

Dyna
ISSN: 0012-7353
dyna@unalmed.edu.co
Universidad Nacional de Colombia
Colombia

GAVIRIA C., ANA C.; MEZA S., LUIS A.
Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas
Dyna, vol. 73, núm. 149, julio, 2006, pp. 31-34
Universidad Nacional de Colombia
Medellín, Colombia

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614904

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org
Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA DEGRADACION DEL CIANURO EN EFLUENTES LÍQUIDOS Y SÓLIDOS DEL MUNICIPIO DE SEGOVIA, ANTIOQUIA Y EN LA PLANTA DE BENEFICIO DE LA EMPRESA MINEROS NACIONALES, MUNICIPIO DE MARMATO, CALDAS

ANALYSIS OF ALTERNATIVES FOR THE DEGRADATION OF THE CYANIDE IN LIQUIDS AND SOLIDS EFLUENTES OF THE COUNTY OF SEGOVIA, ANTIOQUIA AND IN THE ORE DRESSING MILL OF THE MINEROS NACIONALES, COUNTY OF MARMATO, CALDAS

ANA C. GAVIRIA C.
Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Facultad de Minas, acgaviri@unal.edu.co

LUIS A. MEZA S.
Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Facultad de Minas, lameza@unal.edu.co

Recibido para revisar 14 de Mayo de 2005, aceptado 1 de Noviembre de 2005, versión final 7 de Mayo de 2006

RESUMEN: Existen diferentes formas de cianuro de acuerdo a su composición y estabilidad, cada una con diferente grado de toxicidad, de los cuales, la forma mas toxica es el cianuro libre. La medición de concentración del cianuro puede realizarse por medio de los métodos espetrofotométrico, potenciométrico, y volumétrico.

El cianuro libre en solución puede transformarse a formas menos toxicas mediante la degradación natural, precipitación, recuperación de cianuro, adsorción sobre carbón activado y oxidación siendo este último el más aplicado. Este artículo presenta la evaluación de pruebas de degradación por oxidación aplicadas a efluentes sólidos, líquidos y pulpas de diferentes plantas de tratamiento o beneficio de minerales auroargentíferos, ubicadas en el municipio de Segovia en Antioquia y en Marmato, en Caldas.

Las alternativas tecnológicas investigadas para la degradación por oxidación de cianuro en efluentes de cianuración sólidos y líquidos tomados en el municipio de Segovia, fueron: hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y la combinación de los reactivos antes mencionados.

Para el tratamiento con hipoclorito de sodio se requieren 12.5 kg NaOCl/kg CN^- en un tiempo de 40 minutos; mientras que para el proceso con peróxido de hidrógeno se necesitan 3.5 kg H_2O_2/kg CN^- para un tiempo de 2.5 h. Para la combinación de los métodos del hipoclorito de sodio con peróxido de hidrógeno se deben adicionar 2.5 kg H_2O_2/kg CN^- con 5 kg NaOCl/kg CN^- en un tiempo de 20 minutos.

Las muestras tomadas en el municipio de Marmato, corresponden básicamente a pulpas minerales que salen del proceso extractivo y que contiene elevadas concentraciones de cianuro, en estas muestras se aplicó la degradación por oxidación empleando peróxido de hidrogeno y el ácido de Caro (AC).

Las velocidades en la degradación indicaron una reducción del contenido de cianuro en más del 93% en tiempo de 4 h para el uso del peróxido y 5 minutos para el uso del ácido de Caro. Con relaciones entre el H_2O_2/CN^- de 2,5 y AC/CN^- de 2 y H_2SO_4/H_2O_2 en 2.

PALABRAS CLAVE: cianuro, peróxido de hidrogeno, hipoclorito, ácido de caro.

ABSTRACT: different cyanide forms exist according to their composition and stability, each one with different toxicity grade. the most toxicity is the free cyanide. the mensuration of concentration of the cyanide can be carried out by diferents methods.
The free cyanide in solution can transform to less toxic forms by means of the natural degradation, precipitation, cyanide recovery, adsorption has more than enough activated carbon and oxidation being this last one the most applied. This paper presents the evaluation of degradation tests for oxidation of cyanide applied to solids and liquids effluents, and pulps of different treatments in the mill, located in the county of Segovia at Antioquia and Marmato, at Caldas.
The technological alternatives researched for at the oxidation of cyanide in effluents of solids and liquids taken in Segovia, were: sodium hypochlorite, hydrogen peroxide and the combination of the reagents before mentioned.
For the treatment with sodium hypochlorite it is required 12.5 kg NaOCl/kg CN^- - for a time of 40 minutes; while for the process with hydrogen peroxide it is needed 3.5 kg H_2O_2/kg CN^- - for a time of 2.5 h. For the combination of the methods of the sodium hypochlorite with hydrogen peroxide is required 2.5 kg H_2O_2/kg CN, with 5 kg NaOCl/kg CN^- for a time of 20 minutes.
The samples taken in Marmato, correspond basically to pulp mineral that leave the extractive process and that it contains high cyanide concentrations. In these samples the degradation was applied by oxidation using hydrogen peroxide and the Caro´s acid (AC).
The speeds in the degradation indicated a reduction of the cyanide content in more than 93% in a time of 4 h for the use of the hydrogen peroxide and, 5 minutes for the use of the Caro´s acid, with relationships among the H_2O_2/CN^- of 2,5 and AC/CN^- of 2 and H_2SO_4/H_2O_2 of 2.

