incluso en concentraciones muy bajas (Hernández, 2010).

2.2.3.1. Vida acuática: Los seres vivos de la zona marina son sensibles a la exposición al cianuro, ya que a concentraciones de cianuro libre entre el 5,0 y 7,2 microgramos por litro provoca una disminución en la capacidad nadadora e inhiben la fertilidad y por lo tanto la reproducción de muchas especies de peces. Por otra parte los efectos negativos del cianuro en la vida acuática pueden ser la mortalidad retardada, patologías, problemas de respiración, alteraciones osmoregulatorias y problemas en el crecimiento de especies (Hernández, 2010).

2.2.3.2. Aves: La dosis letal en las aves (LD50) es de un valor de 0,8 mg/Kg (palomas) y 11,1 mg/Kg (pollos de granja). La sintomatología por presencia de cianuro libre en estas especies es variada pudiendo llevar al animal a sufrir de agotamiento, parpadeo, salivación y letargo en los primeros cinco minutos después de haber entrado la sustancia a su organismo. La especies más resistentes pueden llegar a padecer alguno de los síntomas hasta diez minutos (Hernández, 2010).

2.2.3.3. Mamíferos: En los mamíferos la dosis letal (LD50) oscila entre 2,1 mg/Kg (coyote) y 6,0-10, mg/Kg (ratones blancos de laboratorio).



Durante los primeros diez minutos posterior a la ingestión de cianuro las especies empiezan a sentir los síntomas de envenenamiento como: excitación, acompañada por temblores musculares, salivación, lagrimeo, defecación, micción, respiración dificultosa seguidos de descoordinación muscular, agitación y convulsiones (Hernández, 2010).

2.2.3.4. Seres humanos: En los seres humanos el cianuro puede ingresar al organismo por inhalación, ingestión o absorción por la piel, éste impide que las células utilicen el oxígeno, lo cual conlleva a una hipoxia de los tejidos acumulándose lactato en la sangre y cianosis. El efecto conjunto de la hipoxia y la acidosis láctica, provoca una depresión en el sistema nervioso central que puede causar paro respiratorio y resultar mortal. Para el cianuro libre, la dosis letal en humanos por ingestión o inhalación varía entre 1 a 3 mg de cianuro libre por Kg de masa corporal, por absorción dérmica es considerablemente mayor, alrededor de 100 mg por kg de masa corporal (Hernández, 2010).

2.3. Clasificación del cianuro

Tabla 2. Clasificación del cianuro

Clasificación		Compuesto
Cianuro libre		CN^- , HCN
Cianuros simples	Fácilmente solubles	$NaCN, KCN, Ca(CN)_2, Hg(CN)_2$
Cianuros complejos	Cianuros complejos débiles	$Zn(CN)_4^{-2}, Cd(CN)_3^{-2}$
	Moderadamente fuertes	$Cu(CN)_2^{-1}, Ni(CN)_4^{-2}$
	Cianuros complejos fuertes	$Fe(CN)_6^{-4}, Co(CN)_6^{-4}$

Fuente: Begoña, P. (2007). Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro

2.3.1. Cianuro libre:

El término cianuro libre comprende dos especies: el ácido cianhídrico (HCN) y el ion cianuro presente en la solución (CN^-). En una solución que contenga estas dos especies la proporción relativa de estas dos formas depende del pH del sistema. En la ilustración 4 se muestra el equilibrio de disociación del ácido cianhídrico en función del pH del sistema

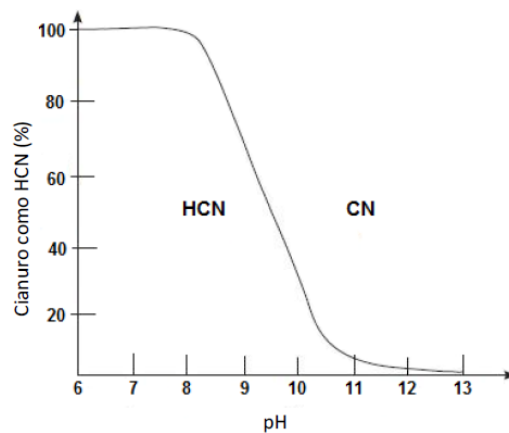


Ilustración 4. Equilibrio del HCN en función del pH.

Fuente: Carranza & Zambrano, 2014. Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en minera yanacocha s.r.l.

La gráfica de equilibrio del HCN indica que en condiciones ácidas del sistema se favorece la presencia del ácido, a un pH menor a 8 casi todo el cianuro libre está en forma de HCN, aproximadamente a un pH de 9 el sistema se encuentra en equilibrio y a un pH de 12 el cianuro libre se encuentra como ion cianuro (Vargas, 2016). El cianuro libre debido a su alta reactividad 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



2.3.2. Cianuros simples

Los cianuros simples son todos aquellos compuestos que se definen como sales del ácido cianhídrico (HCN), tales como NaCN, KCN, etc., los cuales se disuelven completamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Los compuestos solubles, particularmente los cianuros de álcali (A), se ionizan para liberar los iones cianuro de acuerdo a la siguiente reacción:



Ecuación 1. Reacción de formación de iones cianuro

Donde “x” representa la valencia de A

Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (CNO-) cuando se les somete a procesos de oxidación, también pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre sustancias que contengan azufre y el ion cianuro (Vargas, 2016)

2.3.3. Cianuros complejos.

Los cianuros complejos son todos aquellos compuestos que están formados por la unión del ion cianuro con los metales de transición del bloque “d” de la tabla periódica y sus vecinos como el Zn, Cd y Hg. De los cuales los veintiocho elementos, en diferentes estados de oxidación son capaces de formar hasta setenta y dos complejos con la molécula de cianuro, un alto porcentaje de todos son aniónicos. También pueden existir complejos mixtos como $[M(CN)_5X]^{n-}$, donde M es un metal y X puede ser una molécula de agua H₂O, NH₃, CO, NO, H o un halógeno (Castillon, 2015).

El proceso de formación de un complejo metálico en una solución cianurada es un fenómeno secuencial, es decir a medida que el metal inicia la formación de un producto de solubilidad baja, este a su vez interactúa con el ion cianuro en exceso para formar un complejo de cianuro soluble y estable. La cantidad de complejos solubles que se forman está determinada por la concentración del ion cianuro libre. El cianuro de hierro es uno de los complejos de cianuro más resistentes a la oxidación, existe hasta pH bajos, pero puede ser descompuesto fotolíticamente por la luz ultravioleta, liberando cianuro libre (Castillon, 2015).



2.3.4. Cianuro total

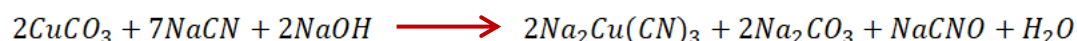
El cianuro total es un término que comprende el cianuro presente en una solución en todas sus formas incluyendo los cianuros estables (cianuros de hierro) (Instituto internacional para el manejo del cianuro, 2012).

2.4. Compuestos derivados del cianuro

Los principales compuestos afines al cianuro generados como subproductos asociados a él son: cianato (CNO^-), tiocianato (SCN^-) (Castillon, 2015).

2.4.1. Cianato

El cianato (CNO^-) es una especie química que resulta del tratamiento de efluentes que contienen cianuro por oxidación con peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito. Por otra parte, el cianato en una circunstancia específica también puede formarse por la reacción de un mineral que contenga carbonato cúprico mediante la siguiente reacción:



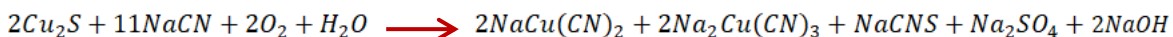
Ecuación 2. Formación de cianato

La hidrólisis del cianato a ion bicarbonato y amonio no tiene lugar en condiciones alcalinas, por lo que esta reacción ocurre cuando el pH es de carácter ácido en la solución. No se ha llegado a conocer en su totalidad la cinética de hidrólisis del cianato, aunque hay estudios que demuestran que este compuesto es estable en un periodo de 28 días en soluciones sintéticas. El cianato también puede ser oxidado por el ion hipoclorito a un pH 8-9 formando nitrógeno y carbonato como productos de reacción. Otros estudios recalcan que el cianato se equilibra en el agua para formar isocianato, que puede reaccionar con otras moléculas de carácter orgánico e inorgánico. Hay muy poca información sobre el comportamiento del cianato en solución, por lo que asumir que la descomposición del cianato se da lugar únicamente por la hidrólisis, no deja de ser una simplificación y abre la puerta hacia líneas de investigación más profundas (Pérez, 2007).



2.4.2. Tiocianato

El tiocianato se forma por la reacción del ion cianuro con átomos de azufre, los cuales pueden estar presentes en forma combinada con otras especies en minerales como la calcocita (Cu_2S). La reacción se la puede explicar mediante la siguiente ecuación química (Pérez, 2007):



Ecuación 3. Reacción de formación de tiocianato

Los tiocianatos a diferencia de los cianatos son más estables en solución e inclusive a la fotodescomposición, sin embargo, pueden ser degradados por microorganismos como el *Thiobacillus thiooxydans* que lo oxida formando amoníaco y sulfato. También pueden ser oxidados total o parcialmente por agentes oxidantes para formar cianato dependiendo del tipo de agente, tiempo de retención y dosificación de oxidante. En general la toxicidad del cianato y tiocianato es mucho más baja que el cianuro iónico o los complejos de cianuro metálico (Pérez, 2007).

2.5. Técnicas de tratamiento de cianuro presente en los efluentes generados en el proceso de desorción de oro.

Durante el proceso de desorción de oro comúnmente se emplea una solución de cianuro, sosa y alcohol a diferentes concentraciones, que una vez saturada termina su vida útil, razón por la cual, es cuando deben ser reemplazadas y por lo tanto descargadas. Actualmente se utilizan dos tecnologías, para satisfacer los requisitos que reglamentan la descarga de soluciones cianuradas: el tratamiento y/o el reciclado.

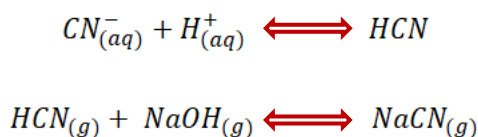
2.5.1. Reciclado

Principalmente las tecnologías que más se han desarrollado para la detoxificación del cianuro se han centrado en sistemas de destrucción del cianuro, actualmente existen procesos que permiten su reutilización, permitiendo así un ahorro en los costos de producción y un menor vertido de compuestos cianurados a los efluentes. El cianuro recuperado puede también servir para ser utilizado en la planta de recuperación de oro. Aunque se han registrado pruebas exitosas del proceso en minas de Canadá, Australia y los Estados Unidos, todavía no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa. El proceso básico abarca tres pasos: control de pH, volatilización en condiciones muy controladas y captura del cianuro liberado (Pérez, 2007)



2.5.1.1. Proceso AVR para la recuperación de cianuro

La técnica de recuperación de cianuro (AVR) que por sus siglas significa: Acidificación-Volatilización-Regeneración consiste inicialmente en generar una disminución del pH de la solución mediante la adición de ácido sulfúrico. Con esto se logra favorecer la formación de ácido cianhídrico, éste por su alta volatilidad pasa a estado gaseoso el mismo que es recuperado por absorción 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 (Pérez, 2007). Las reacciones que tienen lugar son:



Ecuación 4. Reacciones de recuperación de cianuro, mediante el proceso AVR

2.5.2. Tratamientos químicos de efluentes con cianuro

Como ya se mencionó anteriormente los métodos para el tratamiento de cianuro se basan en la destrucción del ion cianuro, estos son los más empleados en la actualidad debido a su alta eficacia.