KEY WORDS: Cyanide, cyanidation, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, Caro´s Acid.

1. INTRODUCCIÓN

Ambientalmente las formas de cianuro libre (HCN y CN^-), no son generalmente detectables en efluentes mineros. La preocupación por la toxicidad de los efluentes radica en las formas complejas de cianuro y la posibilidad de romperse y generar cianuro libre en el nuevo sistema.
Históricamente las propiedades altamente tóxicas del NaCN han sido utilizadas en cámaras de gas, como HCN y en solución por las personas para suicidarse. La dosis letal de NaCN depende del peso corporal de la persona y su condición física; una persona de 75 kilos de peso, que consuma 2.5 litros de agua por día, la dosis letal seria de 30 ppm. Pero cantidades superiores a 200 ppm son mortales para cualquier persona. La Tabla 1, presenta Los valores máximos permisibles de NaCN en Colombia y los Estados Unidos:

Los diferentes distritos mineros auríferos colombianos se han caracterizado por la explotación, beneficio y comercialización de los metales preciosos de una manera imprevisiva. En el Nordeste Antioqueño Colombiano se encuentran localizadas unas 120 minas en proceso de legalización ambiental, unas 100 pequeñas plantas de beneficio de oro y unas 50 compras de oro, las cuales en su conjunto, llevan a una grave problemática ambiental debido al indiscriminado uso de cianuro y mercurio y a la quema de amalgamas con sopletes sobre platos cerámicos.

Tabla 1. Valores Límites Permisibles de NaCN
Table 1. Permissible Limits Values of NaCN

Condición	Valor Máximo Permisible Colombia (ppm)	U.S.A (ppm)
Agua para consumo humano y domestico	0.2	0.02
Preservación de flora y fauna	96CL50 = 0.05	0.05
Agua potable	0.1	0.01
Residuos Sólidos	1	0.01

La Corporación Autónoma Regional del Centro de Antioquia, CORANTIOQUIA, en convenio con el CIMEX – Universidad Nacional de Colombia realizó, durante los años 1999 y 2000, varios estudios con el objetivo de caracterizar los efluentes de cianuración y amalgamación así como,

analizar la respuesta a la aplicación de alternativas tecnológicas para minimizar los impactos provocados por los derrames de cianuro al medio ambiente. Las cantidades de cianuro cuantificadas resultaron estar muy por encima de los valores límites permisibles por las normas nacionales e internacionales. En este artículo técnico se presentan los resultados alcanzados en la degradación de cianuro cuando se aplicaron alternativas tecnológicas tales como: hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y la combinación de los dos reactivos antes mencionados.

Por otro lado, en el distrito minero de Marmato, departamento de Caldas, se ubica la empresa Mineros Nacionales, la cual explota el recurso natural de forma programada pero, ambientalmente el problema radica en el almacenamiento de cerca de 300 ton de sólidos que salen diariamente y la concentración de cianuro en las colas, el cual presenta niveles por encima de los permisibles. En este artículo se analizan dos alternativas para disminuir la concentración de cianuro en los efluentes de la empresa, estos son: Oxidación con peróxido de hidrogeno muy empleado en la industria; por que no genera productos secundarios dañinos para el medio ambiente, y oxidación con ácido peroximonosulfúrico (Ácido de Caro), que prácticamente es lo mismo que la oxidación con peroxido, pero acompañada con Ácido sulfúrico que acelera la oxidación. Estos procedimientos fueron analizados en detalle en el Trabajo Dirigido de Grado "ANALISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA DEGRADACION DEL CIANURO EN LA PLANTA DE BENEFICIO DE LA EMPRESA MINEROS NACIONALES", presentado por los Ingenieros Leonardo González Álvarez y Jorge Horacio Pulido Henao.

2. ASPECTOS GENERALES SOBRE LA QUIMICA DEL CIANURO

El termino cianuro sirve para referenciar a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace covalente triple.

$(C \equiv N)^-$ ión Cianuro

Los diferentes compuestos de cianuro se pueden clasificar en:

√ **Cianuro Libre**

Es el término utilizado para describir tanto al ión de cianuro $(CN)^-$ que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución.

√ **Compuestos Simples de Cianuro**

Los cianuros simples se definen como las sales del ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc.) los cuales se disuelven completamente en solución produciendo cationes alcalinotérreos libres y aniones cianuros

√ **Compuestos Complejos de Cianuro**

Cianuros de hierro, Ferrocianuros, en el cual el hierro reducido con la valencia + 2 y el Ferricianuros, en donde el hierro se encuentra oxidado con valencia + 3. El ferrocianuro es la forma usual en solución a potenciales redox ambientales pero, rápidamente se puede oxidar a ferricianuro.

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

√ **Cianuro Total: (TCN)**

Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa.

Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y los todos los cianuros complejos.

√ **Cianuro Disociable con Ácido Débil (Wad CN).**

Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4.5.

√ **Otros Compuestos Derivados del Cianuro:**

Tiocianato: la presencia de tiocianato, SCN^- en efluentes resulta de la reacción del cianuro con iones sulfuros desprendidos de los sulfuros metálicos durante la lixiviación.

Cianato y Amoniaco
La oxidación del cianuro se puede realizar con oxidantes tales como el cloro, ozono, oxigeno y peróxido de hidrogeno para convertirlo a cianato. A temperatura ambiente, el cianato y tiocianato reaccionan lentamente con el agua para formar amoniaco, ión formato, y/o carbonato.

2.1 Toma de muestras

Existen medidas y recomendaciones para preservar las muestras, en las que se desea determinar la concentración de cianuro, entre las más destacadas se tienen:

- √ Debe recolectarse un mínimo de 1 l de muestra en recipientes de plástico o vidrio.
- √ Las muestras deben preservarse por adición NaOH hasta que el pH de la muestra sea mayor o igual a 12 en el momento de la colecta.
- √ Las muestras deben refrigerarse a 4°C hasta el análisis.
- √ El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 14 días.
- √ También deben considerarse las interferencias que pueden causar el ácido sulfhídrico, sulfuros metálicos, etc.

2.2 Determinación del contenido de cianuro

Existen varias normas internacionales que son utilizadas para la determinación de cianuros; sin embargo, se resumen los siguientes métodos como los más usados:

√ **Destilación con NaOH:**

Un procedimiento común es la destilación para medir el cianuro total, que consiste en volatilizar todas las formas de cianuro para luego condensarlas con NaOH.

√ **Método Espectrofotométrico:**

Este método es usado para determinar la concentración de cianuros inorgánicos en aguas residuales, potables y naturales. El método detecta los cianuros tanto en forma de sales simples solubles como de radicales complejos.

√ **Método Potenciometrico:**

Los cianuros son determinados potenciómetricamente en el destilado alcalino del tratamiento preeliminar usando un electrodo selectivo de ión especifico para cianuros, en combinación con un electrodo de referencia y un potenciómetro que cuente con una escala expandida en milivoltios o un medidor especifico de iones.

√ **Metodo Volumétrico:**

El CN^- presente en la muestra se valora con nitrato de plata (AgNO3), en presencia de yoduro de potasio (KI) como indicador, para formar el complejo de cianuro soluble ($Ag(CN)2^-$) . En cuanto se halla acomplejado todo el CN^- y exista un pequeño exceso de plata (Ag+) añadido, este exceso es detectado por el indicador de yoduro de potasio (KI), sensible a la plata y ocasiona un viraje en la solución.

$$AgNO_3 + 2NaCN \rightarrow AgNa(CN)_2 + NaNO_3$$

2.3 Métodos para la degradación del cianuro.

El principal objetivo en una campaña de degradación de cianuro en efluentes industriales es disminuir la concentración de

cianuro libre a niveles asimilables para los seres vivos. Para ello, se han empleado varios métodos que en general se pueden clasificar en:

- √ Degradación natural
- √ Degradación por recuperación del cianuro
- √ Degradación por precipitación.
- √ Degradación por conversión a formas menos tóxicas.
- √ Degradación por oxidación

Para el manejo de los efluentes reportados en este artículo, se aplicaron técnicas asociadas a la degradación por oxidación; por lo que, se explicaran en detalle.

√ **Oxidación con Peróxido de Hidrogeno**

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

$$CN^- + H_2O_2 = CON^- + H_2O.$$

√ **Oxidación por Clorinación Alcalina**

La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones alcalinas (pH = 10.5-11.5). El cloro se suministra en forma liquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente a usarse en el proceso de oxidación. El cloro o el hipoclorito pueden también generarse in situ electrolíticamente.

√ **Oxidación con Ácido Peroximonosulfurico.**

El peróxido de ácido sulfúrico H_2SO_5 es conocido como **Àcido de Caro** pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparo en 1898.

El Ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el H_2SO_4 y el H_2O_2; de la cual, resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia cuyas propiedades físicas se presentan en la Tabla 2. Debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \Leftrightarrow H_2SO_5 + H_2O$$

Tabla 2. Propiedades Físicas del Ácido de Caro
Table 2. Caro´s acid physical properties

Ácido de Caro	Propiedades Físicas
Punto de fusión	-30.1 °C
Punto de congelamiento	-22.1 F
Punto de ebullición	< 281°C (537 F)
Estado físico	claro, incoloro, aceitoso
Olor	Fuerte
Solubilidad en agua	100%
pH	<1
Densidad	1.7 g/mL a 25°C

El Ácido de Caro degrada fácilmente los cianuros WAD y los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas en los procesos de extracción de la minería del oro debido a que estos disocian fácilmente a pH 9; este pH resulta porque la adición del Ácido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5 y 11.5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Muestras provenientes del nordeste antioqueño.

Las muestras se tomaron en Segovia y Remedios, en 11 pequeñas plantas de beneficio, también llamadas entables mineros, en los cuales el mineral aurífero se somete a una serie de etapas de procesamiento en una forma inadecuada con el fin de recuperar la mayor cantidad de oro y plata posible. Esas etapas son: trituración, molienda y amalgamación en tambores o cocos, concentración en batea de la amalgama y cianuración por precolación de las arenas procedentes de la amalgamación. Las muestras tomadas corresponden a los efluentes líquidos y sólidos del proceso de cianuración

La concentración de cianuro presente se determinó por el método volumétrico en las muestras líquidas, para las muestras sólidas, se realizó una lixiviación de la muestra con agua destilada hasta establecer un equilibrio de solubilidad. Una hora de agitación con agua destilada suele ser suficiente. El procedimiento se resume como: Se toman 50 g de arena y se depositan en un recipiente plástico con 500 ml de agua destilada, se somete a agitación durante 1 hora a 100 rpm, o bien, por percolación, reciclando la solución hasta que la concentración de cianuro permanezca constante. Al licor final se agrega NaOH para fijar el cianuro y se procede a determinarlo en el lixiviado mediante el método volumétrico. Los niveles de cianuro encontrados para los 11 entables mineros seleccionados se presentan en la Tabla 3.
Como se aprecia en la tabla, la muestra del entable 11, reporta el mayor contenido de cianuro en los efluentes líquidos, 5590 PPM (mg NaCN/l solución) y; por lo tanto, será la muestra con la que se probaran las siguientes alternativas.