Existen varios tratamientos químicos para la descontaminación de este cianuro, todos basados en la oxidación del cianuro a cianato, diez mil veces menos tóxico y posteriormente dissociable en dióxido de carbono y nitrógeno (Pérez, 2007). En la tabla 3 se presenta diversas técnicas para procesos de detoxificación de cianuro de un agua residual

Tabla 3. Técnicas convencionales de destrucción de cianuro

Técnica	Objetivo	Ventajas	Desventajas
Dilución	Diluir las soluciones contaminadas hasta niveles permitidos.	Rápida ejecución	No es un método aceptado legalmente.
Degradación natural.	Reducen la toxicidad de los compuestos	Proceso efectivo Económico	Cinética demasiado lenta para ser considerado a nivel



	cianurados a lo largo del tiempo.		industrial.
<i>Oxidación con H₂O₂</i>	Oxidación de cianuros a cianatos.	-Oxidante no contaminante. -Precipitación de metales pesados en forma de óxidos e hidróxidos	-Los cianuros se oxidan parcialmente a cianatos
<i>Oxidación con sulfato ferroso</i>	-Formación de un complejo que es removido en forma de lodo	-Bajo costo de operación	-Formación de gran cantidad de lodo. Efluente coloreado de azul
<i>Oxidación por cloración alcalina</i>	-Oxidación del cianuro en dos etapas 1) $CN^- \rightarrow CNO^-$ 2) $CNO^- \rightarrow CO_2 + N_2$	-Fácil manipulación y dosificación	-La reacción es exotérmica a altas concentraciones de cianuro, puede producir combinaciones gaseosas tóxicas
<i>Oxidación por ozono</i>	Oxidación de cianuros a cianatos	Método eficiente, reduce concentraciones de cianuros a menos de 1 ppm. No requiere el uso de reactivos químicos	Por su inestabilidad, el ozono se debe generar in situ. Alto costo
<i>Oxidación electrolítica</i>	Oxidación de cianuros a cianatos	Método eficiente, reduce concentraciones de	Costo del tratamiento alto, es aplicable a



		cianuro a menos de 1 ppm. No requiere el empleo de reactivos químicos	volúmenes de agua residual menos de 100 litros.
--	--	---	---

Fuente: (Ascuña et al., 2018)

En la literatura se mencionan varios métodos de tratamientos químicos para degradar el cianuro que generalmente se basan en la cloración alcalina, pero no son muy recomendables debido a que utilizan reactivos que causan otro tipo de contaminación, es el caso de los tratamientos de cianuro mediante oxidación con hipoclorito de calcio o de sodio, produciéndose cianato de calcio o de sodio y finalmente cloruro de cianógeno y órganoclorados, liberándose al medio ambiente cloro residual y cloruros (Ascuña et al., 2018)

2.6. Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, conocido también como agua oxigenada de fórmula H_2O_2 , es el producto primario de la acción del oxígeno sobre el hidrógeno, es un líquido incoloro a temperatura ambiente con sabor amargo. Además, es inestable y se descompone rápidamente en oxígeno y agua liberando calor. Su principal característica es la de ser un gran agente oxidante (ATSDR, 2002).

2.6.1. Propiedades físico químicas del peróxido de hidrógeno

Tabla 4. Propiedades físico químicas del peróxido

Propiedades físicas	
Apariencia	Incoloro
Peso Molecular	34,02
Densidad	1400 kg/m ³ ; 1,4 g/cm ³
Punto de Fusión	272,6 K (-1 °C)
Punto de Ebullición	423,35 K (150 °C)
Viscosidad	1,245 cP a 20°C
Propiedades Químicas	
Acidez	11,65 Pk _a
Solubilidad en agua	Miscible

Fuente:(Román et al., 2011)



2.6.2. Usos industriales del peróxido

El peróxido de hidrógeno tiene varios usos en la industria en los que se pueden mencionar los siguientes:

- Blanqueador: Se utiliza en la industria para decolorar papel, algodón y telas. Al igual que en la industria alimenticia como blanqueador de queso, pollo, carne, hueso y para la elaboración de aceites vegetales. Siendo usado cada día más como un sustituto del cloro (ATSDR, 2002).
- Reactivo: En la industria química es utilizado como reactivo, siendo muy importante para la elaboración de fármacos, para blanqueos dentales y de cabello (ATSDR, 2002).
- Industria aeroespacial: El peróxido usado posee una concentración del 90% como aportación de oxígeno en motores (ATSDR, 2002).

2.7. Oxidación con peróxido de hidrógeno

Con el uso de peróxido de hidrógeno como único reactivo, se pueden oxidar los cianuros libres, los complejados y precipitar los metales, teniendo un agua depurada en cianuro. No se forman intermedios peligrosos, materia orgánica extra y un exceso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se descompone con el tiempo.

El sistema combinado $TiO_2/UV/H_2O_2$ presenta una alta actividad para la detoxificación de cianuro, pudiendo alcanzarse el 94% de remoción en 40 minutos de reacción y 99% en 60 minutos, y menor disminución del pH de la solución. Siendo promisoría su aplicación en la degradación de cianuro en forma rápida y sencilla (Ascuña et al., 2018).

Se han desarrollado dos procesos para la degradación de cianuro empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. El primero se lo conoce como método Kastone fue originalmente propuesto por la Dupont, 1974 y por Mathre y Devries 1981. Básicamente la técnica consiste en utilizar una solución de peróxido de hidrógeno al 41% con unos pocos mg/l de cobre y formaldehído. El segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation, usando una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en varias concentraciones. Aunque no es recomendable emplear cobre, puesto que las soluciones a tratar suelen poseer este metal en su composición y por ser un metal pesado que conllevaría a un nuevo tratamiento para su eliminación (Carranza & Zambrano, 2014).



Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Ecuación 5. Reacción de oxidación del ion cianuro con peróxido de hidrógeno



Ecuación 6. Reacción general de oxidación de cianuros metálicos con peróxido de hidrógeno

Complejos cianurados de metales como el Cu y Zn son oxidados, permitiendo la precipitación espontánea de los hidróxidos correspondientes en el rango de pH 9:



Ecuación 7. Reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno del cianuro de cobre

En el caso de los ferrocianuros no son oxidados, pero precipitan como sales de metal insoluble (Fe, Cu, Zn) junto con los precipitados de hidróxido:



Ecuación 8. Reacción de precipitación de ferrocianuro

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).



Ecuación 9. Reacción de hidrólisis del cianato

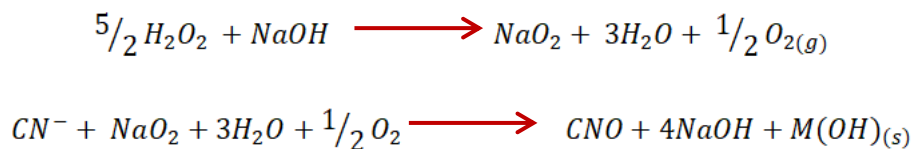
Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



Ecuación 10. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno



Actualmente otro proceso empleado para la degradación de cianuro mediante oxidación con peróxido de hidrógeno es el método Perso, básicamente el método resulta de la combinación de peróxido de hidrógeno y sosa cáustica en solución dando como resultado la formación de un oxidante fuerte, que es eficaz en la desintoxicación del cianuro total mediante la precipitación de metales cianicidas complejos que se encuentran en la solución. El proceso es efectivo en el rango de pH de 11-12 (Ascuña et al., 2018).



Ecuación 11. Reacciones de degradación de cianuro. Método Perso

El proceso de oxidación se lo puede realizar en tanques abiertos. 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 el tanque de reacción (Ascuña et al., 2018). Actualmente el consumo es de 2-8 gramos de peróxido por gramo de cianuro. La cinética de la reacción puede verse favorecida con la presencia de pequeñas cantidades de cobre en la solución (6-20 mg/l).

2.8. Parámetros que influyen en el tratamiento

Dentro del tratamiento oxidativo de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno, existen parámetros que influyen en este proceso, dentro de ellos están: temperatura, pH, tiempo de retención. A continuación, se describen los de mayor importancia.

➤ pH

El pH es un parámetro que requiere mayor control en el tratamiento oxidativo ya que las reacciones de oxidación, deben darse a un pH alcalino, siendo este generalmente de 10, para evitar la formación de ácido cianhídrico, puesto que el oxidante actúa cuando el cianuro se encuentra en forma de ion libre (Pérez, 2007).

➤ Tiempo de retención

En este parámetro se estima que a mayor tiempo de retención la eficiencia de la remoción aumenta puesto que la reacción sigue presentándose en el transcurso del tiempo. A continuación se presenta un gráfico de la reducción de cianuro en

aguas residuales de procesos mineros en un periodo de 6 horas (Román et al., 2011).

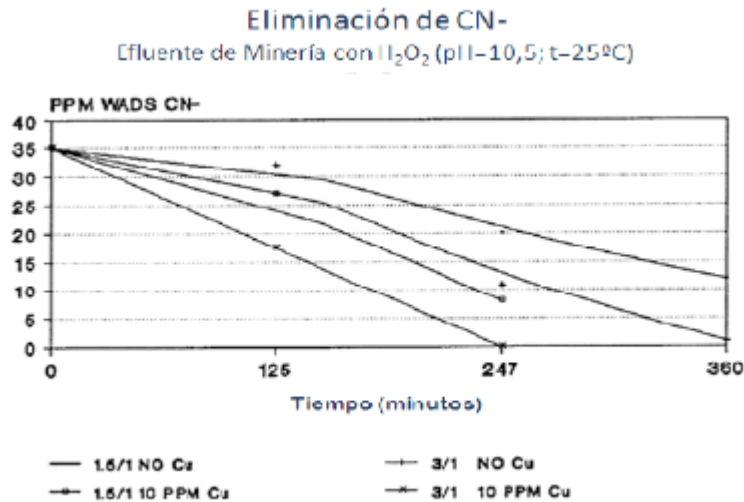


Ilustración 5. Reducción de cianuro según tiempo de retención.

Fuente: (Román et al., 2011)

➤ **Relación oxidante/cianuro**

La tasa de eliminación de cianuro con peróxido de hidrógeno varía de horas a minutos dependiendo de la naturaleza del cianuro ya sea que se encuentre formando complejos o libre, las condiciones de tratamiento (pH, Temperatura) y la presencia de otros componentes en el agua residual, pero por regla general parece ser que a mayor cantidad de oxidante hay una mejor eficiencia en la remoción (Román et al., 2011).

➤ **Temperatura**

La temperatura es un parámetro que puede variar dentro del tratamiento oxidativo, teniendo como resultados mayor rendimiento y tiempos de reacción menores a temperatura que están en rango de 40-50 °C (Román et al., 2011).

2.9. Diseño Factorial

El diseño experimental es una técnica estadística que permite precisamente una forma eficaz de hacer pruebas. Consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

El principal propósito de la experimentación es obtener información de calidad. Se puede definir a un experimento como una prueba o una serie de pruebas en las que se realizan cambios intencionados en las variables de entrada de un proceso o sistema con el fin de observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida (Montgomery, 2001).

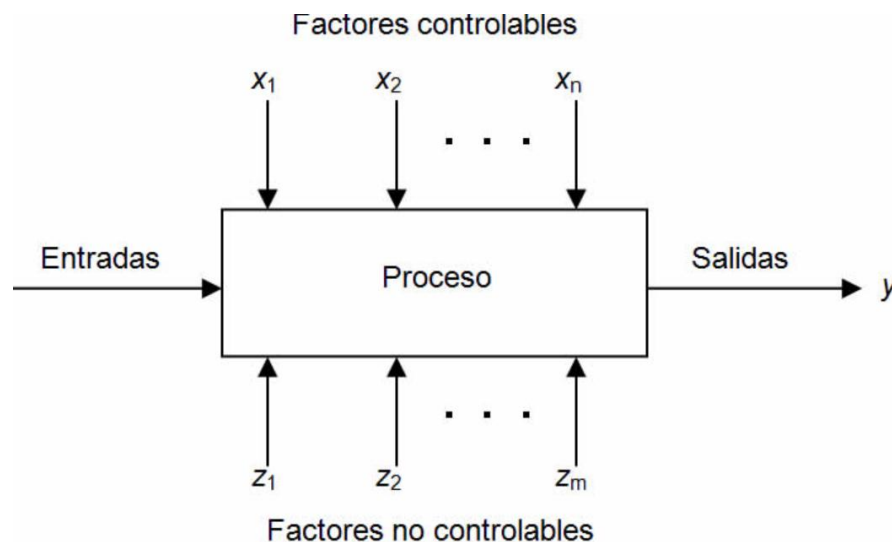


Ilustración 6. Modelo General de un Proceso o Sistema

Fuente. (Montgomery, 2001)

En resumen, algunos de los problemas típicos que pueden resolverse con un diseño experimental son los siguientes:

- Comparar a dos o más materiales con el fin de elegir el que mejor cumple los requerimientos.
- Comparar varios instrumentos de medición para verificar si trabajan con la misma precisión y exactitud.



- Determinar los factores (las x vitales) de un proceso que tienen impacto sobre una o más características del producto final.
- Encontrar las condiciones de operación (temperatura, velocidad, humedad, por ejemplo) donde se reduzcan los defectos o se logre un mejor desempeño del proceso.
- Reducir el tiempo de ciclo del proceso. Hacer el proceso insensible o robusto a oscilaciones de variables ambientales.
- Apoyar el diseño o rediseño de nuevos productos o procesos. Ayudar a conocer y caracterizar nuevos materiales.

2.9.1. Etapas de un diseño experimental

Un aspecto importante del diseño experimental es decidir que pruebas o tratamientos se van a experimentar y cuantas repeticiones se requieren, de manera que se obtengan la máxima información al mínimo costo posible. El arreglo formado por los diferentes tratamientos a llevarse a cabo se la conoce como la matriz del diseño (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Las etapas del diseño de experimentos son las siguientes:

1. Planeación y realización de experimentos
2. Análisis
3. Interpretación
4. Conclusiones finales

2.9.1.1. Planeación y realización de experimentos

Para el éxito de un diseño experimental es necesario seguir rigurosamente ciertas etapas, siendo la más importante la planeación por lo que es necesario darse el tiempo adecuado para alcanzar el objetivo del estudio, dentro de la planeación las actividades que se deben seguir son las siguientes:

1. **Entender y delimitar el problema u objeto de estudio.** Consiste básicamente en hacer investigaciones preliminares que conduzcan a entender y delimitar el problema, de tal forma que sea conciso que se va a estudiar, por qué es importante y, si es un problema, cuál es la magnitud del mismo (Gutiérrez & De la Vara, 2008).



2. **Elegir la(s) variable(s) de respuesta que será medida en cada punto del diseño y verificar que se mide de manera confiable.** La variable de salida debe ser elegida de tal forma que refleje de mejor forma el problema o que caracterice el objeto de estudio (Gutiérrez & De la Vara, 2008).
3. **Determinar cuáles factores deben estudiarse o investigarse, de acuerdo a la supuesta influencia que tienen sobre la respuesta.** Inicialmente no es necesario que el experimentador sepa a priori cuáles factores influyen, puesto que precisamente para eso es el experimento, pero sí de que utilice toda la información disponible para incluir aquellos que se considera que tienen un mayor efecto (Gutiérrez & De la Vara, 2008).
4. **Seleccionar los niveles de cada factor, así como el diseño experimental adecuado a los factores que se tienen y al objetivo del experimento.** En este apartado será necesario también definir cuántas repeticiones se harán para cada tratamiento, tomando en cuenta el tiempo, el costo y la precisión deseada (Gutiérrez & De la Vara, 2008).
5. **Planear y organizar el trabajo experimental.** En función del diseño seleccionado, se debe organizar y planear a detalle la labor experimental, por ejemplo, las personas que van a intervenir, la forma operativa en que se harán las cosas, etc. (Gutiérrez & De la Vara, 2008).
6. **Realizar el experimento**

2.9.1.2. Análisis

Para esta etapa, se debe recurrir a métodos estadísticos inferenciales para ver si las diferencias o efectos muestrales (experimentales) son lo suficientemente grandes para que garanticen diferencias poblacionales (o a nivel proceso). La técnica estadística central en el análisis de los experimentos es el llamado análisis de varianza ANOVA (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

2.9.1.3. Interpretación

Aquí con el respaldo del análisis estadístico formal, se debe analizar con detalle lo que ha pasado en el experimento, desde contrastar las conjeturas iniciales con los resultados del experimento, hasta observar los nuevos aprendizajes que sobre el proceso se lograron, verificar supuestos y elegir el tratamiento ganador, siempre con apoyo de las pruebas estadísticas (Gutiérrez & De la Vara, 2008)



2.9.1.4. Conclusiones

Para terminar el estudio experimental se recomienda decidir qué medidas implementar para generalizar el resultado del estudio y para garantizar que las mejoras se mantengan (Gutiérrez & De la Vara, 2008).



CAPÍTULO 3

3. Metodología

En el presente estudio se busca degradar el cianuro contenido en una muestra de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica, aplicando peróxido de hidrógeno al 50% como agente oxidante. El efluente de estudio presenta una concentración inicial de 38,52 mg/l en cianuro libre y 97 mg/l en cianuro total. Concentraciones que fueron determinadas en el LABORATORIO DE SANEAMIENTO DE CUENCA en el caso de cianuro libre y en el Laboratorio ITHALAB en el caso de cianuro total. Como complemento importante para el estudio se realiza la determinación de la concentración de metales pesados presentes en la muestra problema, el mismo que se ejecuta en el Laboratorio de Análisis Químico de Agua y Suelo de la Universidad de Cuenca.

El estudio empieza con un diseño experimental 2^3 con la finalidad de encontrar el proceso óptimo de degradación de cianuro libre en la muestra problema. Las variables a manipular en este estudio son: Dosificación de Peróxido de hidrógeno al 50%, tiempo de retención y agitación, para lo cual se le asignó dos niveles de manipulación a cada variable las cuales se describen a continuación: Relación oxidante/cianuro (2:1; 5:1) $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{g CN}^-$, tiempo de retención (2; 4) horas y agitación (150 y 200) rpm.

Los experimentos se llevan a cabo de acuerdo a las posibles combinaciones de la matriz de diseño experimental (ver tabla 7). La variable dependiente que se consideró inicialmente es la concentración de cianuro libre posterior al tratamiento. Los experimentos fueron realizados por triplicado y la determinación analítica se realizó por el método volumétrico utilizando Nitrato de Plata. La cuantificación de cianuro libre se realiza in situ (Laboratorio de análisis ambiental) finalizado el tratamiento.

El estudio estadístico de los resultados se lo realiza mediante un estudio de varianza (ANOVA) haciendo uso del programa MINITAB versión 2018. Las condiciones óptimas para la degradación de cianuro libre, son empleadas para atacar el cianuro total contenido en la muestra problema. Finalmente, la muestra es enviada a un laboratorio privado para determinar la concentración de cianuro total posterior al tratamiento.

3.1. Toma de muestra

La empresa metalúrgica se dedica a la recuperación de metales preciosos como oro y plata, proceso que es llevado a cabo en la ciudad de Cuenca. El proceso básicamente consiste en lo siguiente: De la cantera viene carbón activado cargado del material valioso, el mismo que una vez ingresado a la planta, se somete a un proceso de desorción, y finalmente a un proceso de refinación, siendo el proceso de desorción en el cuál se enfoca el presente estudio y por lo tanto de donde se toma la muestra.

El proceso de desorción es llevado a cabo por lotes, para lo cual se utiliza 3 m³ de solución eluyente el mismo que es llenado en el tanque de almacenamiento (TSE). La solución de elución se calienta previamente para extraer el oro, la plata y otros metales contenidos en el carbón activado que se encuentran en la columna de desorción, para finalmente ser recuperados por electrodeposición. La solución recircula durante seis etapas como máximo y cuatro como mínimo. Para los ensayos de análisis y degradación de cianuro las muestras son tomadas del tanque de almacenamiento de la solución de elución (TSE) finalizada la cuarta etapa.

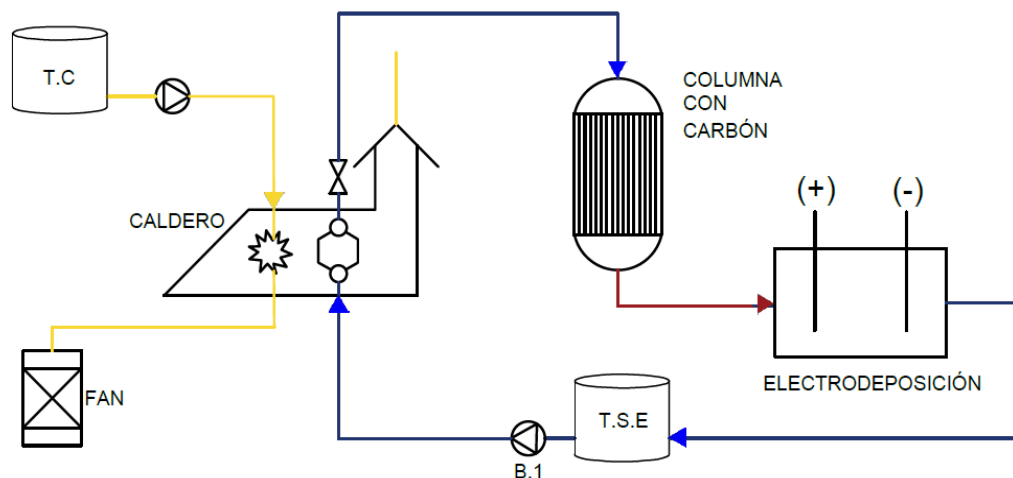


Ilustración 7. Diagrama de flujo del proceso de desorción en la planta metalúrgica

Fuente: Autores

Línea azul: Solución de elución pobre en material valioso

Línea roja: Solución de elución rica en material valioso

TSE: Tanque de almacenamiento de la solución de elución

TC: Tanque de combustible



Tanto para el análisis como para los ensayos de degradación, la muestra tomada es puntual y sigue la técnica de muestreo mencionada en la NTE INEN 2176, 2013, y los procedimientos detallados en la NTE INEN, 2169:2013 para el manejo y conservación de las muestras. Los recipientes del muestreo son botellas de vidrio ámbar y son conservadas a 4°C.



Ilustración 8. Kit para la conservación de la muestra

Fuente: Autores



Ilustración 9. Planta de desorción. Empresa metalúrgica.

Fuente: Autores



Ilustración 10. Punto de muestreo

Fuente: Autores



3.2. Cálculos de concentración de peróxido de hidrógeno

De acuerdo a Botz, 2001, teóricamente se requieren 1,31 gramos de Peróxido de Hidrogeno por gramo de Cianuro Oxidado, pero regularmente en la práctica se usan de 2 a 8 gramos de Peróxido por gramo de Cianuro oxidado.

$$\text{Conc. inicial de } CN^- \left(\frac{mg}{L} \right) \times \text{Relación} \left(\frac{mgH_2O_2}{mgCN^-} \right) = \text{Cantidad de Peróxido} \left(\frac{mgH_2O_2}{L} \right)$$

El Peróxido utilizado en el tratamiento comúnmente tiene una concentración del 50%, por esta razón los cálculos se realizaron considerando las propiedades del mismo:

$$\text{Cantidad de Peróxido} \left(\frac{mgH_2O_2}{L} \right) \times 2 = mg \text{ de } H_2O_2 \text{ al } 50\%$$

3.3. Degradación de cianuro libre

Para la degradación de cianuro libre en la muestra de agua residual, se somete a tratamiento químico con peróxido de hidrógeno al 50%. Se utiliza un equipo de jarras y se aplica un diseño factorial 2^3 el cual indica que se deben realizar 8 experimentos, esto para determinar las condiciones óptimas de remoción de cianuro. La matriz de diseño factorial que determina la distribución de los experimentos se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5. Matriz diseño factorial

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Fuente: Los Autores



A continuación, se muestra los límites seguidos y las combinaciones de condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos usando las tres variables de estudio.

Tabla 6. Variables y límites del diseño factorial

Variable	Límite Mínimo (-1)	Límite máximo (1)
X₁: Relación Peróxido/Cianuro	2:1	5:1
X₂:Tiempo de retención	2 horas	4 horas
X₃:Agitación	150 rpm	200 rpm

Fuente: Los Autores

Tabla 7. Matriz de diseño experimental para la degradación de cianuro libre

Número de ensayo	Relación peróxido/cianuro	Tiempo retención (horas)	Agitación (rpm)
1	2:1	2	150
2	5:1	2	150
3	2:1	4	150
4	5:1	4	150
5	2:1	2	200
6	5:1	2	200
7	2:1	4	200
8	5:1	4	200

Fuente: Los Autores

Tabla 8. Materiales, equipos y reactivos para degradación de cianuro libre

Materiales	Equipos	Reactivos
Vasos de precipitación 1000 ml	Equipo de jarras	Peróxido de hidrógeno 50%
Pipeta volumétrica de 1ml		

Fuente: Los Autores

Procedimiento

1. Medir 500 ml de la muestra problema en 4 vasos de precipitación de 1000 ml.
2. Adicionar la dosis de oxidante en cada vaso de precipitación de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 9. Degradación de Cianuro libre

# Vaso	Relación peróxido/ CN^-
1	2:1
2	2:1
3	5:1
4	5:1

Fuente: Los Autores

3. Llevar las muestras al equipo de jarras, ajustar la velocidad de agitación a 150 rpm.
4. Temporizar la reacción para un lapso de dos horas los vasos número 1 y 3 y para cuatro horas los vasos restantes (2 y 4).
5. Repetir los tres pasos anteriores, pero para una velocidad de agitación de 200 rpm.
6. Determinar la concentración final de cianuro libre, en todos los ensayos por volumetría.