Tabla 3. Concentración de Cianuro en Efluentes Líquidos y Sólidos.
Table 3. Cyanide concentration in liquids and solids efluentes.

Muestra (Entable) (#)	Cianuro en Líquido mg/l	Sólido g/ton
1	3969.61	170.0
2	2793.01	39.0
3	1764.27	128.0
4	1225.63	11.1
5	588.09	20.0
6	1323.20	8.9
7	1568.24	91.7
8	2940.25	219.0
9	2156.33	316.0
10	3136.48	67.5
11	5590.00	25.0

√ **Pruebas de Degradación de Cianuro en Efluentes Líquidos Empleando Peróxido de Hidrogeno**

Estas pruebas se realizaron con el fin de conocer la concentración más adecuadas de peróxido de hidrogeno que permita degradar cianuro a niveles permisibles, tiempos requeridos, condiciones de pH para posteriormente comparar con otras alternativas propuestas. La Tabla 4, presenta los resultados logrados.

Tabla 4. Resultados de Cianuro Obtenidos Usando Peróxido de Hidrógeno
Table 4. Cyanide results Using Hydrogen Peroxide

$\frac{kg\ de\ H_2O_2}{kg\ de\ CN^-}$	Tiempo (h)			pH	
	1	2½	4	Inicial	Final
0.5	4270	2960	2640	11.46	8.66
1	3200	1580	970	11.46	8.27
2.0	706	352	271	11.46	8.46
3.0	523	54.6	34.8	11.46	8.60
3.5	9.4	0.19	< 0.028	11.46	8.65

En la Tabla 4, se aprecia la variación de la concentración de cianuro con el tiempo para diferentes concentraciones de peróxido de hidrogeno adicionadas a la solución. Para concentraciones de peróxido de hidrogeno entre 0.5 y 3.0 Kg de H_2O_2/Kg de CN^-, no fueron alcanzados los límites de concentración permisibles (0.2 ppm), pero para 3.5 Kg de H_2O_2/Kg de CN^-, el cianuro es degradado hasta concentraciones menores de 0.028 ppm en 4 horas; concentración aun menores que el límite permisible. Se puede decir que con una relación de 3.5 Kg de H_2O_2/Kg de CN^- el cianuro es degradado hasta el límite permisible en 2.5 horas. Además se observó una disminución del pH de 11.46 a 8.65, de acuerdo con lo esperado en la teoría; este resultado presenta una ventaja del método, debido que a estas condiciones de pH algunos metales son precipitados En todas las pruebas realizadas se observó la formación de estos precipitados.

√ **Pruebas de Degradación de Cianuro en Efluentes Líquidos Utilizando Hipoclorito de Sodio**

Con el fin de conocer la concentración más adecuada de hipoclorito de sodio que permita degradar cianuro hasta los límites permisibles, los tiempos requeridos y condiciones de pH para; posteriormente, comparar con otras alternativas propuestas, se realizaron una serie de ensayos, los cuales se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de Cianuro Obtenidos Usando hipoclorito de Sodio
Table 5. Cyanide results using sodium hipochlorite.

Adición inicial peroxido $\frac{\text{Kg de } H_2O_2}{\text{Kg de } CN^-}$	Tiempo (h) 4	Adición de hipoclorito * $\frac{\text{Kg de NaOCl}}{\text{Kg de } CN^-}$	Tiempo (h) 5
0.5	2640	12.5	< 0.028
1	970	12.5	< 0.028
2	271	12.5	< 0.028
3	34.8	12.5	< 0.028

En la Tabla 5. se observa como varia la concentración de cianuro con el tiempo para diferentes concentraciones de hipoclorito de sodio adicionadas a la solución. Para concentraciones de hipoclorito de sodio entre 5 y 10 Kg de NaOCl/Kg de CN^-, no fueron alcanzados los límites de concentración permisibles (0.2 ppm), pero para 12.5 Kg de NaOCl/Kg de CN^-, el cianuro es degradado hasta concentraciones menores de 0.028 ppm en 60 minutos; concentración menor que el límite permisible. Se puede decir que con una relación de 12.5 Kg de NaOCl/Kg de CN^- el cianuro es degradado hasta el límite permisible en 40 minutos. Además, se observó una disminución del pH de 11.46 a 8.7, al igual que con el peróxido de hidrógeno, se favorece la formación de precipitados, atribuidos a la precipitación de los metales presentes en la solución.

√ **Pruebas de Degradación de Cianuro en Efluentes Líquidos Utilizando Peróxido de Hidrógeno/ Hipoclorito de Sodio**

Adición de reactivos al mismo tiempo

Estas pruebas se realizaron con el fin de estudiar el sinergismo entre estos reactivos, las combinaciones adecuadas, así como el tiempo necesario y condiciones del pH, para comparar estoa resultados con los alcanzados en los demás métodos propuestos, los niveles alcanzados se reportan en la Tabla 6..

Los resultados de la Tabla indican como disminuye la concentración de cianuro a medida que el peróxido y el hipoclorito se combinan en diferentes proporciones. Para combinaciones de 2.5:5 y 2.5:7.5, se obtiene degradación hasta los limites permisibles. La degradación total de cianuro ocurre en los primeros 30 minutos después de los cuales, la concentración de cianuro no presenta cambios significativos, este método permite degradar cianuro en el menor tiempo. Al igual que los métodos anteriores se presenta disminución de pH y se observó formación de precipitados metálicos.

Adición inicial de peróxido de hidrogeno, seguida de hipoclorito de sodio

Esta alternativa permite combinar las dos cinética estudiadas para cada reactivo individualmente, la segunda adición se hace a las cuatro horas tiempo en el cual el peróxido de hidrogeno se empieza a descomponer en H_2O y O_2 , después del cual no se presenta disminución significativa en la concentración de cianuro y se puede hacer la adición de hipoclorito para disminuir las concentraciones de cianuro hasta los limites permisibles. Estos resultados se reportan en la Tabla 7.

Tabla 6. Resultados de Cianuro obtenidos utilizando combinaciones de peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio.
Table 6. Cyanide results using combinations of hydrogen peroxide and sodium hipochlorite

Kg de H_2O_2 / Kg de CN^-	Kg de NaOCl / Kg de CN^-	Tiempo (h)	pH	
		½	Inicial	Final
0.5	5	1060	11.46	8.36
0.5	7.5	781	11.46	8.39
1	5	478	11.46	8.32
1	7.5	327	11.46	8.34
2	5	125	11.46	8.36
2	7.5	< 0,028	11.46	8.37
2.5	5	< 0.028	11.46	8.41
2.5	7.5	< 0.028	11.46	8.27

3.2 MUESTRAS PROVENIENTES DE LA PLANTA DE BENEFICIO DE LA EMPRESA MINEROS NACIONALES, MARMATO – CALDAS

Las muestras fueron tomadas en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales S.A., ubicada en la vereda “El Llano” del municipio de Marmato, Departamento de Caldas.

La planta actualmente, procesa 550 ton/día y genera una descarga cercana a 250 ton mineral que son vertidas a la quebrada Pantanos.

El principal problema ambiental de la empresa radica en el almacenamiento de 250 ton de sólidos que salen diariamente y la consecuente concentración de cianuro. El 80% de los sólidos vertidos a la quebrada tienen un tamaño de partícula menor a 52 micrones su composición mineralogía consta principalmente de de sulfuros tales como: Pirita, Esfalerita, Arsenopirita, Calcopirita, Galena, además de cuarzo y silicatos. El tamaño de partícula tan fino representa un problema técnico para la sedimentación, secado y un posterior almacenamiento.

Tabla 7. Resultados de Cianuro obtenidos utilizando inicialmente peróxido de hidrógeno y finalizando con hipoclorito de sodio.
Table 7. Cyanide results using hydrogen peroxide and sodium hipochlorite

Kg de NaOCl / Kg de CN^-	Tiempo (h)				pH	
	⅓	⅔	1	1⅓	Inicial	Final
5	2460	1250	977	950	11.46	8.73
7.5	932	900	856	820	11.46	8.65
10	178	134	124	120	11.46	8.71
12.5	16	0.095	< 0.028	-	11.46	8.70

La empresa viene construyendo una presa de almacenamiento para estos residuos sólidos, ubicada a 1053 m de la planta con una diferencia de cota de 181 m. El transporte de la pulpa se realizará por medio de una tubería de 3 pulgadas de diámetro y recorrerá los 1053 m de distancia, con dos cajas de alivio de presión en el trayecto.

En este artículo se presentan los niveles de cianuro reportados para el tratamiento de las pulpas efluentes de la planta, bajo la aplicación del método de degradación por oxidación, empleando: peróxido de hidrogeno por su aplicación en la industria; además, por que no genera productos secundarios dañinos para el medio ambiente y, oxidación con Ácido Peroximonosulfúrico o Ácido de Caro, que prácticamente es lo mismo que la oxidación con peroxido, pero acompañada con Ácido sulfúrico que acelera la oxidación.

En este último se hizo mayor énfasis por el interés de la empresa para aplicarlo.

Para la toma de muestras, se hizo necesario caracterizar los efluentes de la empresa, determinado caudal de pulpa, densidad de pulpa, gravedad específica de los sólidos, composición mineralógica, y claro, la concentración de cianuro

La concentración de cianuro en las colas finales fue medida en el laboratorio del centro de investigaciones ambientales (CIA) de la Universidad de Antioquia. Estas mediciones se realizaron bajo los requerimientos de la norma 4500-CN C, 4500-CN F de los Standar Methods que corresponde a procedimientos para medir cianuro total y cianuro libre por medio del electrodo de Ion selectivo o método potenciométrico, la Tabla 8, presenta las características de las colas finales corresponden a la unión de varias corrientes, de las cuales la que realmente se encuentra contaminada con cianuro, es la descarga del último espesador de la planta y la purgas de precipitación.