Ilustración 11. Pruebas de jarra para la degradación de cianuro libre.

Fuente: Autores



3.4. Determinación del cianuro libre por volumetría

Para la determinación de cianuro libre en las aguas residuales sometidas a tratamiento, se emplea el método estándar SM-4500-CN-D, aplicable en concentraciones superiores a 1 mg/l de cianuro. La técnica se basa en la reacción de nitrato de plata con el ion cianuro en solución alcalina para formar el siguiente complejo soluble $Ag(CN)_2^-$, según la siguiente reacción (Nava, Elorza, Uribe, & Pérez, 2007):



Ecuación 12. Reacción de nitrato de plata con el ion cianuro.

Cuando no queda más cianuro en solución el exceso de plata precipita como AgCN, o reacciona con el indicador generalmente IK. En ambos casos, el punto final de la titulación lo proporciona la aparición de turbidez permanente, blanca o amarillo opalescente.

Para realizar los cálculos, se establece que un ml de la solución de nitrato de plata equivale a 20 mg/l de cianuro cuando se toma una alícuota de 10 ml de la muestra problema (Nava et al., 2007).

$$\text{Concentración de cianuro (mg/l)} = (A - B) * 20$$

- A = ml de nitrato de plata empleados en titular 10 ml de la muestra problema
- B = ml de nitrato de plata empleados en titular 10 ml de agua.

Tabla 10. Materiales y reactivos para la determinación de cianuro libre por volumetría

Materiales	Reactivos
Vasos de precipitación 50 ml	Yoduro de potasio 5%
Bureta	Solución de Nitrato de plata 0.1 N
Pipeta volumétrica de 10 ml	Agua destilada
Soporte de bureta	
Agitador	

Fuente: Los Autores



Procedimiento

1. Las muestras que se van a medir deben estar en el rango alcalino
2. Verter con una pipeta volumétrica 10 ml de la muestra problema en un vaso de precipitación de 50 ml y adicionar tres gotas del indicador yoduro de potasio
3. Titular con la solución estándar de nitrato de plata hasta que se produzca el cambio de transparente incoloro a amarillo claro si se usa yoduro de potasio. Si no se utiliza ningún indicador, la solución se volverá ligeramente turbia.
4. Registrar el volumen de la solución utilizada
5. Repetir el análisis en blanco (usando agua destilada como muestra)
6. Realizar los cálculos.



Ilustración 12. Ensayo de determinación de cianuro libre

Fuente: Autores

3.5. Degradación de cianuro total

Para la degradación de cianuro total se emplea un tratamiento que se basa en las mejores condiciones óptimas de degradación de cianuro libre, obtenida por un análisis estadístico del diseño experimental para este estudio.

Tabla 11. Materiales, equipos y reactivos para la degradación de cianuro total

Materiales	Equipos	Reactivos
Vasos de precipitación 1000 ml	Equipo de jarras	Peróxido de hidrógeno 50%
Pipeta volumétrica de 1ml		

Fuente: Los Autores



Procedimiento

1. Medir 500 ml de la muestra problema en un vaso de precipitación de 1000 ml.
2. Adicionar la dosis de oxidante con la relación óptima en el vaso contenida la muestra
3. Llevar la muestra al equipo de jarras, ajustar el tiempo y velocidad de agitación óptimo.
4. Finalizado el tratamiento, conservar la muestra a $T=4^{\circ}\text{C}$ y trasladarlo al laboratorio para la cuantificación de cianuro total.

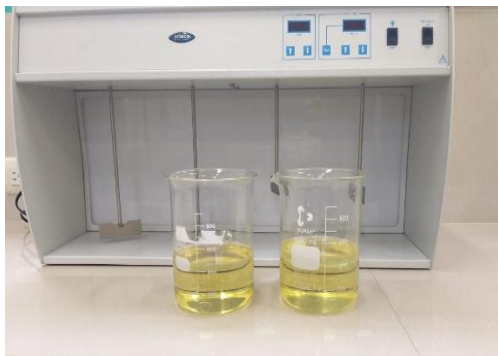


Ilustración 13. Degradación de cianuro total previo al tratamiento.

Fuente: Autores



Ilustración 14. Degradación de cianuro total posterior al tratamiento

Fuente: Autores



3.6. Diagrama general para los ensayos de tratabilidad de cianuro en la empresa metalúrgica.

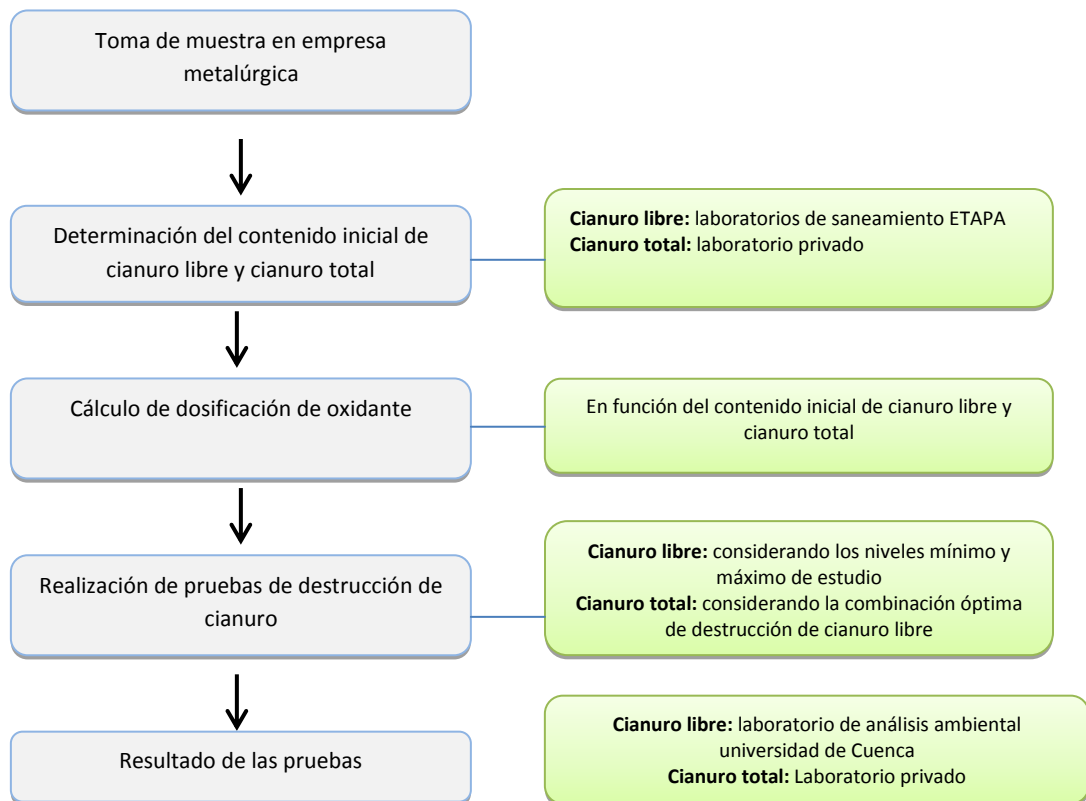


Ilustración 15. Diagrama de bloques general del procedimiento de depuración de cianuro

Fuente: Los Autores



CAPÍTULO 4

4. Resultados y discusión

4.1. Resultados de caracterización. Parámetros generales

Tabla 12. Resultados de caracterización de parámetros generales del efluente residual de la empresa metalúrgica

Parámetro	Valor promedio	Límite máximo permisible	Unidades
pH	12,7	5-9	unidades
Sólidos disueltos totales	78,7	NA	g/l
Sólidos suspendidos	0,002	220	mg/l
Sólido totales	78700	1600	mg/l
Cianuro libre	38,52	NA	mg/l
Cianuro total	97	1	mg/l

Fuente: Los Autores

La tabla 11 presenta los resultados de caracterización de parámetros generales del efluente residual previo al tratamiento de cianuro. Se evidencia que la concentración de cianuro total en la muestra sobrepasa el criterio de calidad aceptado por la normativa ecuatoriana para descargas al alcantarillado público, cuyo límite permisible es de 1 mg/l. En cuanto a los sólidos sedimentables y sólidos suspendidos sus valores cumplen con la normativa, sin embargo en el caso de los sólidos disueltos totales su valor no cumple la normativa ecuatoriana, cuyo límite permisible es de 1600 mg/l. Finalmente el potencial de hidrógeno de la muestra presenta una elevada alcalinidad, valor que no cumple la normativa de calidad ambiental cuyo rango permisible es de 5-9, sin embargo el valor actual de pH será beneficioso para el estudio de tratabilidad puesto que los ensayos deben realizarse en condiciones alcalinas.



4.2. Resultados de caracterización. Metales pesados

Tabla 13. Resultados de caracterización de metales pesados del efluente residual de la empresa metalúrgica

Parámetro	Valor	Límite máximo permisible	Unidades
Arsénico*	228,70	0,1	mg/l
Aluminio ⁺	0,177	5,0	mg/l
Bario ⁺	0,20	5,0	mg/l
Cobre*	2,21	1,0	mg/l
Hierro*	90,50	25,0	mg/l
Plomo ⁺	0,03	0,5	mg/l
Oro	63,89	NA	mg/l
Paladio	0,66	NA	mg/l
Platino	0,22	NA	mg/l
Calcio	0,72	NA	mg/l
Plata*	0,58	0,5	mg/l
Níquel*	34,62	2,0	mg/l
Cadmio ⁺	<0,00005	0,02	mg/l
Manganeso ⁺	0,01	10,0	mg/l
Selenio*	6,97	0,5	mg/l
Zinc ⁺	0,28	10,0	mg/l

Fuente: Los Autores

La tabla 12 presenta los resultados de caracterización de metales pesados cuya interpretación se resume de la siguiente manera:

- Elementos marcados por un (*): No cumplen con la normativa ecuatoriana para descargas al alcantarillado público
- Elementos marcados por un (+): Cumplen con la normativa ecuatoriana para descargas al alcantarillado público
- NA: No existe límite máximo permisible especificado.



4.3. Resumen del modelo factorial

Establecidas la matriz del diseño y el vector de respuestas se propone la matriz modelo que se construye adicionando a todas las posibles combinaciones de las variables de entrada los valores de la variable respuesta.

Tabla 14. Matriz del modelo

Nº	Relación peróxido/ CN^-	Tiempo de retención (horas)	Agitación (rpm)	$[CN^-]$ (ppm) Ensayo 1	$[CN^-]$ (ppm) Ensayo 2	$[CN^-]$ (ppm) Ensayo 3
1	2:1	2	150	29,3	28,2	27,7
2	5:1	2	150	11,3	10,7	11,9
3	2:1	4	150	15,1	16,9	16,4
4	5:1	4	150	3,9	5,2	5,2
5	2:1	2	200	25,7	24,7	24,4
6	5:1	2	200	7,8	7,8	7,6
7	2:1	4	200	13,5	14,4	14,6
8	5:1	4	200	2,4	3,2	4,3

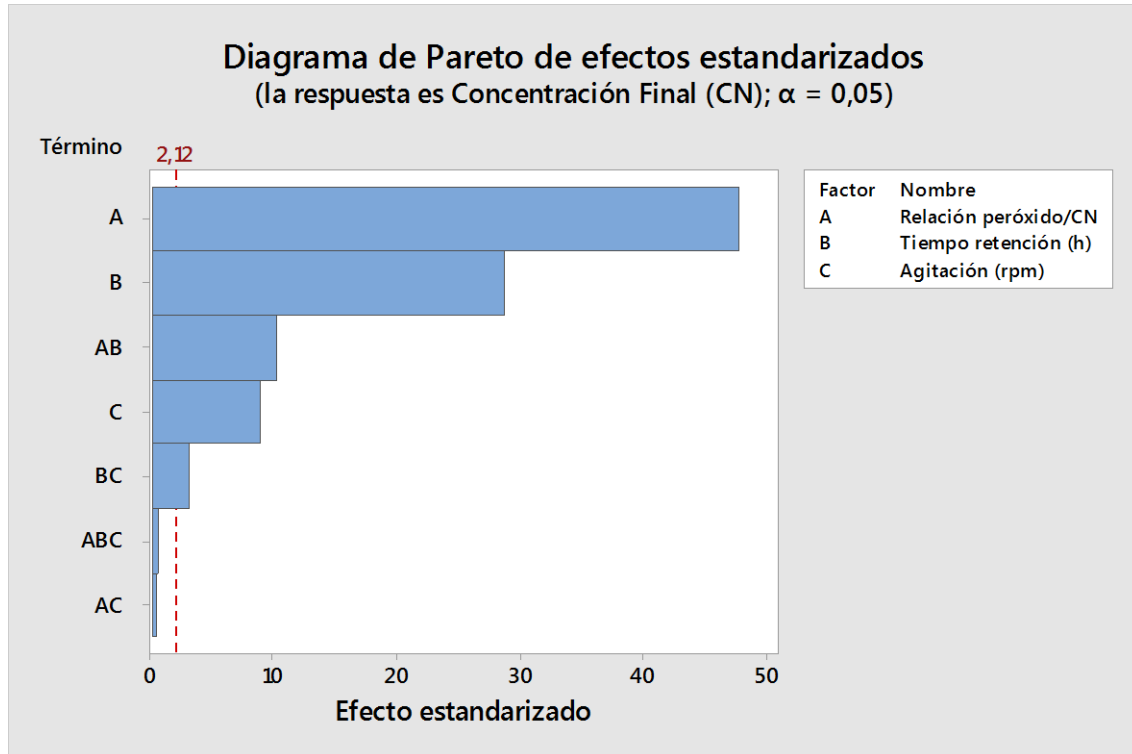
Fuente: Los Autores

En la tabla 13 se presenta la matriz del modelo, en el cual se reflejan los valores de concentración de cianuro libre posterior al tratamiento frente a todas las posibles combinaciones planteadas en el diseño experimental.

Se calcula en MINITAB los coeficientes, efectos e interacciones de cada variable independiente, el cual nos indica el comportamiento de las mismas frente a la variable respuesta.

4.3.1. Efectos e interacciones principales

Para determinar la importancia de los efectos e interacciones se analiza el diagrama de Pareto donde la respuesta objetivo es la concentración final de cianuro.



Gráfica 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

Fuente: Los Autores

Como análisis del mismo se extrae la siguiente interpretación:

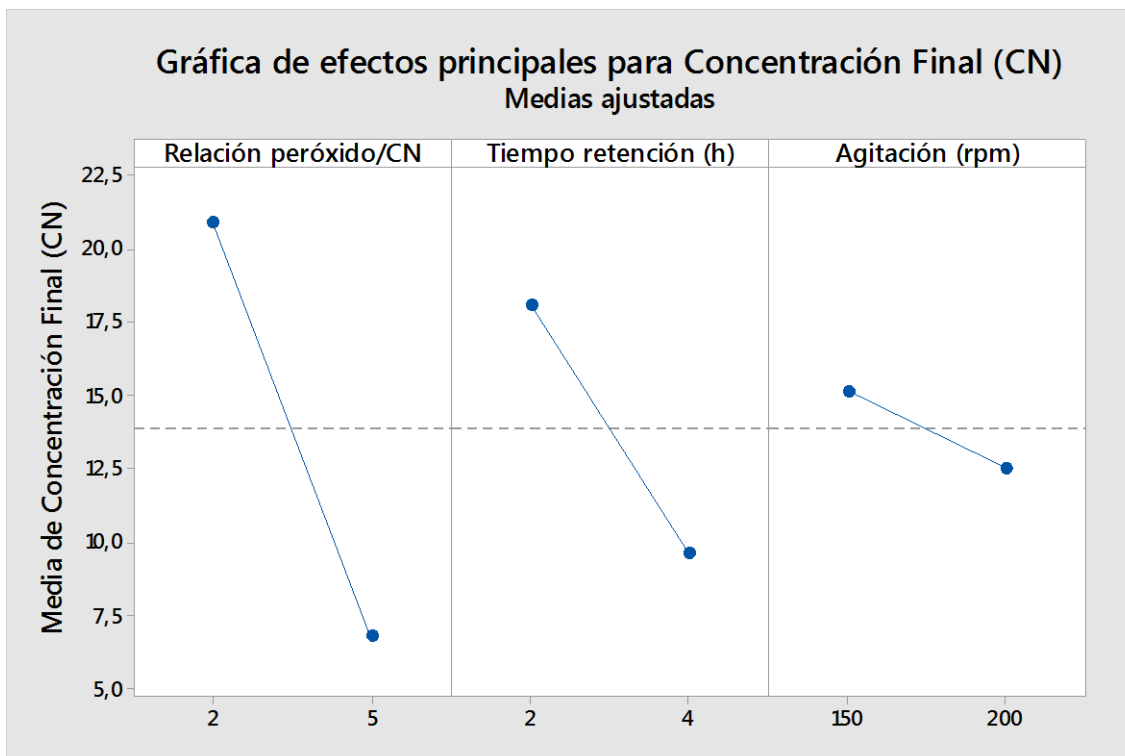
Las barras que cruzan la línea de referencia son estadísticamente significativas, por lo que se deduce que los factores y las interacciones de mayor importancia para este estudio son: el factor de relación peróxido/CN como el más predominante, seguido del efecto que tiene el tiempo de retención.

Con una menor influencia se cita a la interacción entre las dos variables de relación de peróxido/CN y tiempo de retención conjuntamente. En cuanto a la velocidad de agitación, aunque es un efecto significativo se observa que su influencia es menor a los dos factores anteriores escogidos para el estudio, por lo tanto, se puede afirmar que al menos para este estudio la velocidad de agitación contribuye, pero en menor medida a la degradación del ion cianuro.



Puesto que el diagrama de Pareto puede determinar cuáles efectos son importantes no puede determinar cómo los efectos aumentan o disminuyen la variable de respuesta, para tal se usa gráficas de efectos e interacciones principales para examinar la magnitud y dirección de los efectos.

4.3.2. Gráfica de efectos principales



Gráfica 2. Gráfica de efectos principales para Concentración Final Cianuro

Fuente: Los Autores

Como análisis de la gráfica de efectos principales se extrae la siguiente interpretación:

La dosificación de peróxido de hidrógeno actúa de forma antagónica con respecto a la variable respuesta, es decir a medida que aumenta su valor, disminuye la variable de salida. Esto puede deberse a que una mayor presencia del agente oxidante en la solución da como resultado una mayor formación de un superóxido, (NaO_2) que es efectivo en la desintoxicación del ion cianuro, debido a la característica alcalina de la muestra.

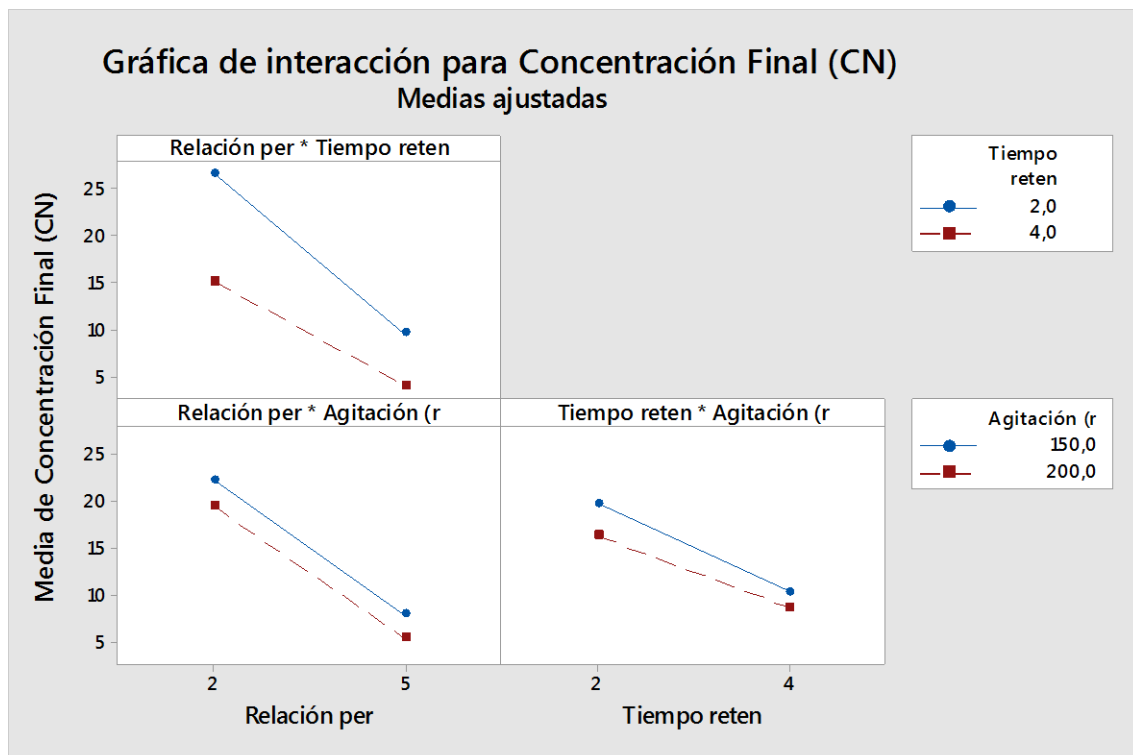
Con respecto al antagonismo del tiempo de retención sobre la variable de respuesta podemos deducir por simple lógica que al incrementar dicha variable hay un mayor tiempo



de contacto del oxidante con el contaminante, produciendo una reducción significativa en la concentración de cianuro. Por otra parte, el tiempo empleado para degradar cianuro en nuestro caso de estudio, no concuerda con el de Ascuña et al., 2018 utilizando la misma técnica. Esto puede deberse a la concentración de cobre disuelto ya que este actúa como un catalizador. Como se presentó anteriormente, el efluente cianurado en estudio tiene 2.20 (mg/l) de cobre disuelto.

Al hablar de velocidad de agitación notamos que su comportamiento también es antagónico sobre la variable de respuesta, aunque no muy marcada, esto indica que la oxidación de cianuro con una tendencia a una mayor velocidad de agitación supone una pequeña mejora en el rendimiento.

4.3.3. Gráfica de interacciones



Gráfica 3. Gráfica de interacciones para concentración final de cianuro

Fuente: Los Autores

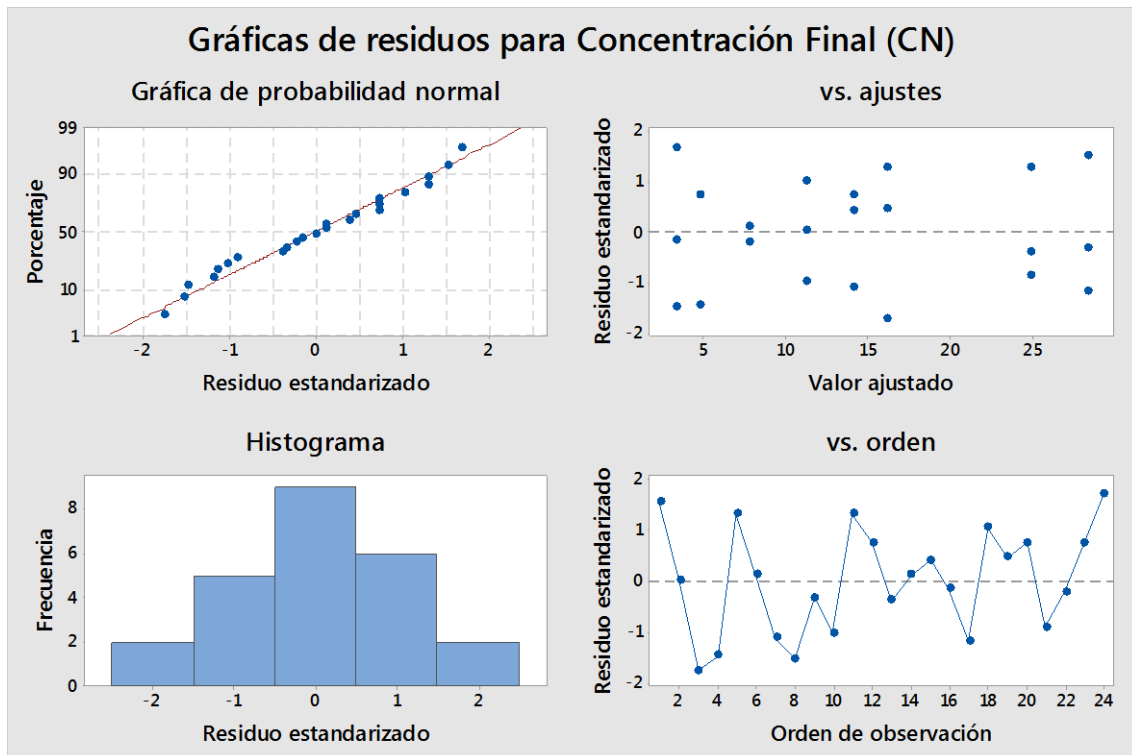
Las interacciones dobles (relación peróxido/CN; tiempo de retención), (relación peróxido/CN; agitación) y (Tiempo de retención; agitación) son todas antagónicas, lo cual indica que al aumentar las dos variables simultáneamente la respuesta disminuye. Este



antagonismo se explica por el efecto favorable de cada uno de los factores individualmente en la oxidación de cianuro, puesto que al aumentar el valor de cada uno de los mismos se reduce considerablemente el cianuro inicial. Sin embargo, hay que acotar que como se ve en la gráfica las interacciones que participa el factor agitación, no se nota una marcada mejora en la disminución de cianuro corroborando así que la velocidad de agitación no participa en un rol muy importante en este estudio.