Tabla 8. Características Colas finales
Table 8. Final tails characteristic

Característica	Valor
Pulpa (ton)	141,9
Líquido (ton)	52,5
Sólido (ton)	89,3
Densidad de pulpa (g/l)	1850
Sólidos (%)	63.0
G. E. Sólidos	3700
Caudal de la pulpa (l/s)	1,23 l
$[CN^-]$ (ppm)	650 - 800

Por lo tanto, para las pruebas de degradación solo se trabajó con la descargada del espesador, dado que, se identificó como el punto donde está más concentrado el cianuro y además, porque se consideró como mas critico para la degradación, que el material a tratar, sea una pulpa y no únicamente una corriente líquida.

Teniendo en cuenta esto, se analizó la muestra y la Tabla 9, presenta las características de la muestra problema.

Tabla 9. Características de la Muestra del Espesador

Table 9. Characteristic of the sample of the thickener

Caracteristica	Valor
Pulpa (ton)	2372
Líquido (ton)	2124.7
Sólido (ton)	247,4
Densidad de pulpa (g/l)	1075
Sólidos (%)	10.4
G. E. Sólidos	2994
Caudal de la pulpa (l/s)	26
$[CN^-]$ (ppm)	9,25
[Cianuro Total] (ppm)	62,8

√ **Degradación con Peroxido de Hidrogeno.**

Las pruebas de degradación con peroxido de hidrogeno se realizaron a nivel de laboratorio en el Instituto de minerales (CIMEX) de la Universidad Nacional de Colombia. El objetivo fue encontrar la mejor proporción de H2O2 a CN-, para reducir este último a niveles permisibles y conocer así los tiempos requeridos para la reacción. Como también las condiciones de pH y las cantidades requeridas para poder entonces comparar con la otra alternativa propuesta.

El desarrollo experimental incluyó 6 pruebas con diferentes proporciones de H_2O_2 / CN^-. En cada una de estas pruebas, fueron tomadas muestras de 1 litro para adicionarles la cantidad de H_2O_2 correspondiente, de acuerdo a las proporciones estipuladas. Las muestras reaccionaron durante 4 horas, con una agitación periódica para simular el movimiento de la pulpa, y se controló el nivel de cianuro con el método volumétrico aplicado cada hora. Al final de las 4 horas a cada muestra se le determinó además, el pH

final. Los resultados alcanzados se reportan en la Tabla 10 y la Figura 1.

Tabla 10. Resultados Obtenidos con Peróxido de Hidrogeno
Table 10. Results using hydrogen peroxide

H_2O_2/CN^-	Tiempo (h)				pH	
	1	2	3	4	Inicial	Final
1	530	452	360	308	10.5	8.56
1.5	400	250	217	191	10.5	8.60
2.0	217	191	178	165	10.5	8.42
2.5	178	105	60	50	10.5	8.59
3.0	150	100	75	50	10.5	8.79
3.5	120	90	65	30	10.5	8.50

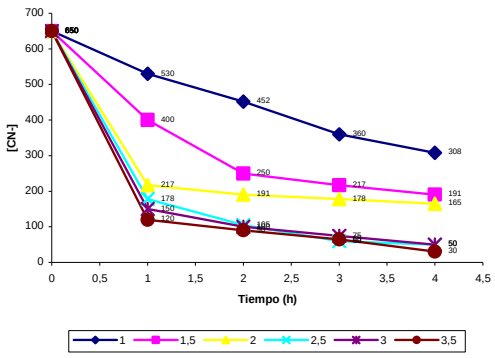


Figura 1. Degradación de CN^- Empleando Peróxido de Hidrogeno
Figure 1. Degradation of the CN^- using hydrogen peroxide

En las pruebas realizadas se pudo observar que el comportamiento de las curvas de las proporciones 2.5, 3.0 y 3.5 es muy similar. Esto indica que si se utiliza una proporción mayor a 2,5 la degradación de cianuro no disminuye sustancialmente, por lo que, este valor podría ser considerada como económicamente recomendable

La aplicación de este método de tratamiento implica la construcción de agitadores cuya capacidad de almacenamiento dependen del tiempo de residencia, en nuestro caso de 4 horas y que se adapta a las recomendaciones de bibliografías revisadas.

√ **Degradación con Ácido de Caro**

El estudio de esta alternativa, se realizó con pruebas en el laboratorio del Instituto de Minerales (CIMEX) de la Universidad Nacional, y en la planta de beneficio de Mineros Nacionales. Inicialmente, se revisó en el laboratorio la metodología para aplicar el ácido de Caro y con esta experiencia se ejecutaron las pruebas en planta

El objetivo principal de estas pruebas fue revisar la preparación del ácido de Caro y encontrar la mejor proporción para aplicarlo en las muestras de la empresa. Con tal propósito se estudiaron diferentes relaciones de H_2SO_4/H_2O_2, para la preparación del Ácido de Caro (AC) y diferentes relaciones de AC/CN^-, para la degradación.

La Figura 2, representa los resultados alcanzados para diferentes niveles de las relaciones de AC y cianuro. En está gráfica, se aprecia como con 5 minutos se alcanza una degradación del cianuro del orden del 93%; sin embargo, este tiempo podría ser mucho menor, dado que al cabo de este tiempo se hace necesario un cambio en el procedimiento o metodología para la determinación del cianuro y desafortunadamente, no fue posible contar con el electrodo de Ión selectivo en el laboratorio de la planta, en Marmato.