4.3.4. Gráfica de residuos estandarizados

Para verificar que el modelo de regresión puede producir estimaciones de coeficientes sin sesgo se analiza una gráfica de residuos estandarizados para examinar si se cumplen los supuestos de mínimos cuadrados. Es decir, si el modelo tiene homocedasticidad, normalidad e independencia.



Gráfica 4. Gráfica de residuos para Concentración final de Cianuro

Fuente: Los Autores

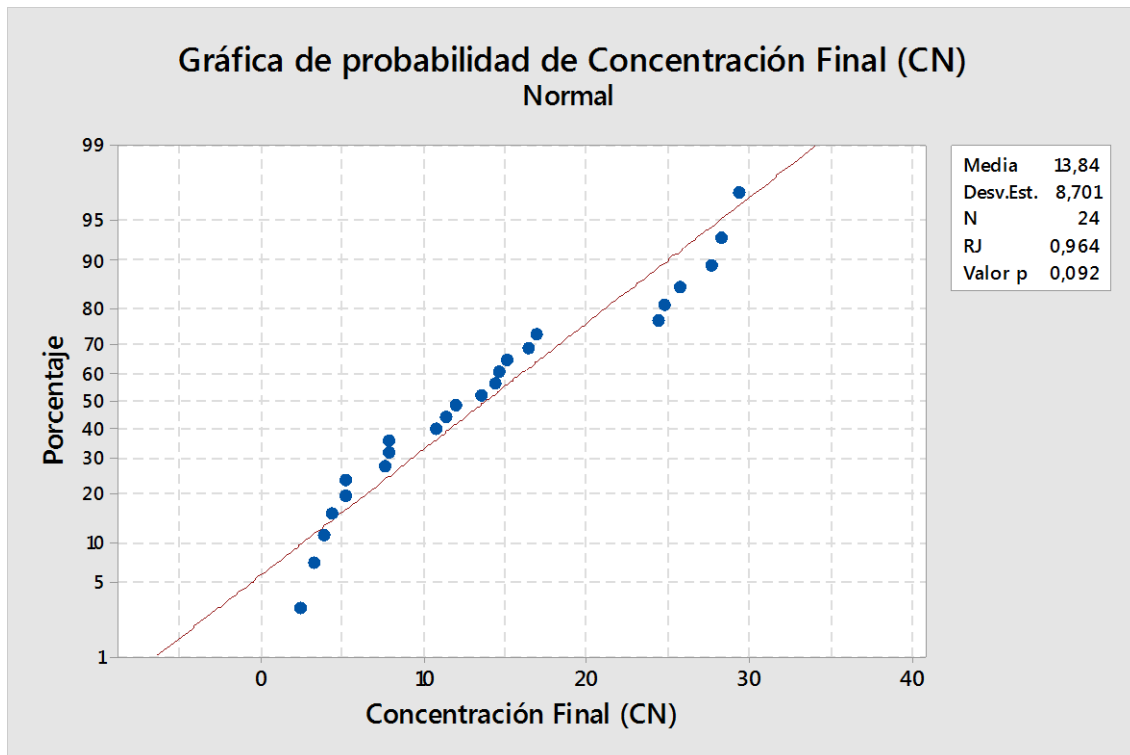
Para verificar la existencia de normalidad en el modelo se analiza el histograma de la gráfica de residuos estandarizados, en el cual como se puede evidenciar no presenta una tendencia de los datos hacia un extremo que demuestre asimetría o una barra alejada de



las otras que indique un valor atípico, razón por la cual se puede afirmar que el modelo cumple con normalidad.

Sin embargo, puesto que la apariencia de un histograma depende del número de intervalos que se usen para agrupar los datos se usa la gráfica de probabilidad normal para corroborar la normalidad del modelo. Para ello dejamos claro que un modelo no cumple con normalidad cuando los residuos de la gráfica de probabilidad normal son mayores que 2 y menores que -2 (Gutiérrez & De la Vara, 2008). Como se puede observar en la gráfica de probabilidad normal se cumple con los supuestos de normalidad.

Una tercera prueba para corroborar la normalidad de los datos se realiza en el software minitab utilizando el método de Ryan- Joiner (similar a Shapiro-Wilk), del cual se extrae la siguiente gráfica:



Gráfica 5. Prueba de normalidad utilizando el método de Ryan-Joiner

Fuente: Los Autores

La prueba de normalidad de Ryan-Joiner nos indica que probablemente los valores tienen una distribución normal debido a que como se puede observar en la gráfica 5, el



coeficiente de correlación de Ryan- Joiner; RJ se aproxima a 1 (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Otra manera práctica de verificar la prueba de normalidad de los datos es a partir del valor P, la regla práctica es que si dicho valor es mayor al valor de significancia $\alpha=0,05$ se acepta que los datos siguen una distribución normal (Gutiérrez & De la Vara, 2008). En la gráfica 5 se observa que el valor p es mayor al valor de significancia $\alpha=0,05$, para un nivel de confianza del 95% corroborando una vez más que se acepta la hipótesis nula de que los datos provienen de una distribución normal.

En la gráfica 4, específicamente en la subgráfica que relaciona los residuos estandarizados vs ajustes, se observa que los residuos están distribuidos aleatoriamente debido a que la mayoría de ellos presenta un patrón de distribución no detectable en ambos lados de cero, razón por la cual se comprueba que el modelo cumple con homocedasticidad (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Con respecto a la independencia de los residuos se analiza la gráfica de orden vs residuos, de igual manera no hay un patrón o tendencia detectable sobre la línea central de los residuos, razón por la cual se demuestra la premisa de que los residuos son independientes unos de otros, es decir no comparten información.

4.3.5. Ecuación de regresión y el Porcentaje de variación (R² ajustado):

$$[CN^-] = 69,39 - 6,91X - 9,69Y - 0,0900Z + 0,656XY - 0,0047XZ + 0,0110YZ + 0,00200XYZ$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 99,31\%$$

Fuente: Los Autores

La ecuación anterior indica el comportamiento de la respuesta frente a la variable independiente en estudio. Se observa que las variables X, Y, Z (Relación oxidante/CN; tiempo y velocidad de agitación) a nivel de efectos principales tienen un comportamiento antagónico, es decir a medida a que sus valores aumentan disminuye la variable de salida.



4.4. Optimización del modelo

Para optimizar las variables, se utiliza la ecuación de regresión del modelo, para lo cual se toma como referencia las mejores condiciones experimentales como punto de partida, que corresponden al experimento número ocho y se buscará un punto de mayor reducción del cianuro

Tabla 15. Condiciones experimentales obtenidas por optimización de modelo, para el nuevo tratamiento.

Relación peróxido/ CN^-	Tiempo de retención (horas)	Agitación (rpm)	$[CN^-]$ (ppm) (objetivo teórico)
6:1	4	175	0

Fuente: Los Autores

Queda de esta manera definida las condiciones para la realización de un nuevo experimento. Para la variable relación peróxido cianuro se utiliza una relación 6:1, para la variable tiempo de retención en 240 minutos y en cuanto a la variable agitación al ser una variable poco ponderante se decide trabajar a 175 rpm.

Queda así establecido que las mejores condiciones para degradar cianuro son las siguientes:

- Relación peróxido/ CN^- : 6:1
- Agitación: 175 rpm
- Tiempo de retención: 4 horas

4.5. Resultado de degradación de cianuro total

Una vez fijada las condiciones óptimas de degradación de cianuro libre se procede según este protocolo a realizar un nuevo experimento, pero esta vez para degradar cianuro total. Para este experimento se ha obtenido la respuesta que se presenta a continuación:

Tabla 16. Resultado final de degradación de cianuro total.

$[CN^-]$ Total inicial (ppm)	$[CN^-]$ Total Final (ppm) (Real)	Rendimiento
97	0,26	99,7%

Fuente: Los Autores

4.6. Diseño del proceso de tratamiento en planta

El proceso de diseño se dirige con el objetivo específico de reducir la concentración de cianuro por debajo de la normativa ambiental ecuatoriana aplicable. El sistema de tratamiento se propone tomando en cuenta aspectos como:

- Aprovechamiento del espacio y la infraestructura existentes
- Requerimientos mínimos de operación y mantenimiento
- Control de olores e interferencia con otros procesos industriales de la planta

4.6.1. Diseño conceptual

El resumen del proceso de funcionamiento para la degradación de cianuro se presenta en el siguiente diagrama de flujo:

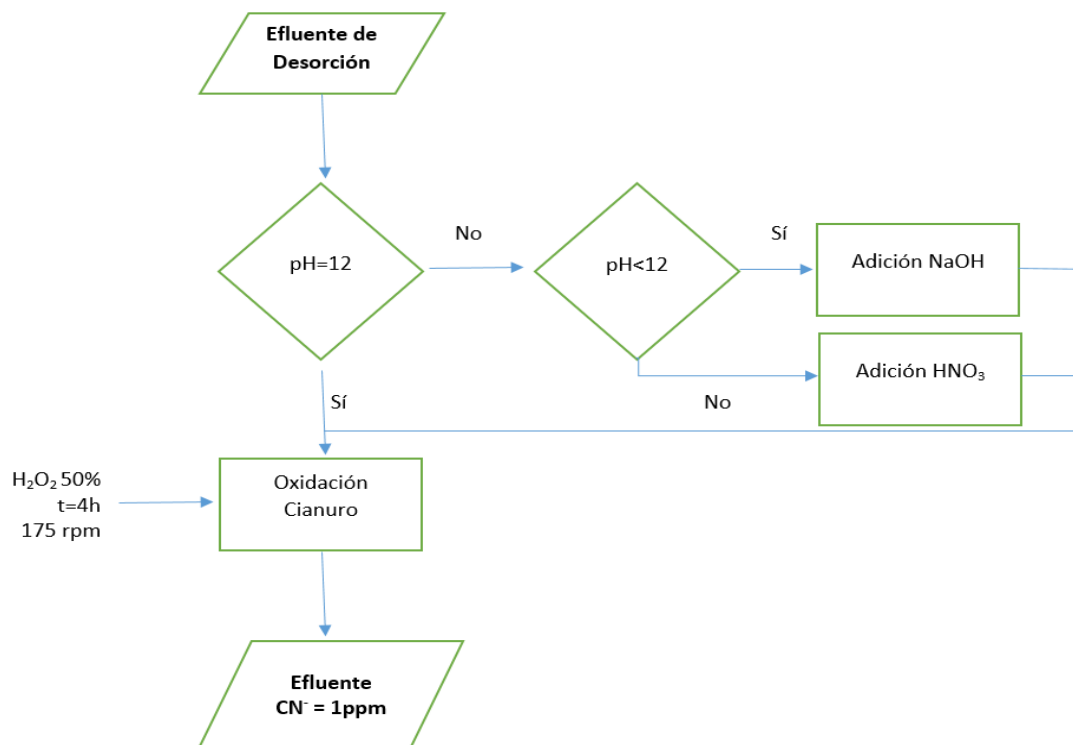


Ilustración 16 Diagrama de Flujo Oxidación Cianuro

Fuente: Los Autores



El cianuro que se encuentra en la solución de desorción se oxida mediante peróxido de hidrógeno, utilizando el método Perso. Este proceso convierte el cianuro a cianato según la reacción (Ecuación 11).

Inicialmente al efluente a tratar se determina el pH de salida del proceso de desorción y se ajusta el mismo de ser necesario a $\text{pH}=12$ con ácido nítrico o sosa cáustica dependiendo de su condición. Seguidamente se adiciona el peróxido de hidrógeno al 50% y se agita a una velocidad de 175 rpm. Finalmente, al cabo de cuatro horas la solución de desorción presenta un contenido de cianuro total que cumple la normativa ambiental ecuatoriana.

Se recomienda que el proceso de tratamiento sea automatizado para evitar fallas humanas, sin embargo, el proceso puede ser totalmente manual.