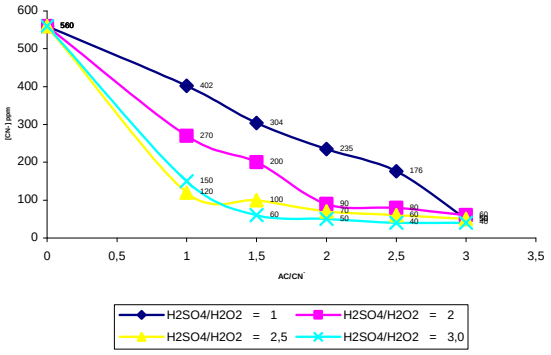


Figura 2. Degradación de CN^- con el Ácido de Caro

Figure 2. Degradation of CN^- using Caro´s acid.

√ **Montaje para la prueba en la planta de beneficio.**

Definir un montaje para la aplicación del ácido de Caro, requiere especial atención sobre parámetros tales como: la forma del reactor, el punto de inyección del AC, el volumen de los tanques, el control del caudal para los reactivos y el tiempo de residencia entre otros. Para acercarse a la solución de este problema se efectúo una prueba en la planta con dos propósitos:

√ Experimentar la aplicación del ácido de Caro en la pulpa del espesador.

√ Verificar que al realizar un tratamiento en este punto, baje la concentración de cianuro libre en las colas finales

El montaje para aplicar el ácido de Caro, debía atender a varias recomendaciones:

√ La reacción del ácido sulfúrico con el peroxido de hidrogeno es muy exotérmica, y el reactor debía soportar un incremento de la temperatura.

√ Inmediatamente se forme el ácido de Caro debe verterse a la pulpa ya que el ácido de Caro no persistente con el tiempo.

√ Debe controlarse el caudal de los reactivos para mantener constante la proporción de la mezcla.

Teniendo en cuenta estos parámetros, se plantearon varias ideas con el fin de mezclar los reactivos, formar el AC e inyectarlo, al final se definió un montaje simple que se presenta en la Figura 3.



Figura 3. Montaje para la adición del Ácido de Caro
Figure 3. Assembly for the addition of Caro´s acid

3.2.1 ASPECTOS COMPARATIVOS ENTRE EL PERÓXIDO Y EL ÁCIDO DE CARO

La comparación de alternativas se enfocó principalmente en el consumo y el valor de los reactivos usados. Con los resultados obtenidos en las pruebas, se puede predecir que los costos de reactivos para el ácido de Caro son mayores a los costos de reactivos del peroxido. Pero la cinética de la reacción es mucho mayor en el ácido de Caro.

El tiempo de residencia requerido en la degradación con peroxido es de aproximadamente 4 horas mientras que en el ácido es de 5 minutos. Esto implica que en el peróxido se requiera del diseño de tanques de almacenamiento con capacidades acordes al volumen de pulpa efluente, además del consumo de energía para agitar la pulpa. En cambio en el método con ácido de Caro no se requiere nada de esto, puesto que su aplicación puede hacerse sobre la misma línea de descarga.

4. CONCLUSIONES.

En lo que se refiere a la degradación y control de cianuro en las muestras provenientes del municipio de Segovia, se puede extraer las siguientes conclusiones:

- √ Los efluentes sólidos y líquidos producto del beneficio de minerales en los entables mineros de los municipios de Segovia y Remedios presentan concentraciones de cianuro muy altas comparadas con los límites permisibles para cianuro. Estos resultados permitieron concluir sobre la situación actual de las aguas y suelos en la región y la importancia de la implementación de metodologías de degradación de cianuro.
- √ Para el tratamiento de cianuro en los efluentes sólidos, lavar las arenas y posteriormente tratar la solución de lavado de igual forma que los efluentes líquidos, permite evitar consumos excesivos de reactivos y diagnosticar apropiadamente el contenido de cianuro.
- √ El cianuro residual presente en los efluentes sólidos y líquidos producto del proceso de cianuración en las plantas o entables de beneficio de oro, puede ser degradado hasta los limites permisibles, utilizando cualquiera de los tres métodos propuestos siempre y cuando se tengan las condiciones adecuadas para cada método, para el tratamiento con hipoclorito de sodio se necesitan 12.5 kg de NaOCl / kg de CN^-, y la degradación se realiza en 40 minutos. El tratamiento con peróxido de hidrogeno requiere 3.5 kg H_2O_2 / kg de CN^-, en un tiempo de 2.5 horas. Para la combinación utilizando los dos reactivos al mismo tiempo implica combinar 2.5 kg H_2O_2 / kg de CN^- con 5 kg de NaOCl / kg de CN^-, y la degradación se alcanza en un tiempo de 20 minutos. La otra posibilidad es iniciar la degradación con 3 kg. H_2O_2 / kg de CN^- y finalizar con 12.5 kg de NaOCl / kg de CN^- presente en la solución, después de la degradación inicial con peróxido, pero esta alternativa toma un tiempo de 5 horas. Con el fin de evitar la hidrólisis del cianuro y la consecuente formación del ácido cianhídrico, el pH para iniciar la degradación debe ser mayor de 10.5.
- √ Desde el punto de vista económico las alternativas más viables serían: la combinación de H_2O_2 y NaOCl y; el peróxido de hidrógeno. Se descarta la posibilidad de utilización de hipoclorito de sodio por su alto costo.
- √ Desde el punto de vista ambiental el peróxido de hidrogeno es la alternativa más viable, ya que tiene la ventaja que todas las formas de cianuro incluyendo los hexacianoferratos pueden ser degradados y el exceso de peróxido que quede en la solución se descompone en agua y oxigeno a diferencia del hipoclorito de sodio, en el cual puede presentarse cloro libre residual y cloroaminas que deben removerse ya que son compuestos tóxicos para la vida acuática.