4.6.2. Proceso de tratamiento en la planta

El proceso se realiza por lotes ya que la solución de desorción tarda cerca de tres meses en saturarse.

A continuación, se describe el proceso, su función dentro del sistema de tratamiento, una memoria de cálculo con los valores de los parámetros más relevantes usados, sus limitaciones, operación y mantenimiento.

Oxidación de cianuro

Para asegurar un buen rendimiento en la oxidación de cianuro es necesario que se lo realice en condiciones de $\text{pH}=12$. De esta forma este proceso se lo realiza dentro de un tanque cilíndrico vertical de polietileno de alta densidad (HDPE) de 5 m^3 de volumen (ver ilustración 17). Un volumen de 3 m^3 de la solución contaminada con cianuro ingresa al tanque por gravedad al trasvasarse desde el tanque de almacenamiento de efluente residual usado para el proceso de desorción. El agua dentro del tanque es homogenizada por un agitador automático de paletas, por un periodo de 5 minutos previo a la oxidación de cianuro.

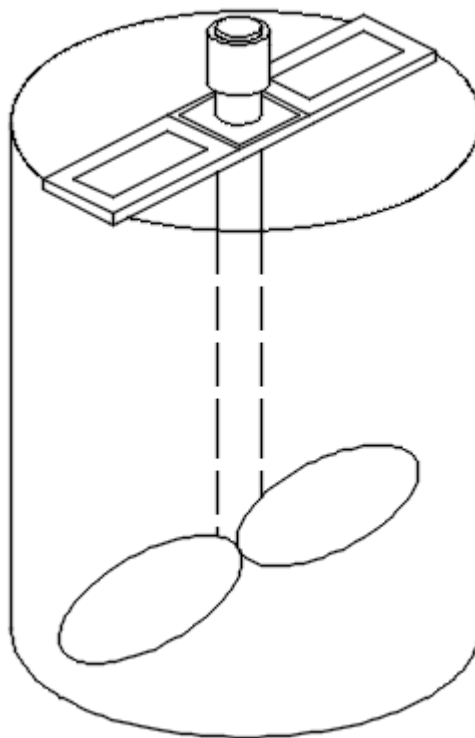


Ilustración 17. Tanque cilíndrico vertical (HDPE), para tratamiento de agua

Aproximadamente 1,3 litros de peróxido de hidrógeno al 50% es adicionado a la solución. Este volumen es obtenido a partir de la concentración inicial de cianuro total determinada en el ensayo de tratabilidad para obtener una reducción del cianuro del 99,7%.

La adición del oxidante se lo puede realizar mediante una bomba dosificadora o manualmente por un operador capacitado. La solución de peróxido de hidrógeno al 50% se encuentra almacenada en un tanque de HDPE. El agitador se mantiene activo durante el periodo de dosificación y por un tiempo adicional de 4 horas permitiendo la transformación de cianuro a cianato.

Usando este sistema se obtiene una reducción del cianuro del 99,7% cumpliendo con la norma ambiental ecuatoriana en cianuro.



Tabla 17. Memoria de cálculo para el proceso de oxidación

Descripción	Abrev.	Unidad	Valor	Ecuaciones
Tanque de reacción				
Volumen trasvasado	V_b	m^3	3	
Volumen tanque de reacción	V_{tr}	m^3	5	
Oxidación				
Volumen de agua sin oxidar	V_{sox}	$m^3/lote$	3	
Dosis H_2O_2 50%	D_{per}	m^3/l	0,97	
Volumen de H_2O_2 50%	V_{per}	L/lote	2,92	$V_{per} = D_{per} \times V_{sox}$
Volumen de agua oxidada	V_{aox}	$m^3/lote$	3,00292	
Velocidad de Agitación	V_{RPM}	rpm	175	
Tiempo de homogenización	t_{hom}	min	5	
Tiempo de reacción	t_{rea}	min	240	
Tiempo total de oxidación	t_{ox}	min	245	$t_{ox} = t_{hom} + t_{rea}$

Fuente: Los Autores

4.7. Análisis de precios unitarios

En este apartado se presenta el presupuesto detallado de los elementos necesarios para reducir la concentración de cianuro por debajo de la normativa ambiental, ecuatoriana aplicable.

Tabla 18. Presupuesto referencial Tanque de reacción

Descripción	Unidad	Cantidad	Precio Unitario	Precio Total
Tanque 5000 L (HDPE)	u	1	686.40	686.40
Agitador	u	1	255.00	255.00
Subtotal				941,40
IVA 12%				112,96
Total				1054,36

Fuente: Los Autores



Tabla 19. Presupuesto referencial para reactivo

Parámetro	Unidad	Valor
Costo Unitario H ₂ O ₂	\$/L	2.20
Dosis	L/lote	2.92
Costo total	\$/lote	6.42
Subtotal		6.42
IVA 12%		0.77
Total		7.19

Fuente: Los Autores



CAPÍTULO 5

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. CONCLUSIONES

La fuente principal de contaminación en la empresa metalúrgica corresponde al efluente de proceso de desorción en la cual se emplea alcohol, agua, cianuro de sodio e hidróxido de sodio formando 3 m³ de solución eluyente.

Las condiciones de trabajo establecidas en la degradación de cianuro libre se adaptaron a las necesidades de la investigación, es decir para la degradación del cianuro total. El estudio experimental permitió conocer los efectos de cada variable de entrada planteada sobre la variable de respuesta y establecer así los parámetros de ajuste apropiados para garantizar una degradación del contaminante (cianuro total), por debajo de 1mg/l, valor máximo que la normativa ambiental ecuatoriana vigente (TULSMA 2015) permite.

La cuantificación de cianuro libre inicial de la muestra se realizó en el laboratorio de saneamiento de Cuenca cuyo resultado fue de 38, 52 mg/l, mientras que la cuantificación de cianuro libre de las muestras tratadas se lo realizó in situ finalizado cada tratamiento, utilizando una solución de nitrato de plata. Los resultados se expresan en la tabla 13.

Para la determinación de cianuro total, antes y posterior al tratamiento, las muestras fueron enviadas a un laboratorio privado. Los resultados de concentración previo al tratamiento fueron de 97 mg/l y la concentración de la muestra posterior al tratamiento fue de 0,26 mg/l lo cual significa un 99,7 % de remoción.

Los resultados del análisis de varianza demuestran que la variable más influyente para la degradación de cianuro del agua residual en estudio es la relación peróxido de hidrógeno/cianuro, ya que a medida que aumenta la dosificación de peróxido la concentración de cianuro total disminuye considerablemente.

El tiempo de retención también es un parámetro importante en la disminución de cianuro, requiriéndose 4 horas para lograr el rendimiento adecuado, sin embargo, una propuesta con un tiempo mayor al planteado puede incrementar el costo del tratamiento, debido a que existiría un mayor consumo energético, al tener funcionando el agitador por mucho más tiempo.



En cuanto a la variable agitación se concluye que tiene una participación no muy significativa en la degradación de cianuro, razón por la cual se decidió trabajar con una agitación promedio de 175 rpm.

En las pruebas de jarras se observó la generación de sólidos en el transcurso del proceso oxidativo los cuales deben ser eliminados posteriormente por un proceso de sedimentación o decantación de los mismos. De igual manera se pudo detectar un calentamiento de la muestra durante el tratamiento, esto se debe a que la reacción de descomposición de peróxido para formar agua y oxígeno es exotérmico, Además presenta la formación de burbujas, homogenizando de cierta manera a la solución.

El resultado de caracterización de metales pesados demuestra una elevada contaminación del efluente, razón por la cual, el estudio para un tratamiento completo del mismo queda abierto, principalmente para arsénico.

5.2. RECOMENDACIONES

Se debe operar el tratamiento tomando las debidas medidas de seguridad para lo cual se deberá utilizar equipo de protección personal como mascarilla, gafas protectoras, guantes mandil, puesto que existe un peligro con los reactivos, como el peróxido de hidrógeno que produce quemaduras en contacto con la piel, o la mortalidad por la toxicidad del cianuro de sodio, debido a la formación de ácido cianhídrico, para lo cual será indispensable trabajar a pH superiores a 10 en la solución.

Aunque la adición de peróxido de hidrógeno según Román et al., 2011 no es viable realizarlo por goteo, en este caso de estudio se recomienda adicionarlo en dos partes, la mitad al inicio de la oxidación y la segunda mitad en el intermedio de la reacción.

Para mejorar el modelo aplicado se recomienda ampliar el estudio tanto en rangos de experimentación como en número de repeticiones.

Finalmente, el estudio para la tratabilidad completa del agua residual en estudio queda abierto, por lo que se recomienda ensayar técnicas para la eliminación de los metales pesados.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amat, A., Arques, A., Juanes, S., & Silvestre, M. (2008). Eliminación de efluentes industriales cianurados, 23–24.
- Arévalo, P. (2018). Determinación de la capacidad de degradación de cianuro proveniente de la industria minera del cantón Cuenca con *Trichoderma* spp.
- Asalde, R. (2010). Optimización de un proceso de recuperación de oro mediante carbón activado.
- Ascuña, V., Javier, Z., Bolaños, H., Mamani, P., Huamaní, R., & Huanca, P. (2018). Tratamiento de soluciones de cianuro y precipitación de metales cianicidas por reacción con peróxido de hidrógeno y soda cáustica, El método Perso, Obtención de lodos económicamente útiles, 35(5), 161–167.
- ATSDR. (2002). Peróxido de hidrógeno, 1–2.
- Botz, M. M. (2001). Overview of cyanide treatment methods, (1), 1–10.
- Campoverde, C. (2013). SOCIEDAD ECUATORIANA PARA LA DEFENSA DEL PATRIMONIO GEOLÓGICO Y MINERO. (SEDPGYM-ECUADOR). : Zonas Mineras del Ecuador. Retrieved July 16, 2019, from <http://sedpgym-ecuador.blogspot.com/2013/03/zonas-mineros-del-ecuador.html>
- Cárdenas, G., & Espinel, H. (2016). “Diseño evaluativo y balance del proceso de desorción de oro en carbón activado y su reactivación en la U.M. Antonio Raymondi.”
- Carranza, J., & Zambrano, F. (2014). Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en minera Yanacocha S.R.L.
- Castillon, F. (2015). Dosificación de cloro y peróxido de hidrógeno en el tratamiento de aguas cianuradas en minera Laytarume S.A., 1–200.
- Gaviria, G. (2016). Tratamiento de aguas residuales del proceso de lixiviación de oro con cianuro a través de oxidación electroquímica.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. (M.-H. Interamericana, Ed.) (Segunda ed).



- Hernández, L. (2010). Evaluación de la capacidad de un aislado bacteriano nativo de *Pseudomonas* sp. como potencial degradador de compuestos cianurados.
- Instituto internacional para el manejo del. (2012). Código internacional para el manejo del cianuro.
- Jumbo, P., & Nieto, D. (2014). Tratamiento químico y biológico de efluentes mineros cianurados a escala laboratorio, (10), 133–139.
- Lizarazo, P., & Villota, K. (2017). Desarrollo de una propuesta de un sistema para el tratamiento de aguas residuales provenientes del tratamiento térmico rerealizado por una empresa metalmecánica.
- Logsdon, M. J., Hagelstein, K., & Mudder, T. I. (2001). *El manejo del cianuro en la extracción de oro*.
- Martinez, L. J. (2018). ELEMENTOS DE IMPORTANCIA ECONOMICA E INDUSTRIAL. Retrieved July 16, 2019, from https://www.academia.edu/11592624/ELEMENTOS_DE_IMPORTANCIA_ECONOMICA_E_INDUSTRIAL
- Montgomery, D. (2001). *Design and analysis of experiments*.
- Moscoso, H. (2018). “Estudio del proceso de desorción para mejorar la recuperación del oro en la planta MACDESA.”
- Nava, F., Elorza, E., Uribe, A., & Pérez, R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración : revisión de los principales métodos *, 43(1), 20–27.
- NTE INEN 2169. (2013). NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2169 : 2013 Primera revisión.
- NTE INEN 2176. (2013). NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2176 : 2013 Primera revisión.
- Pérez, B. F. (2007). *INGENIERÍA METALÚRGICA TESIS DOCTORAL DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO*.
- Pezantes, J. (2014). *ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPURACIÓN DE AGUAS*



RESIDUALES INDUSTRIALES PROVENIENTES DE EMPRESAS MINERAS.

Román, F., Valeria, C., Durán, L., & Elizabeth, P. (2011). Reducción de la concentración de cianuro con tratamiento de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en las aguas residuales de la industria del galvanizado.