En el estudio de degradación por oxidación aplicado a las muestras de Marmato, se presentan las siguientes conclusiones:

- √ La eficiencia del ácido de Caro en la destrucción de cianuro depende en gran parte de la misma formación del ácido de Caro, puesto que se hace necesario disponer de un reactor estático para mezclar el ácido sulfúrico con el peróxido y un control apropiado de los gases que se formen.
- √ El ácido de caro representa una alternativa actualmente novedosa para la degradación de cianuro, se alcanza reducciones muy altas de concentración de cianuro libre en muy poco tiempo. La aplicación de este método en las colas cianuradas de la planta de beneficio de Mineros Nacionales, representa una alternativa atractiva no solo por su alta cinética o velocidad de reacción sino también por los bajos costos de los reactivos involucrados.
- √ Debido a que el ácido de caro no es estable, debe ser aplicado inmediatamente en las pulpas. En las cantidades requeridas de acuerdo con el volumen de pulpa a tratar.

√ Desde el punto de vista económico, el tratamiento con peroxido de hidrogeno, puede ser ventajoso en lo que se refiere a costos de reactivos; sin embargo, se requiere de una inversión inicial para la construcción de tanques de tratamiento y gastos energéticos.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] SMIT A., AND MUDDER, T. "The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes" Mining Books Limited, London, 1991, pp 1-20.

[2] LOROSCH, J., VICKELL, G. Y NORCROSS, R. "Peroxide Assited Gold Leaching" Degussa Corp., Engineering and Mining Journal, June 1991, pp. 36-37.

[3] KNORRE, H. Y GRIFFITHS, A. "Cyanide Detoxification with Hydrogen Peroxide Using The Degussa Process" Degussa Ag. Werk Wolfgang, Dept. FC-ATA, Germany. 1983.

[4] GRIFFITHS, A.M Detoxification of Total Cyanide With Hydrogen Peroxide, Randol Gold Forum 88, 1988, pp 89-90.

[5] LOGSDON, Mark J.; HAGELSTEIN, Karen y MUDDER, Terry. The Management of Cyanide in Gold Extraction. The International Council on Metals and the Environment. Ontario : s.n., 2001. p. 1-36.

[6] INSTITUTO TECNOLOGICO GEOMINERO DE ESPAÑA. Minería Química. Madrid : ITGE, 1991. p. 171-181.

[7] MONTOYA OCHOA, Carlos Arturo. Estudio de la contaminación por cianuro (NaCN) en las plantas de tratamiento de minerales auríferos en el municipio de Segovia y biorremedacion de arenas contaminadas. Medellín, 2001. 201 páginas. Tesis (Magíster en ingeniería ambiental). Universidad de Antioquia. Facultad de ingeniería. Ingeniería Ambiental.

[8] ASTM, 1985. Annual Book of Standards [Libro Anual de Normas]. Sección D2036-98 Standard Test Methods for Cyanide in Water

[9] VIDAL, A y VICENT, M. Oxidación solar fotocatalitica: aplicación al tratamiento de efluentes cianurados. En : Ingeniería Química (España). V 33 N 375 (Enero,2001); p. 161-165.

[10] L.YURRAMENDI, et al. Eliminación de cianuros presentes en efluentes industriales: análisis y comparación de los diferentes procesos de tratamiento. Tratamientos electroquímicos. En : Ingeniería Química. N 306 (Octubre, 1994); p.129-134.

[11] GONZALEZ, L., PULIDO, J. Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales, Marmato, Caldas, T.D.G., Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. 2004

[12] Caro′s Acid technical Brochure, PDF, Philadelphia. FMC corporation. 2004-04-10. Avalaible from internet <http://www.fmcchemicals.com>

[13] Caro′s Acid detoxification of cyanide in a gold mine tailings pond a plant demonstration. PDF, Philadelphia. FMC corporation. 2004-04-10. Avalaible from internet <http://www.fmcchemicals.com.>

[14] Hydrogen peroxide and Caro′s Acid Powerful Oxidants for Cyanide Destruction , PDF, Philadelphia. FMC corporation. 2004-04-10. Avalaible from internet <http://www.fmcchemicals.com

[15] United States Patent and Trademark Office. Method for producing caro's acid. html. Philadelphia. FMC corporation, U.S.Pat No 5,470,564. <http://www.uspto.gov/patft/index.html.>

[16] United States Patent and Trademark Office.. Peroxoacid manufacture html. London**.** Interox Chemicals Limited, U.S.Pat No 5,304,360. <http://www.uspto.gov/patft/index.html.>

[17] United States Patent and Trademark Office. Treatment of cyanides in effluents with Caro's acid. .html. Philadelphia. FMC corporation, U.S.Pat No. 5,397,482 <http://www.uspto.gov/patft/index.html.>

[18] United States Patent and Trademark Office. Method for treating tailing slurries with Caro's acid. .html. Philadelphia. FMC corporation, U.S.Pat No. 6,090,297 <http://www.uspto.gov/patft/index.html.>

[19] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS. Normas Colombianas para determinación de cianuros en agua potable. Primera edición. Santa fe de Bogotá. D.C. : ICONTEC. 1978. 5 p. NTC 1312