TULSMA. (2015). LIBRO IV DEL SISTEMA UNICO DEL MANEJO AMBIENTAL.

Vargas, J. (2016). Determinación de la mejor práctica industrial en el tratamiento de aguas cianurada y propuesta de optimización.



ANEXOS

Anexo 1. TULSMA 2015. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	100
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Ácidos o bases que puedan causar contaminación, sustancias explosivas o inflamables.		mg/l	Cero
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	5,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Carbonatos	CO ₃	mg/l	0,1
Caudal máximo		l/s	1.5 veces el caudal promedio horario del sistema de alcantarillado.
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	1,0
Cobalto total	Co	mg/l	0,5
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo (ECC)	mg/l	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cromo Hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O ₅ .	mg/l	250



Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O.	mg/l	500
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Fósforo Total	P	mg/l	15
Hierro total	Fe	mg/l	25,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20
Manganeso total	Mn	mg/l	10,0
Materia flotante	Visible		Ausencia
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	40
Plata	Ag	mg/l	0,5
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		5-9
Sólidos Sedimentables		ml/l	20
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	220
Sólidos totales		mg/l	1 600
Selenio	Se	mg/l	0,5
Sulfatos	SO ₄ ⁼	mg/l	400
Sulfuros	S	mg/l	1,0
Temperatura	°C		< 40
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	2,0
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1,0



Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1,0
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono	mg/l	1,0
Compuestos organoclorados (totales)	Concentración de organoclorados totales.	mg/l	0,05
Organofosforados y carbamatos (totales)	Concentración de organofosforados y carbamatos totales.	mg/l	0,1
Vanadio	V	mg/l	5,0
Zinc	Zn	mg/l	10



Anexo 2. Resultados de concentración inicial de cianuro libre

LABORATORIO DE SANEAMIENTO Panamericana Norte Km. 5 y 1/2. – Cuenca Telf : 4175557 - 4175568	INFORME DE RESULTADOS	Página 1 de 1
---	------------------------------	---------------

FECHA: 2019/01/21

INFORME N°:025/19

CLIENTE

NOMBRE: SRTA. CLARA DAMIAN VELEZ
DIRECCIÓN: Calle Cantón Buena Fe - Cuenca

MUESTRA

CODIGO: 025/01/19
DESCRIPCIÓN: Efluente de proceso
PROCEDENCIA: Made MP
FECHA DE RECEPCIÓN: 2019/01/18
ENTREGADAS POR: Srta. Clara Damian

RESULTADOS

PARAMETRO	METODO	FECHA REALIZACION	UNIDADES	EFLUENTE PROCESO 025/01/18
CIANURO LIBRE	SM 4500 CN D	2019/01/18	mg/l	38.52



SM: STANDARD METHODS, Edición 23

Atentamente,

Bioq. María José Chérrez
RESPONSABLE DEL LABORATORIO



Anexo 3. Resultados de concentración de cianuro total inicial

 <p>Servicio de Acreditación Ecuatoriano Acreditación N° SAE LEN 13-006 LABORATORIO DE ENSAYOS</p>	<p>ANALÍTICA AVANZADA - ASESORÍA Y LABORATORIOS ANAVANLAB CIA. LTDA.</p> <p>La Primavera I, Leonardo Da Vinci S6-236 y Alberto Durerero, Cumbayá. Contactos: 3550122 / 5143303 / servicioalcliente@aaalab.com.ec</p>	<p>Muestra AAALab No: 10879-1 Pág 1 de 1</p>
		

INFORME DE RESULTADOS No. 10879-1

1.- DATOS GENERALES

CLIENTE:	CLARA DAMIAN	TELÉFONO:	0988409885
DIRECCIÓN:	CUENCA	ATENCIÓN A:	CLARA DAMIAN

2. INFORMACION DE LA MUESTRA

INTEGRIDAD DE LA MUESTRA:	CUMPLE	LUGAR DE MUESTREO:	ENTRADA
TIPO DE MUESTRA:	AGUA RESIDUAL	FECHA DE MUESTREO:	09/07/2019
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA: (Dada por el cliente)	19 - 168 ENTRADA	RESPONSABLE DEL MUESTREO:	CLIENTE
FECHA DE RECEPCIÓN:	10/07/2019	PERÍODO DE REALIZACIÓN DE ANÁLISIS	15/07/2019

3. RESULTADOS:

AA	PARAMETRO	METODO ANALITICO	UNIDADES	RESULTADO	**INCERTIDUMBRE ± % U
1	Cianuros	AAA-PE-A004/ SM 4500 – CN E.	mg/L	97,0	9,2

NOTAS:

AA (Acreditaciones):	*Interpretaciones fuera del alcance de acreditación SAE	**Los valores de incertidumbre se expresan en porcentaje y se han estimado con K=2, nivel de confianza 95,45%
1: Ensayos que se encuentran dentro del alcance de acreditación SAE	N1: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite superior del método es inferior a la norma	
(*) Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación SAE	N2: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite de cuantificación del método es superior a la norma	
2: Ensayos subcontratados. En el apartado de observaciones se indica el laboratorio subcontratado. ANAVANLAB asume la responsabilidad por los análisis subcontratados.		
El presente informe solo afecta a las muestras identificadas en el apartado 2. Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.		

Si el cliente suministró la muestra, los resultados aplican a la muestra como se recibió.



<p>4. OBSERVACIONES</p> <p>Resultado fuera del rango acreditado: Cianuros <0,21mg/L.</p>	<p>INFORME APROBADO Y AUTORIZADO POR:</p>  <p>Ltda. Alejandra Hidalgo Gerente Técnica ANAVANLAB CIA. LTDA. Quito, 16 de julio del 2019</p>
--	--

MC0703-06

Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.



Anexo 4. Resultados de caracterización de cianuro total final

 Servicio de Acreditación Ecuatoriano Acreditación N° SAE LEN 13-006 LABORATORIO DE ENSAYOS	ANALÍTICA AVANZADA - ASESORÍA Y LABORATORIOS ANAVANLAB CIA. LTDA.	 ANAVANLAB	Muestra AAALab No: 11061-1 Pág 1 de 1
	La Primavera I, Leonardo Da Vinci S6-236 y Alberto Durerro, Cumbayá. Contactos: 3550122 / 5143303 / servicioalcliente@aaalab.com.ec		

INFORME DE RESULTADOS No. 11061-1

1.- DATOS GENERALES

CLIENTE:	CLARA DAMIAN	TELÉFONO:	0988409885
DIRECCIÓN:	CUENCA	ATENCIÓN A:	CLARA DAMIAN

2. INFORMACION DE LA MUESTRA	INTEGRIDAD DE LA MUESTRA:	CUMPLE	LUGAR DE MUESTREO:	PTAR
TIPO DE MUESTRA:	AGUA RESIDUAL		FECHA DE MUESTREO:	30/07/2019
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA: (Dada por el cliente)	19 - 208 SALIDA 1		RESPONSABLE DEL MUESTREO:	CLARA DAMIAN
FECHA DE RECEPCIÓN:	31/07/2019		PERÍODO DE REALIZACIÓN DE ANÁLISIS	08/08/2019

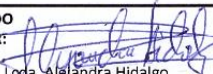
3. RESULTADOS:

AA	PARAMETRO	METODO ANALITICO	UNIDADES	RESULTADO	**INCERTIDUMBRE ± % U
1	Cianuros	AAA-PE-A004/ SM 4500 – CN E.	mg/L	0,260	9,2

NOTAS:

AA (Acreditaciones):	*Interpretaciones fuera del alcance de acreditación SAE	**Los valores de incertidumbre se expresan en porcentaje y se han estimado con K=2, nivel de confianza 95,45%
1: Ensayos que se encuentran dentro del alcance de acreditación SAE	N1: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite superior del método es inferior a la norma	
(*): Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación SAE	N2: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite de cuantificación del método es superior a la norma	
2: Ensayos subcontratados. En el apartado de observaciones se indica el laboratorio subcontratado. ANAVANLAB asume la responsabilidad por los análisis subcontratados.		
El presente informe solo afecta a las muestras identificadas en el apartado 2. Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.		

Si el cliente suministró la muestra, los resultados aplican a la muestra como se recibió.

4. OBSERVACIONES	INFORME APROBADO Y AUTORIZADO POR:
	 Lda. Alejandra Hidalgo Gerente Técnica ANAVANLAB CIA. LTDA. Quito, 12 de agosto del 2019

MC0703-06

Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.



Anexo 5. Resultados de caracterización de metales pesados

Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales
Universidad de Cuenca



UNIVERSIDAD DE CUENCA

RUC N° 0160001240001

LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE AGUA Y SUELO

Fecha: 12 de febrero de 2019

CAMPO DE ENSAYO: Análisis Químico en Muestras Líquidas

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	TÉCNICA Y METODO	
Muestras de agua	Metales, Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectrometría de Masas (ICP-MS), Método 200.8 EPA (United States Environmental Protection Agency).	
22 elementos	(ppm) (mg/l)	5 elementos (ppm) (mg/l)
As	228,705371	Au 63,8990
B	2,957098	Pd 0,6640
Ba	0,205139	Pt 0,2160
Cd	<0.00005	Ir 0,0010
Ce	0,008794	
Cr	0,220695	
Cu	2,207613	
Fe	90,505786	
Pb	0,031831	



Rb	0.068857
Sr	0.014376
Ag	0.578068
Al	0.177219
Ca	0.726203
Co	0.423812
Mg	0.016172
Mn	0.010117
Ni	34.628150
P	9.704645
S	5.670290
Se	6.976141
Zn	0.280067


At

Ing. Enma Mora Abril

Laboratorio de Análisis Químico de Agua y Suelo



Anexo 6. Resultados de caracterización de parámetros generales



LABORATORIO ANÁLISIS DE LA CALIDAD DE AGUA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE CUENCA

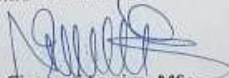
Resultados del Análisis Físico-Químico de Agua

Solicitado por: Clara Inés Damián Vélez y Luis Mario Auquilla Arévalo Código 31018
 Lugar de la toma de muestra: Planta de procesamiento de refinación oro
 Tipo de agua: Servida residual después de DESORCIÓN de oro
 Dirección:
 Teléfono:
 Fecha de la toma: 18/12/2018
 Fecha del análisis: 18/12/2018
 Análisis: Físico-Químico prueba 1

PARÁMETRO	VALOR HALLADO antes del filtro	UNIDADES	PROCEDIMIENTOS SEGUIDOS EN MS
1 pH	12,733	Unidades	MNE 2320-B
2 Conductividad	83,4	miliSm/cm	MNE 2510-B
3 Sólidos disueltos totales	78,7	g/l	MNE 2540-C
4 Sólidos suspendidos	0,002	mg/l	MNE 2540-D
5 Sólidos sedimentable	3	mm/l.h	MNE 2540-F
6 Cianuro	0	mg/l CN ⁻¹	MNE 4500-E
7 DQO	Pendiente		MNE 5220-C

Los parámetros han sido analizados en las siguientes condiciones del laboratorio: temperatura 18 °C a 2530 mmHg. Y una presión atmosférica de 530mmHg y siguiendo los proceso de. Estándar Métodos Normalizados.

UNIVERSIDAD DE CUENCA
 FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
 LABORATORIO DE ANÁLISIS DE AGUAS



Dr. Giovanni Larriva, MSc
 Analista Responsable

TÉRMINOS Y CONDICIONES: La responsabilidad del Laboratorio de Análisis de Aguas de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca se restringe a la presentación de los servicios analíticos, generación de planes de muestreo y o muestreo medio ambiental convenidos con el cliente. Los servicios analíticos y el muestreo son realizados teniendo en cuenta los criterios de calidad internacionalmente reconocidos—El Laboratorio de AA no se responsabiliza por la condiciones de preservación de las muestras tomadas por el Cliente—Una vez realizado los análisis de las muestras estas serán conservadas durante 15 días luego de los cuales serán desechadas y por ende no podrán ser reclamadas al igual que los contenedores- las muestras que sean clasificadas como peligrosas deberán ser retiradas ineludiblemente por el cliente o en su defecto el cliente deberá cubrir los costos para su disposición final. Los resultados informados por el LAA son válidos solo para las muestras analizadas. Los resultados enviados de manera electrónica por el L. A. C.A. tendrán el carácter de provisional y podrán estar sujetos a cambios basados en el procedimiento normal de aseguramiento y control de calidad del laboratorio. Se entenderá como certificado o informe de análisis válidamente emitido al documento en original, debidamente timbrado y firmado por el responsable del Laboratorio.